



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ



**С Днем
Металлурга!**

7

ИЮЛЬ 2020



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

БОРОВИЧСКИЙ КОМБИНАТ ОГНЕУПОРОВ

АО «БКО» осуществляет деятельность по двум направлениям:

**ПРОИЗВОДСТВО И ПОСТАВКА
ФОРМОВАННОЙ И НЕФОРМОВАННОЙ
ОГНЕУПОРНОЙ ПРОДУКЦИИ.**

Ассортимент продукции насчитывает более

**43 НАИМЕНОВАНИЙ и свыше
3500 ТИПОРАЗМЕРОВ ИЗДЕЛИЙ**

Среди клиентов АО «БКО»

КРУПНЕЙШИЕ ПРЕДПРИЯТИЯ

черной и цветной металлургии,
химической и нефтехимической,
стекольной промышленности,
цементной промышленности,
машиностроения.

AOVKO.RU

Время определяет качество



РЕКЛАМА

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 29.07.20. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,25.
Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Сакулин А. В., Гершкович С. И., Иксанов Ф. Р., Витовский А. В., Мусевич В. А., Вихрова Н. В., Калугина М. Я., Прокофьев Б. Н., Мурзин Ю. А. Опыт использования материалов АО БКО при строительстве высокотемпературных воздухонагревателей конструкции Калугина (ВНК).....3

Перепелицын В. А., Земляной К. Г., Миронов К. В., Форшев А. А., Николаев Ф. П., Сушников Д. В. Минералогия и микроструктура разновидностей гарнисажа в доменной печи № 6 АО ЕВРАЗ НТМК.....11

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Тимофеева А. С., Шишкин В. Д., Морозова Н. А. Подбор огнеупорного бетона для стаканов-дозаторов промежуточного ковша МНЛЗ.....21

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Обзорная статья

Пивинский Ю. Е., Дякин П. В. Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 5. БЦОБ на глиноземистых гидравлических вяжущих.....25

Аттия Мохамед А. А., Эвайс Эмад Мохамед М. Изготовление деталей двигателей автомобилей из Si_3N_4 -керамики с добавкой $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ методом горячего прессования.....36

Иванов Д. А. Изучение физико-механических свойств и структуры слоистого кермета $\text{Al-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_4\text{C}_3$45

Кравченко И. Н., Карцев С. В., Кузнецов Ю. А. Применение горячих углеводородов для плазменной установки при нанесении износостойких покрытий.....51

Долговечность керамических материалов возрастом более 100 лет

Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З. Исследование фазового состава и структуры пористости керамического материала возрастом более четырехсот лет (Испания).....57

Соков В. Н., Кулибаев А. А. Интенсификация пенотехнологии энергией электрогидротеплосилового поля. Часть 2. Закономерности оптимизации структуры пенолегковесного материала под воздействием ЭГТСП.....63

Кузин В. В., Григорьев С. Н., Волосова М. А. Компьютерная инженерия поверхностного слоя шлифованной $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ -керамики. Силовой анализ.....67

Abstracts.....77

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Sakulin A. V., Gershkovich S. I., Iksanov F. R., Vitovsky A. V., Musevich V. A., Vikhrova N. V., Kalugina M. Ya., Prokof'ev B. N., Murzin Yu. A. Experience of using JSC BKO materials in the construction of hot blast stove of the Kalugin design (VNK).....3

Perepelitsyn V. A., Zemlyanoy K. G., Mironov K. V., Forshev A. A., Nikolaev F. P., Sushnikov D. V. Mineralogy and microstructure of skull varieties in blast furnace № 6 JSC EVRAZ NTMK.....11

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Timofeeva A. S., Shishkin V. D., Morozova N. A. Selection of refractory concrete for batching nozzles of an intermediate ladle of continuous casting machine.....21

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Review article

Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V. Cement free castable. Part 5. CFC on alumina hydraulic binder.....28

Attia Mohamed A. A., Ewais Emad Mohamed M. Hot pressed Si_3N_4 ceramics using $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ as sintering additive for vehicles engine parts.....36

Ivanov D. A. Investigation of physical-mechanical properties and structure of layered cermet $\text{Al-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_4\text{C}_3$45

Kravchenko I. N., Kartsev S. V., Kuznetsov Yu. A. Application of hot hydrocarbons for a plasma installation in the application of wear-resistant coatings.....51

Durability of ceramic materials over 100 years old

Abdrakhimova E. S., Abdrakhimov V. Z. Study of the phase composition and porosity structure of a ceramic material that is more than four hundred years old (Spain).....57

Sokov V. N., Kulibaev A. A. Intensification of foam technology by the energy of the electrohydrothermalpower field. Part 2. Regularities of optimization of the structure of lightweight foam material under the influence of EHTPF.....63

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Volosova M. A. Computational engineering of surface layer ground $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ ceramic. Force analysis.....67

Abstracts.....77



К. Т. Н. А. В. Сакулин¹, К. Т. Н. С. И. Гершкович¹, К. Т. Н. Ф. Р. Иксанов¹,
А. В. Витовский¹, К. Т. Н. В. А. Мусевич¹ (✉), Н. В. Вихрова¹,
М. Я. Калугина², Б. Н. Прокофьев², Ю. А. Мурзин²

¹ АО «Боровичский комбинат огнеупоров»,
г. Боровичи Новгородской обл., Россия

² АО «КАЛУГИН», Екатеринбург, Россия

УДК 666.76:[669.162.21:69.057.4

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ АО БКО ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОЗДУХОНАГРЕВАТЕЛЕЙ КОНСТРУКЦИИ КАЛУГИНА (ВНК)

Представлены результаты применения продукции, разработанной Боровичским комбинатом огнеупоров (АО БКО), для доменных воздухонагревателей конструкции Калугина (ВНК, АО «КАЛУГИН»). Обозначены основные тенденции совершенствования технологий, применяемых при реконструкции и строительстве воздухонагревателей, радикально улучшающих их технико-экономические показатели и повышающих эффективность работы тепловых агрегатов.

Ключевые слова: АО БКО, АО «КАЛУГИН», ПАО «Северсталь», АО ЕВРАЗ НТМК, воздухонагреватели, доменная печь, проект, реконструкция, огнеупорные материалы, производство, приемка, инспекция, комплексная поставка, футеровка, монтаж, стойкость, ресурс эксплуатации.

В настоящий момент Боровичский комбинат огнеупоров (АО БКО) является крупнейшим в России производителем огнеупорных материалов, которые применяются при строительстве и реконструкции различных доменных агрегатов и систем. В табл. 1 приведены характеристики

выпускаемых стеновых и насадочных изделий разных форматов и типоразмеров.

Следует отметить, что потребителями этих огнеупоров являются крупнейшие металлургические предприятия России и ближнего зарубежья: ПАО «Северсталь», АО ЕВРАЗ ЗСМК,

Таблица 1. Физико-химические свойства традиционных алюмосиликатных изделий для воздухонагревателей доменных печей

Показатели	ГОСТ 20901–2016			Факт*		
	ШВ-37	ШВ-42	ШВ-72	ШВ-37	ШВ-42	ШВ-72
Массовая доля, %:						
Al ₂ O ₃ , не менее	37	42	72	39,2	48,5	74,5
Fe ₂ O ₃ , не более	–	1,7	1,2	–	1,50	0,93
Огнеупорность, °С, не ниже	1730	1750	–	1730	1750	–
Остаточные изменения размеров, %, не более, при температуре, °С:						
1350	–0,2	–	–	0,0	–	–
1450	–	–0,4	–	–	0,2	–
1600	–	–	–0,8	–	–	0,3
Температура начала размягчения, °С, не ниже	1330	1500	1550	1367	1510	1579
Открытая пористость, %, не более	23–25	14–20	21–24	18,4–22,3	16,9–18,2	19,8–21,9
Предел прочности при сжатии, Н/мм ² , не менее	20	30–40	30–50	38	52–63	72–81

* Средние фактические данные по результатам многочисленных выборок.



В. А. Мусевич

E-mail: vmusevich@aobko.ru

АО ЕВРАЗ НТМК, ПАО НЛМК, ПАО ММК, ПАО ЧМК, АО «Арселор Миттал Темиртау» и многие другие. За последние 5 лет работы АО БКО реализовало более 20 проектов по комплексной поставке огнеупорных материалов для футеровки воздухонагревателей. Более того, после каждого реализованного проекта заказчики продукции

направляют в адрес АО БКО положительные отзывы и референции.

Один из основных факторов интенсификации доменного процесса — повышение температуры нагрева доменного дутья, которое может быть достигнуто за счет повышения температуры купола и продуктов горения, внедрения в воздухонагреватель эффективной насадки с увеличенной поверхностью нагрева, совершенствования разных систем воздухонагревателей. В этой связи заказчики предъявляют повышенные требования к теплофизическим свойствам и другим характеристикам огнеупоров, обеспечивающим увеличение стойкости рабочего слоя футеровки и продлевающим ресурс эксплуатации тепловых агрегатов на срок не менее 30 лет.

Компания АО «КАЛУГИН» является мировым лидером по разработке бесшахтных доменных воздухонагревателей Калугина (ВНК) и

разных систем утилизации тепла. В настоящее время более 30 % российского чугуна производится с применением доменного оборудования, созданного компанией; в мировом масштабе этот показатель составляет 10 %. Отличительной особенностью бесшахтных ВНК является наличие форкамеры (камеры горения с горелкой) на верхней части купола (рис. 1, а). Газ сжигается в горелочном устройстве форкамерного типа со струйно-вихревой подачей газа и воздуха, расположенном сверху купола по оси воздухонагревателя. Кольцевые коллекторы газа и воздуха размещаются внутри кладки форкамеры, а сама кладка форкамеры ВНК имеет независимую опору на кожух. Закрутка струй газа и воздуха в форкамере (рис. 1, б) обеспечивает весьма интенсивное и равномерное сжигание газа, которое заканчивается в средней части купола, до входа в насадку. Пример расчета форкамерной горелки

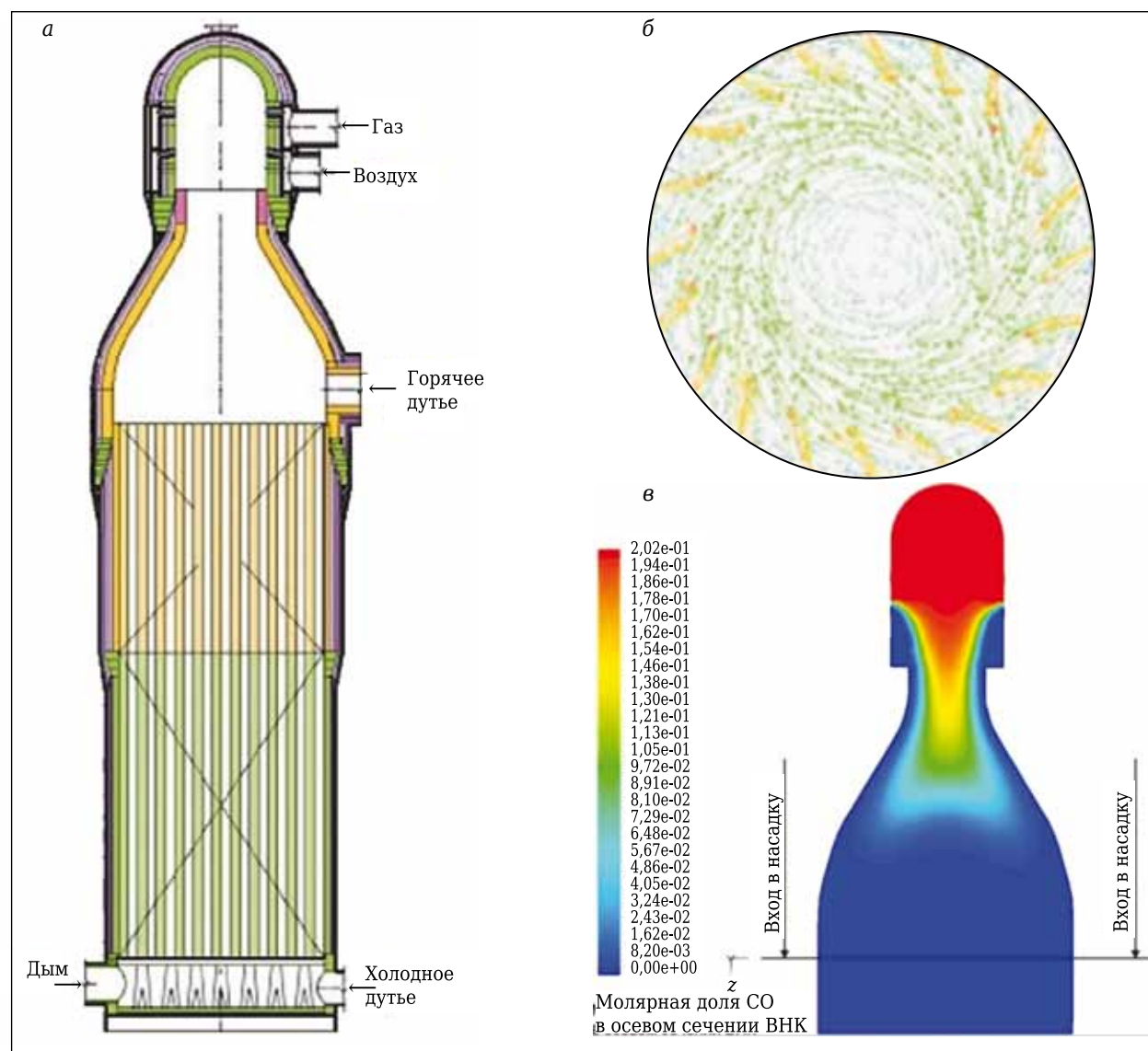


Рис. 1. Принципиальная схема воздухонагревателя конструкции Калугина (а); закрученный поток газов в форкамере (б); тепловой расчет положения зоны горения газа в ВНК (в)

показан на рис. 1, в. Видно, что горение газа начинается в форкамере и заканчивается в верхней части купола, так что при входе в насадку имеется практически полное сгорание газа с содержанием оксида углерода до 50 ppm. Таким образом, форкамерная горелка за счет струйной подачи газа и воздуха а также закрутки потоков обеспечивает весьма интенсивное их смешение и быстрое сгорание газа, превосходя по своим параметрам альтернативные керамические горелки.

Тесное сотрудничество АО БКО и АО «КАЛУГИН» началось в 2008 г., когда по запросу проектировщика было освоено производство необходимых для футеровки ВНК огнеупорных изделий заявленного дизайна с заданными физико-химическими характеристиками. В ходе масштабной работы при поддержке Центра совершенствования технологий и производства (ЦСТП) в АО БКО были разработаны и внедрены в серийное производство следующие огнеупорные изделия для футеровки ВНК [1]:

- муллитокорундовые марки DRL-150 для кладки воздухопроводов горячего дутья (табл. 2, рис. 2, а);

- муллитокремнеземистые марки HRK для кладки форкамер (табл. 3, рис. 2, б)

- насадочные марок ШВ-37 и ШВ-42, включая 37- и 65-канальные насадки.

При повышении температуры дутья воздухопроводы испытывают повышенную тепловую нагрузку. Учитывая, что их футеровка выполнена кольцевой кладкой клиновыми огнеупорами, при повышенной температуре на воздухопроводы дополнительно воздействуют сжимающие нагрузки за счет теплового расширения. Поэтому изделия, кроме высокой прочности при комнатной температуре, должны иметь очень низкую скорость ползучести при сжатии (крип). Этот параметр определяется малым количеством стеклофазы в изделиях, обладающей высокой вяз-

костью, и формированием плотной структуры за счет реакций, протекающих в материале изделия под воздействием высокой температуры. Разработанные в АО БКО муллитокорундовые огнеупоры марки DRL-150 для футеровки воздухопроводов горячего дутья ВНК помимо высоких прочностных характеристик имеют предельно низкие показатели крипа. Этот показатель при 1500 °С в интервале 15–25 ч составляет 0,003 %/ч, в интервале 25–50 ч 0,002 %/ч.

Изделия форкамеры воздушонагревателя служат в сложном термонапряженном состоянии в условиях переменного теплового режима (нагрев – охлаждение), что предъявляет повышенные требования к огнеупорам по термостойкости. В АО БКО была внедрена инновационная технология производства специальных высокоглиноземистых изделий для футеровки этого узла воздушонагревателей. В сочетании с высокой механической прочностью и низкой пористостью продукция обладает очень высокой устойчивостью к термоударам. Изделия при открытой пористости менее 22 % и пределе прочности при сжатии не менее 50 Н/мм² выдерживают более 100 водяных теплосмен. Например, изделие HRK для футеровки форкамеры бесшахтных ВНК имеет уникальные технические характеристики: при открытой пористости 17 % и пределе прочности при сжатии 98 Н/мм² оно выдерживает более 100 водяных теплосмен.

Параллельно в АО БКО осваивалась технология выпуска 37- и 65-канальных насадочных изделий марок ШВ-37 и ШВ-42 по чертежам АО «КАЛУГИН» (рис. 3). Впоследствии эти изделия также были признаны соответствующими требованиям нормативной документации и рекомендованы для использования при строительстве ВНК.

Таким образом, в короткие сроки в АО БКО было освоено производство специализированной продукции, максимально адаптированной к

Таблица 2. Физико-химические свойства муллитокорундовых изделий DRL-150 для воздухопроводов горячего дутья бесшахтных ВНК

Показатель	Норматив	Факт*
Массовая доля, %:		
Al ₂ O ₃ , не менее	80,0	85,0
Fe ₂ O ₃ , не более	1,20	0,51
Огнеупорность, °С, не ниже	1770	1770
Открытая пористость, %, не более	19	15,2
Кажущаяся плотность, г/см ³ , не менее	2,8	2,91
Предел прочности при сжатии, Н/мм ² , не менее	60	87
Ползучесть при 1500 °С и выдержке 50 ч, %, не более	0,8	0,5–0,6
Температура начала размягчения под нагрузкой 0,2 Н/мм ² , °С, не ниже	1600	1630
Термостойкость (1300 °С – вода), теплосмены, не менее	5	18
*Средние фактические данные по результатам многочисленных выборок.		

Таблица 3. Физико-химические свойства муллитокремнеземистых изделий HRK для форкамер бесшахтных ВНК

Показатель	Норматив	Факт*
Массовая доля, %:		
Al ₂ O ₃ , не менее	52	57,5
Fe ₂ O ₃ , не более	2,0	1,38
Огнеупорность, °С, не ниже	1750	> 1750
Температура начала размягчения под нагрузкой 0,2 Н/мм ² , °С, не ниже	1400	1500
Кажущаяся плотность, г/см ³ , не менее	2,35	2,40
Открытая пористость, %, не более	22	17,2
Предел прочности при сжатии, Н/мм ² , не менее	45	98
Термостойкость (1300 °С – вода), теплосмены, не менее	100	> 100
*Средние фактические данные по результатам многочисленных выборок.		

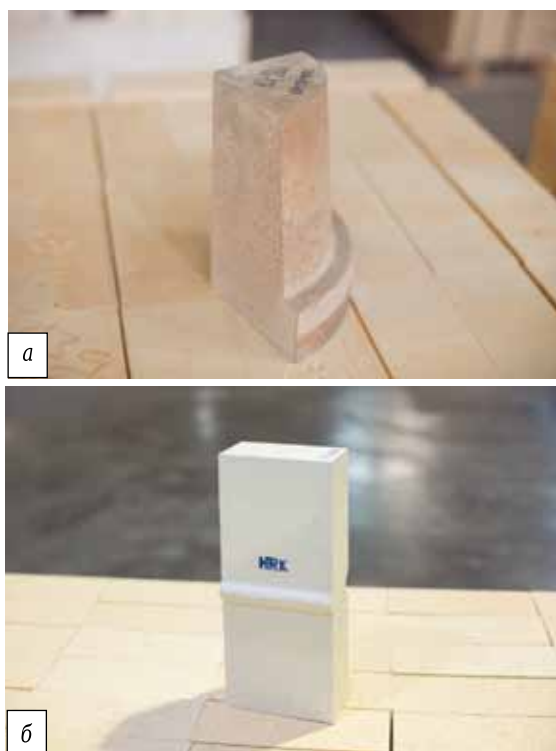


Рис. 2. Изделия DRL-150 (а) и HRK (б)

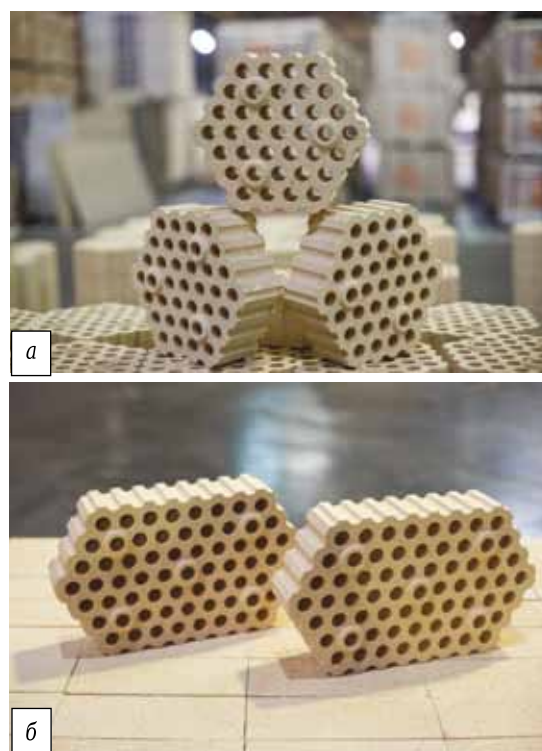


Рис. 3. Изделия марки ШВ-37: а — 37-канальная насадка; б — 65-канальная насадка

жестким условиям эксплуатации воздухонагревателей, разрабатываемых АО «КАЛУГИН». Высокотехнологичное оборудование (дробильно-помольное, смесительное, прессовое) на всех переделах производства, богатая научно-техническая база, высококвалифицированные кадры позволили комбинату огнеупоров разработать и оперативно освоить технологию производства этих огнеупорных материалов с заданными техническими параметрами, произвести необходимую прессовую оснастку для выпуска особосложных изделий и обеспечить требуемую точность их геометрических размеров [2]. На всех этапах эта сложная работа проводилась под постоянным вниманием и особым контролем специалистов АО «КАЛУГИН». Ими были выданы особые рекомендации и пожелания, направленные на оптимизацию и улучшение технологий выпуска огнеупорной продукции, что обеспечило повышение качества и стабильность физико-химических характеристик выпускаемых изделий. Итог этой совместной работы — полное подтверждение возможности производства в АО БКО и осуществления комплексных поставок огнеупорной продукции для ВНК по проектам и требованиям АО «КАЛУГИН», соответствие фактических характеристик выпускаемых огнеупорных изделий заявленным проектным требованиям.

Особенность взаимодействия АО БКО и АО «КАЛУГИН» — выполнение предварительной

стендовой сборки основных элементов ВНК из выпущенных по заказам и проектам изделий:

- коллекторов (воздушных и газовых);
- куполов и пробок куполов;
- арок воздушных коллекторов;
- воздухопроводов горячего дутья.

Сборка выполняется на специализированных стендах АО БКО.

Предварительно выполняется компьютерное 3D-моделирование сборки каждого элемента с учетом фактических размеров уже изготовленных изделий (рис. 4). С помощью моделирования разрабатываются рекомендации по сборке каждого из элементов ВНК.

За время партнерства с 2013 по 2020 г. АО «КАЛУГИН» и АО БКО реализовали более 15 крупных проектов по поставкам огнеупорных материалов (общим объемом более 21000 т) для комплексной футеровки ВНК на следующих металлургических предприятиях: ПАО «Северсталь», АО ЕВРАЗ НТМК, ПАО ММК, АО ЕВРАЗ ЗСМК, ПАО НЛМК, Trinecke Zelezarny (Moravia Steel, Чехия), АО СЧПЗ.

Ниже приведены два примера реализации новых масштабных совместных проектов по строительству и реконструкции воздухонагревателей.

1. Проект с ПАО «Северсталь». АО «КАЛУГИН», АО БКО и ПАО «Северсталь» имеют многолетние партнерские отношения в области производства, реализации и эксплуатации ши-

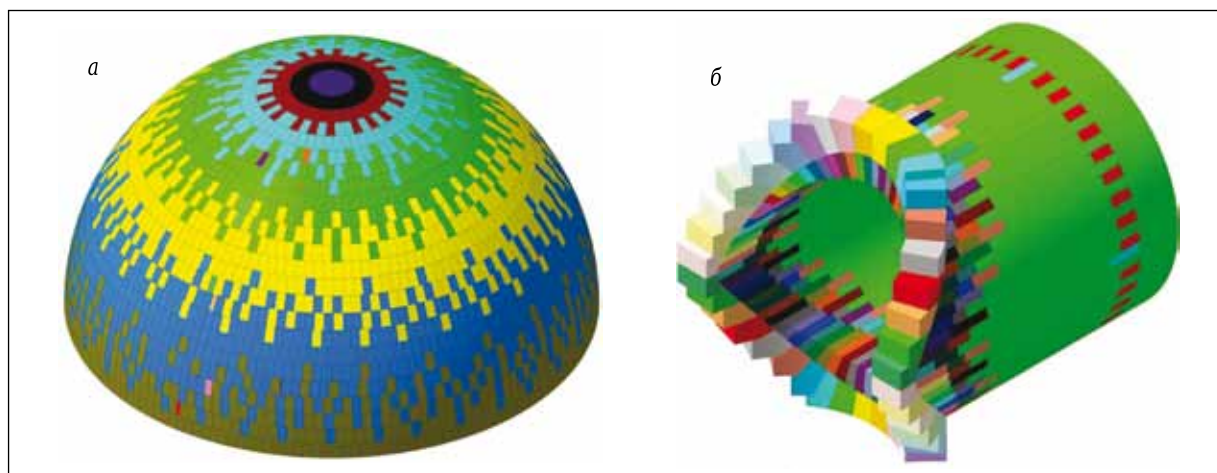


Рис. 4. Компьютерное 3D-моделирование стендовой сборки: купола форкамеры по фактическим размерам изделий марки HRK (а); арки и штуцера воздухопровода горячего дутья по фактическим размерам изделий марки DRL-150 (б)

рокого спектра высококачественных огнеупорных материалов для футеровки воздухонагревателей доменных печей (ДП). В середине 2018 г. АО БКО получило заказ от коксоаглодоменного производства «Северсталь» на выпуск огнеупорной продукции для строительства четырех воздухонагревателей новой ДП № 3 «Череповчанка» по проекту АО «КАЛУГИН». Основные показатели эффективности реализуемого проекта:

- высота ВНК около 40 м, масса металлоконструкций каждого воздухонагревателя 500 т;
- специальная конструкция воздухонагревателей позволяет получить температуру дутья в доменной печи до 1300–1400 °С;
- сокращение массы ВНК на 30–50 % в первую очередь за счет сокращения массы огнеупорных кладочных материалов;
- повышение срока службы ВНК без ремонтов до 30 лет;
- повышение температуры дутья и получение существенной экономии кокса;
- проектная производительность модернизированной домны более 3 млн т чугуна в год.

Этот крупный проект включает комплексную поставку следующей огнеупорной продукции (6585 т):

- шамотных 37- и 65-канальных насадочных изделий двух марок для камеры насадки ВНК (~ 4100 т). При этом каждая марка изделий включает 80 разных форматов насадочных изделий, в том числе резаных;
- шамотных стеновых изделий для футеровки ВНК двух марок и 13 типоразмеров (> 1500 т);
- высокоглиноземистых изделий двух марок со специальными теплофизическими характеристиками для футеровки отдельных узлов кладки воздухонагревателя общим объемом 870 т и 125 особосложных форматов (изделия для форкамеры, воздухопроводов, штуцеров, арок);
- высокоглиноземистого мертеля (115 т).

В процессе поэтапного выпуска этого заказа были проведены приемки продукции специалистами АО «КАЛУГИН» и ПАО «Северсталь»: проверка входного контроля огнеупоров, соответствие их физико-химическим нормативным значениям, проверка контрольной стендовой сборки элементов воздухонагревателей (4 купола, 4 арки газового и 4 арки воздушного коллекторов, 4 нижние арки штуцера горячего дутья, рис. 5). Выполнение предварительной контрольной сборки позволило:

- обеспечить проверку качества изготовления изделий;
- обеспечить тщательную подгонку элементов конструкции;
- облегчить и ускорить сборку в условиях ПАО «Северсталь» [3].

По окончании контрольных сборок на каждое огнеупорное изделие была нанесена дополнительная маркировка (адрес в кладке) с указанием номера воздухонагревателя, номера ряда по высоте, порядкового номера в ряду, начиная от линии отсчета (рис. 6). Представители заказчика и проектировщика были полностью удовлетворены качеством представленной к инспекциям продукции и сроками выполнения заказа в целом.

Вся выпущенная огнеупорная продукция для строительства четырех ВНК была поэтапно отгружена в Череповец. На июнь 2020 г. на площадке строительства агрегатов ведутся футеровочные работы. Специалисты отметили удобство футеровочных работ после качественно выполненной контрольной сборки элементов воздухонагревателя на комбинате огнеупоров. Задутка новой ДП № 3 и пуск в работу ВНК планируются во второй половине 2020 г. (рис. 7).

Слаженная совместная деятельность по реализации такого масштабного проекта позволила обеспечить запуск в эксплуатацию модерни-



Рис. 5. Стендовая сборка и приемка продукции в АО БКО в присутствии представителя АО «КАЛУГИН»: а — купол ВНК; б — воздушный коллектор; в — газовый коллектор; г — арка штуцера горячего дутья

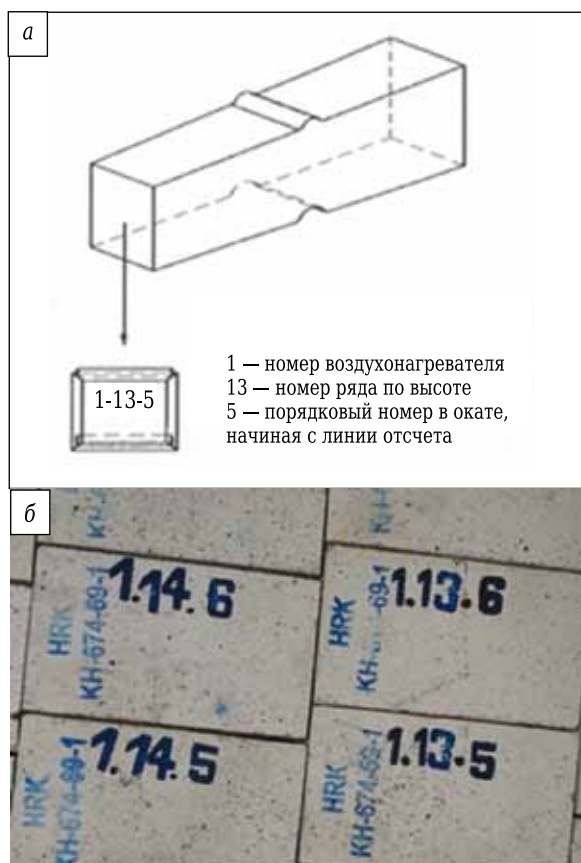


Рис. 6. Маркировка изделий на примере купола формеры: а — порядок идентификации; б — внешний вид изделий



Рис. 7. Внешний вид строящихся воздухонагревателей ДП № 3 ПАО «Северсталь»

рованных металлургических агрегатов четко в срок и повысить эффективность функционирования доменного цеха.

II. Проект с ЕВРАЗ НТМК. В начале 2019 г. АО ЕВРАЗ НТМК приступило к техническому перевооружению доменной печи № 6 и реконструкции трех воздухонагревателей к ней. Для реализации проекта на тендерной основе была выбрана компания АО «КАЛУГИН», которая разработала проект и выбрала поставщиков технологического оборудования и огнеупорных материалов для строительства воздухонагревателей. АО БКО получило заказ на поставку огнеупорной продукции и принимало непосредственное участие в этой масштабной реконструкции. Модернизация ДП № 6 позволит АО ЕВРАЗ НТМК выпускать чугун на двух новых

современных домнах (включая построенную в 2018 г. ДП № 7; в строительстве воздухонагревателей для этой печи также принимали активное участие специалисты АО БКО и АО «КАЛУГИН»). После запуска печи будет остановлена выработавшая свой срок ДП № 5. Объем новой печи после технического перевооружения составит 2200 м³, мощность 2,5 млн т чугуна в год. Домна будет оборудована двумя литейными дворами с полностью закрытыми главными и транспортными желобами, автоматизированными системами верхней и нижней загрузки сырья, бесшахтными ВНК.

АО БКО изготовило и поставило следующую огнеупорную продукцию суммарным объемом 4265 т (апрель 2019 г. – февраль 2020 г.) для строительства трех ВНК ДП № 6 АО ЕВРАЗ НТМК:

- шамотные насадочные изделия для камеры насадки ВНК (2078 т);

- шамотные стеновые изделия для футеровки ВНК двух марок и 11 типоразмеров (611 т);

- высокоглиноземистые изделия для кладки воздухопроводов горячего дутья (385 т) из 14 форматов изделий;

- высокоглиноземистые изделия двух марок со специальными теплофизическими характеристиками для футеровки отдельных узлов кладки воздухонагревателя общим объемом 984 т из 170 особосложных форматов (изделия для форкамеры, воздухопроводов, штуцеров, арок);

- муллитокремнеземистые изделия (168 т) для арматурной футеровки отдельных конструкций воздухонагревателей;

- специальный огнеупорный клей (39 т).

В процессе последовательного выпуска изделий были проведены приемки продукции специалистами АО ЕВРАЗ НТМК и АО «КАЛУГИН»: проверка входного контроля огнеупоров, соответствие их физико-химическим нормативным значениям, проверка контрольной стендовой сборки элементов воздухонагревателей. Всего в условиях АО БКО перед отправкой продукции были осуществлены следующие сборки для последующего облегчения и ускорения проведения футеровочных работ на строительной площадке: шесть комплектов арок штуцера газа и воздуха, три комплекта нижних арок штуцера горячего дутья, три комплекта купола (рис. 8).

Выпущенная огнеупорная продукция для строительства воздухонагревателей в полном объеме была поэтапно отгружена в Нижний Тагил в установленные графиком сроки, прошла комплексный входной контроль у заказчика без претензий и нареканий. Отмечены высокое качество и точность геометрических размеров всех изделий, удобство проведения футеровочных работ после контрольной сборки элементов воздухонагревателя на комбинате огнеупоров. В настоящее время на площадке строительства агрегатов закончены монтажные и футеровочные работы.

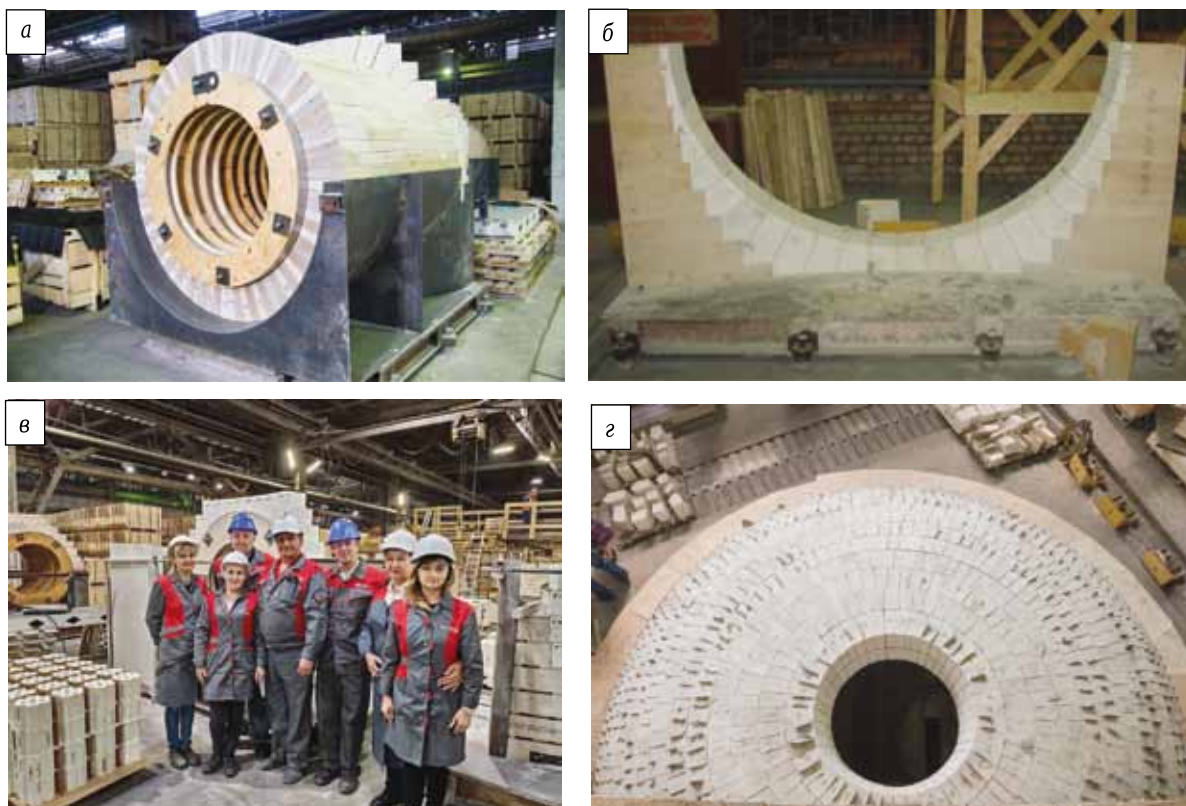


Рис. 8. Стендовые сборки в АО БКО и приемка продукции в присутствии представителей АО «КАЛУГИН» и АО ЕВРАЗ НТМК: а — штуцер горячего дутья; б — нижняя арка штуцера; в — совместная инспекция; г — комплект купола



Рис. 9. Внешний вид воздушонагревателей ДП № 6 АО ЕВРАЗ НТМК

Проектное окончание технического перевооружения — третий квартал 2020 г. Внедряются так называемые безлюдные технологии, предусматривающие автоматизированное управление новой ДП № 6 и воздушонагревателей, включая загрузку сырья и топлива. Интеллектуальная система за счет сбора и анализа статистической

информации позволит определить оптимальный технологический режим и управлять доменной плавкой без участия человека.

Совместная работа АО ЕВРАЗ НТМК (одного из крупнейших потребителей огнеупорных материалов АО БКО) и АО «КАЛУГИН» позволила при реализации проекта внедрить новые и самые перспективные виды огнеупорных изделий, обеспечить новым воздушонагревателям (рис. 9) увеличенный ресурс эксплуатации. Расширяя спектр своей деятельности [4], АО БКО постоянно осваивает производство новой продукции, которая по своим техническим и ресурсным характеристикам превосходит различные отечественные аналоги, не уступает лучшим зарубежным образцам. Таким образом, сотрудничество АО БКО и инженеринговой компании АО «КАЛУГИН» повышает инновационные возможности двух предприятий, позволяет осуществлять масштабные проекты по строительству и реконструкции воздушонагревателей, повышает эффективность работы доменного производства, способствует развитию и росту конкурентоспособности российской металлургии.

Библиографический список

1. **Сакулин, А. В.** Разработка современных высокоэффективных огнеупорных материалов / А. В. Сакулин, В. В. Скурихин Л. Ю., Громова, О. С. Федорова // Новые огнеупоры. — 2012. — № 6. — С. 14–19.
2. **Маргишвили, А. П.** Разработка и внедрение в производство новых огнеупорных материалов и пропантов / А. П. Маргишвили, С. И. Гершкович, А. Н. Иксанова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 6. — С. 16–24.
3. **Можжерин, А. В.** Опыт применения огнеупоров АО «БКО» на ПАО «Северсталь» / А. В. Можжерин, А. В.

Сакулин, А. П. Маргишвили [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 6. — С. 4–11.

4. **Коржавин, А. Ю.** Уверенно смотрим в будущее / А. Ю. Коржавин, А. В. Витовский, В. А. Мусевич // Новые огнеупоры. — 2017. — № 6. — С. 25–28. ■

Получено 01.07.20

© А. В. Сакулин, С. И. Гершкович,
Ф. Р. Иксанов, А. В. Витовский,

В. А. Мусевич, Н. В. Вихрова, М. Я. Калугина,
Б. Н. Прокофьев, Ю. А. Мурзин, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын**¹, к. т. н. **К. Г. Земляной**¹ (✉), **К. В. Миронов**²,
А. А. Форшев², **Ф. П. Николаев**², **Д. В. Сушников**²

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

² АО ЕВРАЗ НТМК, г. Нижний Тагил, Россия

УДК 666.76:669.162.212.017]:620.186.1

МИНЕРАЛОГИЯ И МИКРОСТРУКТУРА РАЗНОВИДНОСТЕЙ ГАРНИСАЖА В ДОМЕННОЙ ПЕЧИ № 6 АО ЕВРАЗ НТМК

Приведены результаты комплексного исследования вещественного состава и микроструктуры 20 образцов гарнисажа, отобранных после выдувки доменной печи № 6 АО ЕВРАЗ НТМК. В образцах гарнисажа диагностировано более 30 минералов и металлических фаз разных химических классов. В отличие от гарнисажа доменных печей других металлургических комбинатов (НЛМК, ЗСМК) гарнисаж доменных печей НТМК имеет аномально высокое содержание соединений титана, цинка, ванадия, а также тяжелых цветных металлов и серы. На основании детального петрографического анализа выявлено 5 структурно-генетических типов (разновидностей по составу и происхождению) гарнисажа. В разновидностях гарнисажа в большом количестве содержится греналь, в составе которой преобладают тугоплавкие соединения карбонитридов титана и ванадия с общей формулой $(\text{Ti}, \text{V})(\text{C}, \text{N})$.

Ключевые слова: гарнисаж, доменная печь ЕВРАЗ НТМК, структурно-генетический анализ, греналь, карбонитрид титана и ванадия (КНТВ), графит, цементит, цинкит, шлаковые силикаты.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Доменная печь № 6 ЕВРАЗ НТМК полезным объемом 2200 м³ (диаметр горна 9700 мм, 2 чугунные летки, 22 воздушные фурмы) была задута после реконструкции в 2004 г. и выдута для последующего ремонта в 2018 г. За этот период было выплавлено 27950 тыс. т переплавленного ванадийсодержащего чугуна. Средний химический состав чугуна, мас. %: Fe 94,1, Ti 0,14, V 0,496, Mn 0,38, C 4,6, Si 0,08, S 0,024, P 0,05.

После выдувки печи и ее охлаждения воздухом и водой футеровку и гарнисаж обрушали при помощи машины для ломки футеровки с гидромолотом и удаляли из печи. При этом отбирали пробы из горна, фурменной зоны и заплечиков. Всего на исследование было представлено 17 образцов гарнисажа (13 шт.) и футеровки (4 шт.) преимущественно из горна, а также частично из горизонта заплечиков и распара. Проба «козлового» чугуна (Г13) отобрана из лещади. Точки отбора проб гарнисажа по высоте доменной печи № 6 показаны на рис. 1. Ниже приведены более подробные сведения о точках отбора проб, номера исследованных образцов гарнисажа от Г1 до Г13.



К. Г. Земляной

E-mail: kir77766617@yandex.ru

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА И МИКРОСТРУКТУРЫ

При выполнении работы использованы 5 главных методов фундаментального исследования состава и микроструктуры неорганических материалов: минералого-петрографический, химический, рентгенофазовый (РФА), дифференциальный термический и микрорентгено-спектральный.

Комплексный минералого-петрографический метод анализа выполняли с использованием металлографического микроскопа Olympus (Япония, 1000-кратное увеличение) в отраженном свете. Для изготовления аншлифов использовали алмазные микропорошки и безводные жидкости (для предотвращения гидратации ряда соединений). Химическое травление для диагностики стекла (шлаковой стеклофазы) и карбидов выполняли неорганическими кислотами (HF, HCl, H₂SO₄).

Химический состав исследуемых материалов определяли на рентгенофлуоресцентном 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).

Изменения фазового состава массы при нагревании, а также температуру плавления

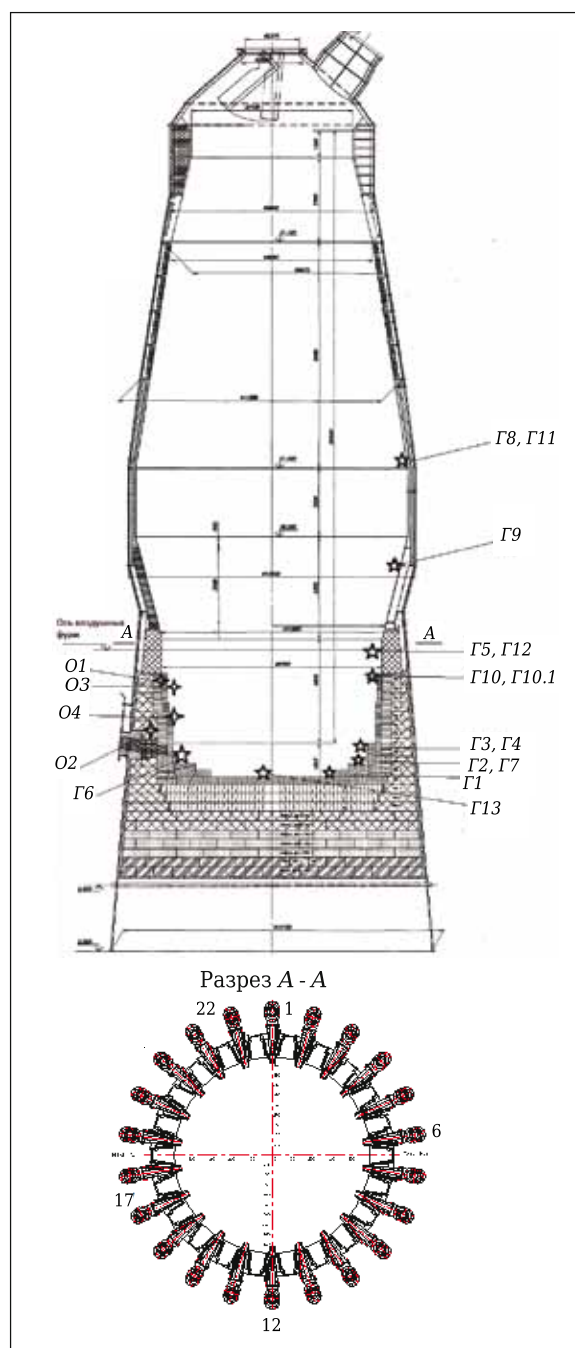


Рис. 1. Схема отбора проб гарнисажа и огнеупоров по высоте доменной печи № 6. Зоны отбора образцов гарнисажа: Г1 — образец с отметки +7.500, район воздушной фурмы № 4; Г2 — образцы с отметки +8.000, район воздушной фурмы № 7; Г3 — образец (чугунная пластина между блоками) с отметки +9.100, район чугунной летки № 2; Г4 — образец с отметки +9.100, район чугунной летки № 2; Г5 — образец из района воздушной фурмы № 5; Г6 — образец из района чугунной летки № 1; Г7 — образец с отметки +5.500; Г8 — образец из зоны распара, район трещины корпуса; Г9 — образец из фурменной зоны, зона с отключенным холодильником; Г10 — образец с отметки +9.550, район чугунной летки № 2; Г11 — образец из зоны распара, нормальное охлаждение; Г12 — образец из фурменной зоны, нормальное охлаждение; Г13 — образец («козловой» чугун)

определяли термогравиметрическим методом на дифференциальном сканирующем дериватографе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch Gerätebau GmbH, Германия) с использованием программного пакета Proteus Analysis 5.2 по методике DIN 51004:1994 Determination of melting temperatures of crystalline materials using differential thermal analysis (Определение температур плавления кристаллических материалов, используя дифференциальный термический анализ). Погрешность метода при определении температуры плавления $\pm 3\%$.

Фазовый состав определяли методом РФА на дифрактометре с вращающимся анодом MiniFlex 600 (Cu K_α -излучение, $\lambda = 1,541862 \text{ \AA}$, интервал съемки $3,00\text{--}60,00^\circ$, шаг сканирования $0,02^\circ$) компании 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) [1].

Кажущуюся плотность, открытую пористость и водопоглощение (по керосину) определяли по ГОСТ 2409–2014 «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения». Петрографические исследования и исследование химического состава отдельных элементов структуры проводили на растровом электронном микроскопе JSM 6390LA (Jeol, Япония) с вольфрамовым катодом и системой регистрации характеристического рентгеновского излучения. Условия съемки: 20 кВ, SEI, BES, рабочее состояние 11 мм.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРОБ ГАРНИСАЖА

Химический состав кусковых образцов приведен в табл. 1. Видны широкие пределы содержания главных компонентов (веществ), представленных в виде оксидов, весьма сложной многокомпонентной системы $\text{Fe-C-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZnO-V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. Содержание отдельных элементов определено инструментально, содержание фаз (металлов, углерода, оксидов, карбидов) рассчитано инженерной точностью на основании данных химического, рентгенофазового, дифференциально-термического методов анализа. Следует отметить большое количество примесных элементов, попадающих в систему с железорудным сырьем, коксом, флюсами (табл. 2, 3).

Оксид алюминия в исследуемых пробах имеет широкий интервал концентраций (0–55 мас. %) при среднем содержании в доменном шлаке ЕВ-РАЗ НТМК около 14 мас. %. Это указывает на присутствие в образцах продуктов растворения

Таблица 1. Химический состав образцов

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в образце													
	Г1	Г2	Г3	Г4	Г5	Г6	Г7	Г8	Г9	Г10	Г10.1	Г11	Г12	Г13
Fe	21,11	4,48	88,8	31,75	30,2	23,71	32,97	50,48	18,83	12,66	11,66	81,19	75,68	29,02
Si	34,14	10,09	3,01	9,76	6,23	20,21	6,69	10,09	15,87	16,82	7,31	2,07	2,66	6,04
Ti	3,55	0,53	2,84	17,17	42,92	16,09	41,82	5,34	3,04	14,09	3,1	1,47	1,6	48,72
Zn	0,27	66,2	0,539	0,929	2,66	2,11	0,15	1,77	6,36	2,87	61,41	2,03	8,19	0,92
Ca	1,82	0,357	1,02	18,49	8,42	8,38	7,88	20,25	5,47	26,41	9,2	2,65	4,95	7,4
Mg	1,14	–	1,12	6,14	2,66	3,7	3,81	6,47	0,55	4,83	3,09	1,21	2,43	3,78
Mn	0,80	0,03	0,52	0,78	0,34	0,56	0,43	1,56	0,05	1,14	0,55	0,41	0,44	0,21
K + Na	0,61	0,14	0,53	0,51	0,16	4,33	0,11	1,45	0,33	1,2	0,65	0,16	0,05	0,12
V	0,24	0,048	0,59	9,19	4,38	1,02	4,16	0,93	0,12	4,04	0,77	0,30	0,39	2,49
Al	35,17	16,33	–	–	–	17,76	–	–	47,49	13,31	–	–	–	–
S	0,12	0,47	0,84	1,28	1,09	0,26	1,46	–	–	0,35	1,03	1,04	0,55	0,82
Co	0,18	0,05	–	0,33	0,31	0,20	0,3	0,47	0,17	0,11	–	0,68	0,7	0,28
Cu	–	–	–	0,005	0,18	0,016	0,015	0,013	0,66	–	0,056	1,06	0,007	–
Pb	–	0,93	–	–	–	–	–	0,17	0,19	–	0,075	4,45	1,89	0,015
Cr	–	–	–	–	–	0,048	–	0,208	0,134	–	0,044	0,065	–	–
Ba	0,054	0,016	–	0,066	0,021	0,029	0,013	0,047	0,051	0,10	0,05	–	–	0,023
PЗЭ	0,17	0,04	0,008	3,57	0,028	1,14	2,41	0,69	0,27	0,95	0,10	0,55	0,18	0,031
Mo + W	0,019	–	–	–	–	0,035	–	–	–	–	0,84	–	0,145	–
Ni	0,01	–	0,02	–	–	0,01	–	–	–	–	–	0,01	–	–
Zr	0,49	0,088	–	0,03	0,018	0,08	–	0,016	0,39	0,082	0,025	–	0,005	0,01
Cl + I + Br	0,088	–	–	–	0,154	–	0,125	–	–	–	–	0,333	–	0,075
Bi	–	–	–	–	0,048	0,014	0,04	–	–	–	–	–	–	0,04
P	–	–	–	–	–	0,296	–	–	–	–	–	–	–	–
Fe _{мет}	1	–	47	–	3	10	–	25	–	2	–	2	8	–
C _{своб}	–	13	–	–	13	20	22	–	–	13	46	–	–	13
Карбиды:														
SiC	–	5	–	–	–	24	10	9	2	18	–	3	–	–
Fe ₃ C	9	5	42	11	17	1	1	8	16	–	–	54	50	–
TiVC	2	1	3	20	24	10	38	6	3	11	–	3	2	46
Оксиды:														
SiO ₂	30	1	2	20	9	2	–	–	10	–	7	–	4	8
Al ₂ O ₃	41	20	–	–	–	20	–	–	55	17	–	–	–	–
FeO	13	1	1	17	20	2	18	20	10	10	6	25	17	18
CaO	1	0,4	1	18	7	6	5	20	3	20	5	2	5	7
MgO	1	–	1	9	2	1,5	2	8	0,5	5	2	2	3	4
ZnO	0,1	51	0,4	0,5	1,5	1,5	0,1	1,5	3	1,5	30	2	7	0,6

Таблица 2. Химический состав магнетитовых руд Качканарского, Гороблагодатского и Высокогорского месторождений (Свердловская обл.)

Рудный материал	Содержание в рудном материале, мас. %													Источник информации
	Fe	TiO ₂	V ₂ O ₅	S	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Co	Cu	Zn	
Качканарское (Гусевогорское) месторождение														
Исходная руда	16,0	1,3	0,15	0,03	0,02	39,0	10,1	14,1	8,9		Нет данных			[2]
Концентрат I	60,8	2,64	0,55	0,03	0,009	5,0	2,62	1,9	2,8		»	»		[2]
Концентрат II	62,1	2,4	0,58	0,03	0,007	3,6	2,44	1,06	2,06		»	»		[2]
Гороблагодатское месторождение														
Исходная руда	35,5	0,60	0,05	0,68	0,05	18,9	8,29	11,5	1,91	0,95	0,02	0,13	0,08	[3, 4]
Высокогорское месторождение														
Исходная руда	42,6	1,26	0,15	0,02	0,02	39,79	6,74	15,79	12,01	0,14	0,03	1,20	0,15	[3–5]

алюмосиликатной или корундосодержащей футеровки. Количественным индикатором шлаковой составляющей в исследуемых образцах является содержание CaO, которое варьируется от 1,04 до 21,7 мас. %. Во всех образцах присутствует железо: и в металлической (восстановленной) форме — Fe, и в карбидной — Fe₃C, и в оксидной — FeO, Fe₂O₃, FeSiO₃, и в других формах. Пересчет его содержания в высшую оксидную форму Fe₂O₃ показывает пределы содержания от 0,14 до 79,7 мас. %. Присутствие в образцах MgO связано с количеством шлако-

вого компонента. Во многих образцах имеются в значительном количестве оксиды цветных металлов CuO, PbO, ZnO, особенно ZnO (от 0,13 до 53,2 мас. %), что подтверждает концепцию о накоплении элементов с низкой температурой кипения в доменном процессе.

Основным железорудным сырьем для производства чугуна на ЕВРАЗ НТМК является ванадийсодержащий титаномагнетитовый концентрат, поставляемый в виде агломерата и окатышей с Качканарского ГОКа. Титаномагнетит Качканарского месторождения (Гусево-

Таблица 3. Химический состав шихтовых материалов доменной плавки, мас. %

Продукт*	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅	MgO	S	Zn	TiO ₂	Mn	CaO	SiO ₂	P	Al ₂ O ₃	Cr	Основность	Na ₂ O	K ₂ O	Pb
Агломерат КГОКа	54,1	9,4	66,9	0,527	2,57	0,017	0,012	2,51	0,17	11,0	4,7	0,006	2,58	0,057	2,33	-	-	-
Окатыши КГОКа	61,1	3,2	83,9	0,588	2,53	0,004	0,013	2,75	0,17	1,2	3,8	0,006	2,53	0,52	0,31	-	-	-
Железофлюс ВГОКа	51,9	10,4	62,6	0,659	3,35	0,043	0,088	1,79	0,45	12,8	5,5	0,036	2,58	0,111	2,32	-	-	-
Доменный при-сад стальной	60,2	18,4	-	0,772	5,51	0,066	0,035	0,84	1,83	11,7	7,3	0,153	2,24	0,23	1,59	0,1	0,08	0,003
габаритный																		
Металличе-ский продукт	72,5	12,3	-	0,385	2,91	0,148	-	2,10	0,61	8,0	6,7	0,055	2,83	-	1,19	-	-	-
УПОШа																		
Металлодобав-ка УПОШа	88,8	1,6	-	0,66	0,84	0,046	-	0,25	0,33	2,5	2,2	0,05	0,87	-	1,14	-	-	-
Металлоотсев УПВШа (смесь)	83,0	-	-	6,204	0,40	-	-	2,25	2,60	0,5	3,3	0,011	-	-	0,16	-	-	-
Металлопро-дукт сухой (г. Сухой Лог)	88,3	-	-	4,10	0,23	-	-	1,39	1,73	0,3	2,1	0,013	-	-	0,15	-	-	-

* КГОК — Качканарский ГОК; ВГОК — Высокогорский ГОК; УПОШ — участок подготовки отвалных шлаков; УПВШ — участок помола ванадийсодержащих шлаков.

горская залежь) представляет собой полими-неральную смесь, состоящую из ванадиевого магнетита $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+}, \text{V}^{3+})_2\text{O}_4$, ильменита $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ и ульвошпинели $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2^{3+}\text{O}_4$.

Титаномagnetитовый концентрат КГОКа со-держит, мас. %: $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 60–62 TiO_2 2,4–2,6, V_2O_5 0,5–0,6, SiO_2 3,5–5,2, Al_2O_3 2,4–2,6, CaO 1,0–2,0, MgO 2,0–3,0 и практически не содержит цвет-ных, в том числе тяжелых металлов. Главным источником цветных металлов в образцах, по-видимому, являются концентраты других же-лезорудных месторождений (скарновые руды Урала), особенно Тагило-Кушвинской группы: Высокогорского, Гороблагодатского и др. Раз-нообразное железорудное сырье обуславлива-ет широкий спектр химических элементов и их концентраций во всех продуктах доменной пла-вки в условиях ЕВРАЗ НТМК; TiO_2 в гарнисаже присутствует во всех образцах в количестве от 1,8 до 55,5 мас. %, а V_2O_5 от 1,0 до 10,0 мас. %.

Уникальная особенность вещественного со-става шихтовых материалов, используемых при плавке чугуна, в условиях ЕВРАЗ НТМК заклю-чается в высоком содержании тугоплавких и трудно восстанавливаемых соединений титана и ва-надия (см. табл. 1). Физико-химические свойства TiO_2 определяют его поведение в высокотем-пературных зонах доменной печи (горн, район воздушных фурм) и селективное накопление в чугуне, шлаке и гарнисаже (гренали) [6–8]. Со-держание титана колеблется в широких преде-лах (от 0,53 до 48,72 мас. %), что соизмеримо с концентрацией железа.

В шлакообразовании и формировании гар-нисажа активное участие принимают помимо соединений титана и железа оксиды силикат-ной группы: CaO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 . Источника-ми этих оксидов являются не только железная руда и флюсующие компоненты (известняк, бентонит в окатышах, силикаты в агломерате и др.), но и зола кокса. По данным [9], кокс про-изводства ЕВРАЗ НТМК содержит 14,2 мас. % золы, которая включает, мас. %: SiO_2 48,1, Al_2O_3 20,4, $(\text{CaO} + \text{MgO})$ 6,2, Fe_2O_3 20,2, P_2O_5 0,69.

МИНЕРАЛЬНЫЙ (ФАЗОВЫЙ) СОСТАВ ГАРНИСАЖА

В образцах гарнисажа диагностировано более 30 минералов / неорганических соединений разных химических классов: простые элементы ($\alpha\text{-Fe}$, Zn , C , Si), карбиды (Fe_3C , $\alpha\text{-SiC}$, $\beta\text{-SiC}$, TiC , VC , CaC_2), нитриды (TiN , Si_3N_4), простые оксиды (Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 , TiO , Ti_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , SiO_2 , PbO_2), сложные оксиды (алюминаты, титанаты, ванадаты, фер-риты), силикаты (Zn_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 , $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_4$, $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, $\text{CaFe}(\text{SiO}_3)_2$) и алюмосиликаты ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). При этом ряд соединений с близ-кими кристаллохимическими свойствами обра-

Таблица 4. Минеральный (фазовый) состав образцов гарнисажа

Минералы / фазы / соединения		Содержание минералов, мас. %, в образце													
название	химическая формула	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G10.1	G11	G12	G13
Карбиды, нитриды титана и ванадия Углерод аморфный и кристаллический	(TiC + TiN + VC + VN), твердые растворы	2,3	-	-	41,4	36,1	21,9	42,5	1,5	-	16,0	-	-	-	30,8
	C,	4,5	9,6	-	3,7	2,3	3,5	1,3	-	-	0,4	50,0	15,2	13,5	11,4
	кокс и графит	-	12,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	50,2	18,7
α-SiC(первичный), β-SiC (вторичный), металлический															
Si															
Цинк и цинкит	Zn + ZnO	1,7	14,2	-	5,3	1,9	-	-	1,7	2,8	2,3	18,0	1,9	23,2	6,1
Виллемит и ганит	Zn ₂ SiO ₄ + ZnAl ₂ O ₄	1,9	-	-	1,4	-	-	-	-	-	-	-	4,0	-	-
Железо + цементит (чугун)	Fe + Fe ₃ C	28,4	0,8	1,2	31,7	36,8	28,2	19,9	42,9	-	52,0	-	2,7	10,5	-
Вюстит и магнетит	FeO + Fe ₃ O ₄	3,4	-	98,5	2,3	2,8	3,9	5,0	16,6	2,3	3,5	2,3	19,4	13,9	-
Фаялит	Fe ₂ SiO ₄	2,1	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-	6,5	-	-	3,2
Оксиды титана	TiO + Ti ₂ O ₃ + Ti ₃ O ₅ + TiO ₂	-	-	-	-	2,4	-	-	5,8	2,0	-	2,0	-	1,5	10,0
Корунд	(Al, Fe ³⁺ , Ti ³⁺) ₂ O ₃	29,5	55,6	-	-	-	21,2	-	-	38,9	-	-	-	-	-
Мулит	3(Al, Fe ³⁺) ₂ O ₃ ·2SiO ₂	8,9	-	-	-	-	-	-	-	39,1	-	-	-	-	-
Стеклофаза	SiO ₂ от 40 до 98,5 %	2,4	1,8	-	1,9	4,4	3,9	2,8	3,4	1,9	2,9	2,4	1,3	8,7	11,4
Шпинель	(Mg, Fe ²⁺)(Al, Fe ³⁺) ₂ O ₄	-	-	-	4,5	10,3	7,4	10,1	4,9	-	4,4	3,1	0,3	-	1,4
Мелилит (геленит + окерманит)	2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ + 2CaO·MgO·2SiO ₂	13,4	3,0*	-	2,8	-	7,0	15,4	13,2	-	8,5	-	-	-	20,7
Прочие примесные	CaS, Cu ₂ O, CuO, CaCO ₃ , ZnS, MnS, ZnFe ₂ O ₄ и др.	≤1,5	≤2,5	≤0,3	≤3,0	≤3,0	≤3,0	≤3,0	≤10,0	≤13,0	≤10,0	≤5,0	≤5,0	≤10,0	≤5,0

*Указано содержание платтнерита (PbO₂), мас. %.

*Указано содержание платтнерита (PbO₂), мас. %.

зуют изоморфные смеси или твердые растворы во всех классах. Минеральный (фазовый) состав образцов гарнисажа приведен в табл. 4.

Известно, что большую часть кампании доменная печь работает не на исходной футеровке, а на сформировавшемся на ее поверхности огнеупорном гарнисаже. В связи с этим при исследовании каждого образца уделялось внимание прежде всего содержанию и теплофизическим свойствам основных минералов (табл. 5). Температура плавления (или сублимации для углеродов и карбидов) фаз резко снижается от элементов и карбидов (> 2500 °C) до 1200 °C в силикатах (фаялит FeSiO₄ имеет температуру плавления всего 1205 °C). Температура плавления и огнеупорность наиболее важных тугоплавких соединений, установленных в данной серии образцов гарнисажа, заметно уменьшается в ряду: графит (углерод), кокс, карбид титана TiC, нитрид титана TiN, карбид кремния α -SiC и карбид ванадия VC, карбид кальция CaC₂, корунд α -Al₂O₃, цинкит ZnO, муллит 3Al₂O₃·2SiO₂, рутил TiO₂, кварц SiO₂, цементит Fe₃C.

Наиболее высокую температуру плавления кроме углерода*¹ (графит и кокс) и карбида кремния имеет сложный твердый раствор в системе Ti-V-C-N. Бинарные бескислородные соединения — карбиды TiC, VC и нитриды TiN, VN имеют близкие значения параметра элементарной ячейки a_0 , и все относятся к одной кристаллической кубической системе (тип NaCl). Значения a_0 , бинарных фаз системы Ti-V-C-N, нм: TiC 0,4324, TiN 0,4220, VC 0,4182, VN 0,4126 [10]. Изоморфные смеси или твердые растворы фаз широко развиты и в кислородсодержащих минералах: оксидах, силикатах и других химических классах.

МИКРОСТРУКТУРА ГАРНИСАЖА

Как указано выше, в состав 20 образцов гарнисажа входит более 30 минералов (неорганических соединений) разных химических классов: элементы, бескислородные фазы, твердые растворы оксидов, силикаты и др. Так как гарнисаж в металлургических печах и других высокотемпературных тепловых агрегатах является самопроизвольно сформированной новой (вторичной) футеровкой, его главными минералообразующими фазами являются тугоплавкие (огнеупорные) соединения. Действительно, минеральная основа всех исследованных образцов представлена кристаллическим (графит), полуморфным (рент-

*¹ Углерод и SiC не имеют температуры плавления вследствие прямого превращения при нагревании в газообразное состояние (сублимация).

Таблица 5. Главные свойства минералов в гарнисаже

Химический класс	Минерал (соединение)		Температура плавления, °C	ТКЛР, 10 ⁻⁶ 1/град	Плотность, г/см ³	Относительная твердость (по Моосу)
	название	формула				
Элементы	Графит	C	3730–3800	2,2–5,3	2,09–2,25	1,0–1,5
	Железо	Fe	1536	11,7–12,0	7,86	4,5–6,0
	Цинк	Zn	419	31,2–32,7	7,13	2,5
	Кремний	Si	1415	2,3–4,8	2,33	6,5–7,0
Карбиды	Цементит (когенит)	Fe ₃ C	1600	–	7,2–7,6	5,5–6,0
	Муассанит	α-SiC	2830	5,68	3,21	9,5
	Карбид титана	TiC	3250	7,7	4,93	9,2–9,4
	Карбид ванадия	VC	2830	7,2	5,77	9,0
	Карбид кальция	CaC ₂	2300	–	2,1–2,2	4,0
	Нитриды	TiN	3205	9,35	5,43	9,0–9,5
Нитриды	Нитрид ванадия	VN	2360	–	6,04	8,5–9,0
	Сульфиды	CaS	2000	–	2,59	4,0
	Сфалерит	ZnS	–	–	3,9–4,1	3,5–4,0
	Алабандин	MnS	–	–	3,95–4,04	3,5–4,0
Простые оксиды	Троилит	FeS	1190	–	4,58–4,84	3,5–4,0
	Корунд	α-Al ₂ O ₃	2050	6,2–8,5	3,9	9,0
	Группа кремнезема	SiO ₂ (стекло, кварц)	1650–1723	0,5–4,3	2,65–2,20	6,0–7,0
	Цинкит	ZnO	1950	8,1–8,3	5,66	4,0–5,0
	Рутит	TiO ₂	1840	7,0–8,0	4,2–4,3	6,0–6,5
	Иоцит (вюстит)	FeO	1360–1380	10,9–13,5	5,70–5,90	4,5
Сложные оксиды	Аносовит и др.	Ti _m O _n (Ti ₃ O ₅ , Ti ₄ O ₇ ,...)	2170–2300	7,0–8,0	5,37	6,0–6,5
	Шпинель	MgO·Al ₂ O ₃	2135	8,0	3,58	8,0
	Магнетит	FeO·Fe ₂ O ₃	1580	7,5	4,8–5,2	5,5–6,0
	Ганит	ZnO·Al ₂ O ₃	1950	–	4,62	7,5–8,0
	Герцинит	FeO·Al ₂ O ₃	1780	–	3,95–4,40	7,5–8,0
	Окорманит	2CaO·MgO·2SiO ₂	1450	10,4	2,94	5,0–5,5
Силикаты	Геленит	2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	1600	6,7	3,05	5,0–5,5
	Фаялит	2FeO·SiO ₂	1205	10,2	4,85	5,0–5,5
	Виллемит	2ZnO·SiO ₂	1570	–	2,88	5,0–5,5
	Муллит	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	1910	5,5–6,0	3,20	6,5–7,0

геноаморфным) твердым и аморфным сажистым углеродом; сложными твердыми растворами карбонитридов титана и ванадия (Ti, V)(C, N)*²; тугоплавкими минералами оксидного состава (Al₂O₃, ZnO, ZnAl₂O₄, TiO₂, TiO, MgAl₂O₄, FeAl₂O₄ и др.) с температурами плавления (солидуса) выше 1700 °C (см. табл. 4, 5).

Системный анализ микроструктуры многофазных неорганических материалов, в число которых входит гарнисаж доменных печей, осуществляется по структурно-генетической методологии, включающей сочетание сведений о механизме (генезисе) образования, изменения и разрушения минеральных фаз с позиции петрографии, минералогии, кристаллографии, физической химии и термодинамических параметров технологических процессов (температура, давление, концентрация компонентов, кинетические факторы и др.). Для систематизации микроструктуры гарнисажа авторы настоящей статьи использовали следующие структурно-генетические характеристики фаз, различимые под оптическим микроскопом: геометрические (форма, размеры и пространственное взаиморасположение минеральных индивидов — кристаллов, аморфного вещества и пор), идиоморфизм и ксеноморфность кристаллов, хронологическую последовательность образования минералов,

степень метаморфизма, перекристаллизации, псевдоморфизации и реакционного изменения in situ (метасоматоз) кристаллов и стеклофазы, генезис каждого элемента микроструктуры, включая микротрещины, поры, каверны и другие макро- и микродефекты строения [11, 12].

В результате комплексного структурно-генетического изучения микроструктуры в сочетании с данными химического, рентгеноструктурного, дериватографического и электронно-микроскопического методов анализа в 20 исследованных образцах установлено 5 структурно-генетических разновидностей гарнисажа: 1 — карбидно-металлический (аналог кермета); 2 — карбидно-силикатный (аналог бикерамики); 3 — углеродистый (карборундографитовый и графитовый); 4 — корундосодержащий; 5 — полифазный (сложного переменного состава). Разновидности 1 и 2 являются металлургическими настылями, которые в отечественной и зарубежной литературе называются «греналями» [6–8] (система SiC–TiC–TiN–VC–VN–Fe₃C₂–Fe). Их строение аналогично строению композиционных материалов типа кермета и бикерамики.

Гарнисаж разновидности 1 имеет микроструктуру, которая во многом аналогична строению керметов. Керметы представляют собой керамико-металлические материалы, являющиеся композицией керамических фаз (обычно в роли заполнителя с более высокой температу-

*² Далее принято сокращение КНТВ.

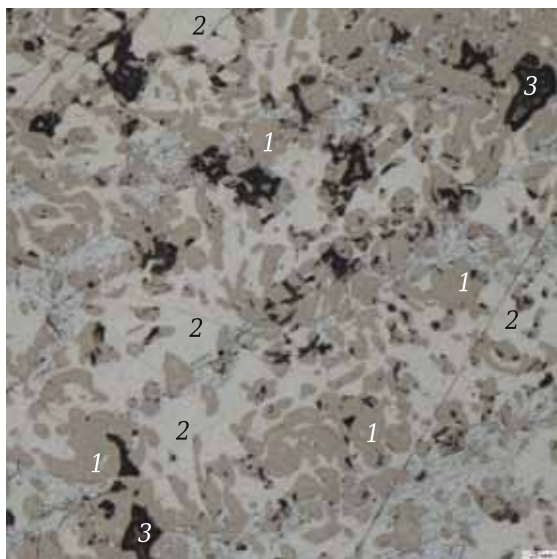


Рис. 2. Микроструктура керметного гарнисажа (образец Г4): 1 — КНТВ; 2 — чугун ($\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$); 3 — шлаковые силикаты + углерод. $\times 100$. Свет отраженный

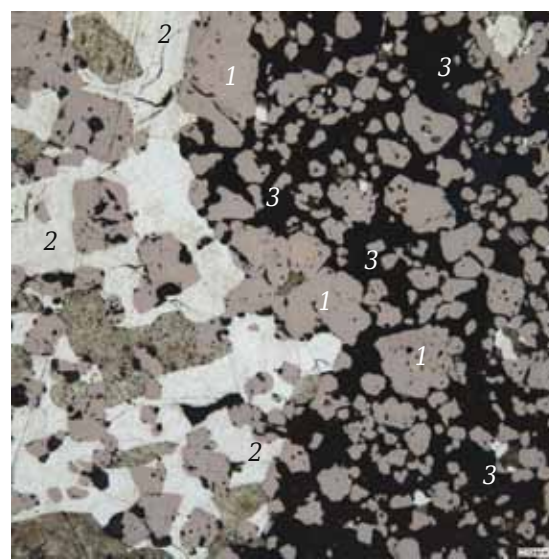


Рис. 3. Микроструктура «козлового» чугуна (образец Г13): 1 — КНТВ; 2 — чугун ($\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C} + \text{C}$); 3 — шлаковые силикаты + углерод. $\times 375$. Свет отраженный

рой плавления) и матрицы (связующего вещества). В этом гарнисаже заполнителем является КНТВ с температурой плавления выше 2000°C , а матрицей — железо $\alpha\text{-Fe}$ ($T_{\text{пл}} = 1539^\circ\text{C}$) и цементит Fe_3C ($T_{\text{пл}} = 1600^\circ\text{C}$). Матрица и заполнитель имеют резко контрастный вещественный состав и, соответственно, физико-химические свойства, что весьма характерно для композиционных материалов. Структуру гарнисажа греналевых типа разновидности 1 имеют образцы Г4, Г5, Г7, Г8 и Г13 (рис. 2, 3). Разновидность 2 гарнисажа названа авторами карбидно-силикатной (или греналесиликатной). Она также по структуре является аналогом композиционного материала типа бикерамики (двойная керамика). В связи с неоднородной микроструктурой этот тип гарнисажа в той или иной степени наблюдается в образцах Г5, Г7, Г8 и Г13 (рис. 4).

Самым неожиданным результатом детальных фазового и микроструктурного анализов оказался факт присутствия в образце «козлового» чугуна двух первых разновидностей греналевых образований: керметной и бикерамической (см. рис. 3). По нашим определениям, «козловой» чугун является не чугуном, а композитом, состоящим из гренали, металла и шлака, что на много порядков увеличивает его кажущуюся вязкость и затрудняет удаление через чугунную летку. Подобные металлокерамические тугоплавкие образования в горнах доменных печей в научной литературе получили название «тотерман» [7, 13]; в данном случае тотерман неподвижного типа.

Гарнисаж разновидности 3 имеет преимущественно ($\geq 50\%$) углеродистый состав и состоит из кристаллического (графит) и аморфного углерода, а также карбида кремния в качестве преобладающих фаз (система C-Si). В небольшом

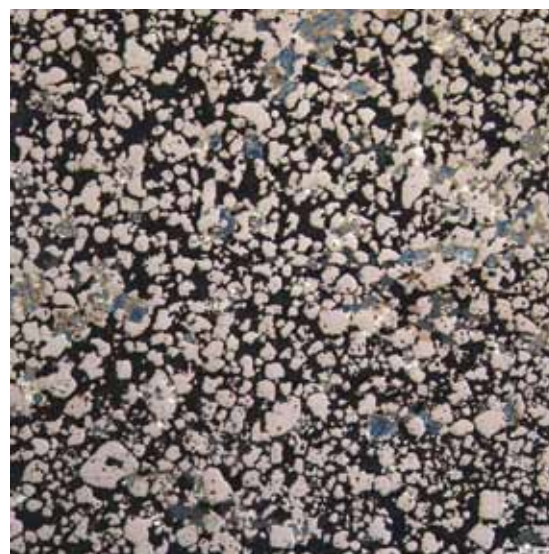


Рис. 4. Микроструктура бикерамического гарнисажа разновидности 2 (образец Г5): светлое — КНТВ; белые зерна с высокой отражательной способностью — чугун ($\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$); темное — шлаковые силикаты + углерод; цветные включения — низшие оксиды титана. $\times 190$. Свет отраженный. Травление HF

количестве в нем содержатся цинкит ZnO , вюстит FeO , магнетит Fe_3O_4 и шлаковые силикаты (рис. 5, 6). Гарнисаж разновидности 3 в связи с высоким содержанием самого высокоогнеупорного вещества — углерода имеет расчетную температуру плавления выше 1800°C .

Структурный анализ гарнисажа разновидности 3 показал присутствие в нем двух видов углеродистых материалов — продуктов термического перерождения кокса: первичного, представленного кристаллическим графитом, и вторичного, состоящего из смеси



Рис. 5. Микроструктура углеродистого гарнисажа разновидности 3 (образец *G10.1*): светло-серое — первичный графит (из футеровки); темно-серое — аморфный углерод и полуграфит; ярко-белое — металл ($\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$); черное — стеклофаза (шлак). $\times 190$. Свет отраженный

частично графитизированного (полуграфит) и аморфного (сажистого) углерода. На рис. 5 видно микротрещиноватое светлое зерно первичного графита (с высоким коэффициентом отражения $R \approx 15\%$) в матрице темно-серого рыхлого вторичного углерода. На рис. 6 показано псевдоморфное замещение углерода (как первичного из захваченного гарнисажом кокса шихты, так и вторичного из образовавшегося в объеме гарнисажа сажистого углерода) карбидом кремния: $2\text{C}_{\text{тв}} + \text{SiO}_{\text{газ}} \rightarrow \text{SiC}_{\text{тв}} + \text{CO}_{\text{газ}}\uparrow$.

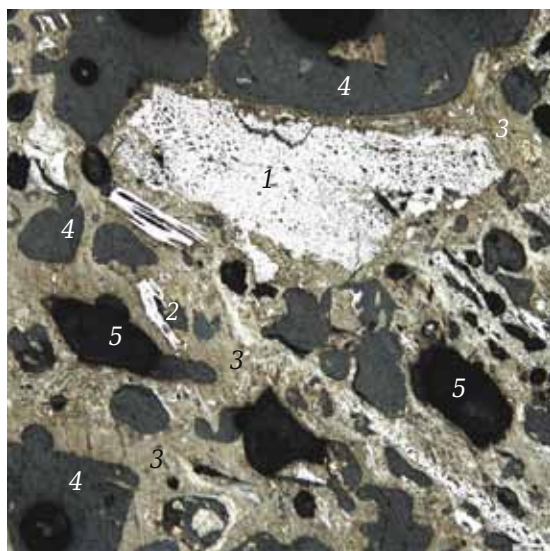


Рис. 6. Микроструктура углеродистого гарнисажа разновидности 3, содержащего вторичный $\alpha\text{-SiC}$ (образец *G11*): 1 — первичный карбид кремния ($\alpha\text{-SiC}$); 2 — вторичный карбид кремния ($\beta\text{-SiC}$); 3 — кокс; 4 — первичный графит; 5 — поры. $\times 100$. Свет отраженный. Травление HF

В таком гарнисаже установлены три структурных разновидности углерода: сажистый (дисперсный рентгеноаморфный порошок с частицами размерами менее 1 мкм), пористый рентгеноаморфный кокс (пористость до 35–45 %) с низким светотражением (6–10 %) и плотный графитированный кокс (общая пористость 3–5 %) с коэффициентом отражения 16–18 %, т. е. по свойствам приближающийся к графиту. Рентгеноаморфный пористый углеродистый гарнисаж находится выше горна на участке распара (образец *G11*). Значительно ниже, в районе горна (образец *G10.1*) углеродистый гарнисаж состоит уже из двух разновидностей углерода: фрагментов плотного графитированного и уплотненного рентгеноаморфного, цементирующего трещиноватые обломки первого. Параллельно в этом гарнисаже на относительно развитой поверхности углерода проходили процессы осаждения и конденсации металлического цинка из паровой фазы и образования стеклофазы за счет примесей (зола) кокса шихты и конденсатов из газовой фазы печи.

Гарнисаж разновидности 4 является массообменным, образуется в результате высокотемпературных массообменных физико-химических процессов между остатками футеровки (возможно, керамического стакана) и реагентами доменной плавки во всех агрегатных состояниях (твердых, жидких, газообразных). Обычно такой гарнисаж имеет очень сложный и переменный вещественный состав, включающий все фазы (соединения) металлургического гарнисажа и тугоплавкие продукты их взаимодействия с огнеупорами (например, цинк, цинкит ZnO , гер-

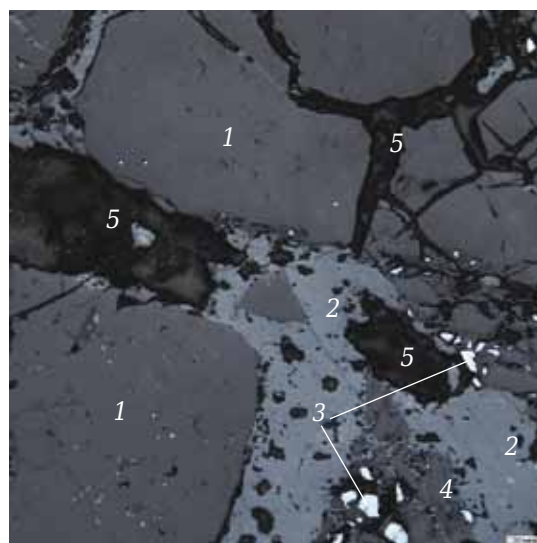


Рис. 7. Микроструктура пробы гарнисажа разновидности 4 (образец *G2*): 1 — корунд; 2 — цинкит; 3 — первичный карбид кремния; 4 — муллит; 5 — поры и микротрещины, заполненные стеклофазой и углеродистым веществом. $\times 190$. Свет отраженный

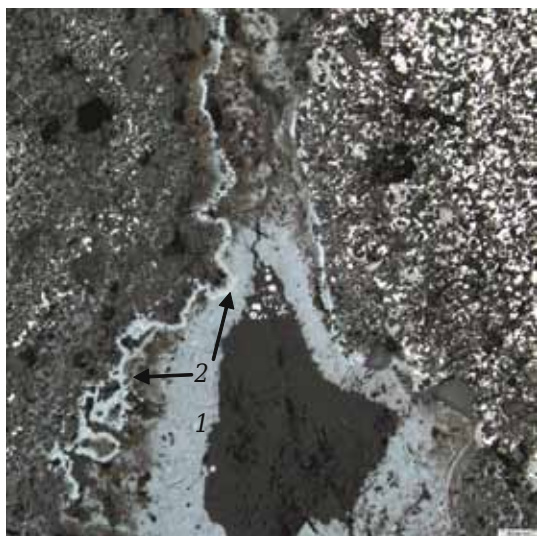


Рис. 8. Микроструктура пробы гарнисажа разновидности 5 (образец Г12): 1 — цинкит; 2 — цинк металлический; белое — КНТВ в стадии окисления до оксидов титана TiO , Ti_2O_3 и Ti_4O_7 (серое); темное — шлаковые силикаты со сферолитами Zn и ZnO . $\times 190$. Свет отраженный

цинит $FeO \cdot Al_2O_3$, ганит $ZnO \cdot Al_2O_3$ и др.). Таким образом, гарнисаж этой разновидности отличается от всех остальных тем, что представляет собой интенсивно перерожденные фрагменты футеровки (видимо, керамического стакана), сцементированные шлаковыми минералами, металлической фазой и твердыми растворами на основе КНТВ (образцы Г1, Г2, Г6, Г9, Г10).

Характерным дефектом макро- и микроструктуры гарнисажа является развитая сетка трещин явно хрупкого механического и/или термического разрушения (рис. 7–9). Трещины имеют толщину от 30 мкм до 2,5 мм и произвольную ориентировку. Часть этих микротрещин заполнена греналью и шлаковым расплавом (см. рис. 9). Наличие сетки трещин свидетельствует о значительных механических или термических силовых воздействиях и напряжениях, превышающих прочность гарнисажа. Формирование трещин, очевидно, обуславливает периодическое обрушение и циклическое обновление локальных участков стен рабочего пространства доменной печи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В отличие от доменных печей других металлургических комбинатов, например НЛМК, ЗСМК [14–17], гарнисаж доменной печи № 6 ЕВРАЗ НТМК имеет аномально высокое содержание соединений титана, ванадия, цинка, а также тяжелых цветных металлов и серы.

Все 20 исследованных образцов гарнисажа представляют собой исключительно сложные по химико-минеральному составу и весьма неоднородные по микроструктуре и свойствам много-



Рис. 9. Микроструктура гарнисажа разновидности 5 (образец Г10). Образец состоит из двух разновозрастных систем микротрещин: первичная (обозначена овалом), заполненная преимущественно КНТВ 1, и более поздние вторичные 2, залитые шлаковым расплавом; белое — КНТВ; серое — шлаковые силикаты. Следует отметить, что первичные трещины переходят во вторичные (нижняя часть снимка), а вторичные трещины пересекают первичные, обогащенные КНТВ. $\times 100$. Свет отраженный

фазные композиционные металл-керамические материалы, в состав которых входит более чем 30 неорганических соединений (минеральных фаз).

Ранее в нижней части шахты доменной печи НТМК авторами были установлены генетические группы гарнисажа: массообменный и металлургический [18]. В настоящем исследовании вещественного состава и микроструктуры гарнисажа выявлено 5 его структурно-генетических разновидностей: 1 — карбидно-металлический (КНТВ + Fe + Fe_3C); 2 — карбидно-силикатный (КНТВ + шлаковые силикаты); 3 — углеродистый (графит + полуграфит + аморфный углерод + SiC); 4 — корундосодержащий (корунд + ZnO + $ZnAl_2O_4$ + шлаковые силикаты); 5 — полифазный (содержит соединения разновидностей 1–4). Наиболее высокую огнеупорность имеют разновидности 1 и 2, представленные греналью (температура полного плавления выше $1700^\circ C$).

«Козловой» чугуна (образец Г13) представляет собой смесь разновидностей 1 и 2, которые при максимальной температуре в горне 1650 – $1700^\circ C$ находятся в термопластичном состоянии с высокой вязкостью и отсутствием жидкотекучести. Это объясняется высокой температурой плавления составляющих гренали: TiN ($T_{пл} = 3205^\circ C$), TiC ($T_{пл} = 3250^\circ C$), VC ($T_{пл} = 2830^\circ C$), VN ($T_{пл} = 2360^\circ C$), которые образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов (Ti, V)(C, N), что обусловлено близкими значениями параметров элементарной ячейки кристаллов. Общей тенденцией изменения состава гарнисажа по

высоте нижнего строения доменной печи является снижение удельного объема гренали от лещади к распару.

Результаты структурно-генетического анализа показали, что кокс в доменной печи выполняет две функции. Кроме основной функции (карботермического восстановления железа и переходных металлов из сырья) он активно участвует в формировании наиболее химически и термически износоустойчивого гарнисажа. Наиболее вероятной причиной графитизации кокса в доменной печи является термобарогенез [12], т. е. воздействие высоких температуры и давле-

ния вышележащих слоев шихты и чугуна в сочетании с химической активностью продуктов плавки. Физико-химический механизм графитизации кокса в гарнисаже доменных печей требует дополнительного изучения.

По текстурно-структурным характеристикам углеродистого и других типов металлургического гарнисажа выявлен циклический характер формирования гарнисажа и его разрушения под воздействием высокого динамического давления столба материалов в шахте и горне, а также возможных термоударов при длительной работе доменной печи.

Библиографический список

1. **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.
2. **Газалеева, Г. И.** Развитие технологии титаномagnetитов, перспективы ее широкого использования в России и СНГ, комплексное использование сырья / Г. И. Газалеева // Труды конгресса с международным участием и конференции молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований «Техноген-2019». — Екатеринбург : УрО РАН, 2019. — 656 с.
3. **Борисенко, Л. Ф.** Рудные месторождения СССР. В 3 т. Т. 1 / Л. Ф. Борисенко, М. Б. Бородаевская, В. В. Бурков [и др.] ; под общ. ред. В. И. Смирнова. — М. : Недра, 1974. — 328 с.
4. **Овчинников, Л. Н.** Полезные ископаемые и металлогения Урала / Л. Н. Овчинников. — М. : Геоинформмарк, 1998. — 412 с.
5. **Яковлев, В. Л.** Методика геометризации качественных характеристик Гусевгорского месторождения титаномagnetитовых руд / В. Л. Яковлев, Ю. В. Лаптев, А. М. Яковлев // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2015. — № 11. — С. 286–296.
6. **Филиппов, В. В.** Исследование условий формирования гренали при плавке титаномagnetитов Качканарского ГОКа / В. В. Филиппов, В. С. Рудин, А. Ю. Чернавин [и др.] // Сталь. — 2000. — № 5. — С. 15–19.
7. **Bergsma, D.** Fundamentals of titanium-rich scaffold formation in the blast furnace heath / D. Bergsma, R. J. Fruehan // Ironmaking Conference Proceedings. — 2001. — P. 297–312.
8. **Гостенин, В. А.** Структура карбонитридного гарнисажа, образующегося в горне и лещади / В. А. Гостенин, А. Л. Сibaгатуллин, В. П. Мавров [и др.] // Сталь. — 2007. — № 2. — С. 29, 30.
9. **Емлин, Б. И.** Справочник по электротермическим процессам / Б. И. Емлин, М. И. Гасик. — М. : Металлургия, 1978. — 288 с.
10. **Самсонов, Г. В.** Тугоплавкие соединения : справочник по свойствам и применению / Г. В. Самсонов. — М. : Металлургиздат, 1963. — 400 с.
11. **Белянкин, Д. С.** Петрография технического камня / Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов, В. В. Лапин. — М. : Изд-во АН СССР, 1952. — 583 с.
12. **Перепелицын, В. А.** Основы технической минералогии и петрографии / В. А. Перепелицын. — М. : Недра, 1987. — 255 с.
13. Толковый металлургический словарь ; под ред. В. И. Куманина. — М. : Русский язык, 1989. — 446 с.
14. **Каверзин, А. М.** Исследование гарнисажа и футеровки в горне доменной печи № 2 АО «ЕВРАЗ ЗСМК» (Сообщение 1) / А. М. Каверзин, В. Г. Щипицын, А. В. Ващенко [и др.] // Черная металлургия. Бюл. научно-технической и экономической информации. — 2018. — № 8. — С. 17–29.
15. **Каверзин, А. М.** Исследование гарнисажа и футеровки в горне доменной печи № 2 АО «ЕВРАЗ ЗСМК» (Сообщение 2) / А. М. Каверзин, В. Г. Щипицын, А. В. Ващенко [и др.] // Черная металлургия. Бюл. научно-технической и экономической информации. — 2018. — № 9. — С. 9–24.
16. **Курунов, И. Ф.** Исследование состава и структуры гарнисажа горна ДП № 6 НЛМК (Сообщение 1) / И. Ф. Курунов, А. С. Близиных, В. Н. Титов [и др.] // Черная металлургия. Бюл. научно-технической и экономической информации. — 2019. — Т. 75, № 2. — С. 166–181.
17. **Шепетовский, И. Э.** Исследование состава гарнисажа в горне доменной печи Косогорского металлургического завода, выплавляющей ферромарганец с использованием шунгита (Сообщение 1) / И. Э. Шепетовский, А. Г. Шалыгин, М. Р. Садрудинов [и др.] // Черная металлургия. Бюл. научно-технической и экономической информации. — 2019. — Т. 75, № 4. — С. 432–447.
18. **Перепелицын, В. А.** Некоторые процессы образования гарнисажа в шахте доменной печи / В. А. Перепелицын, А. С. Фрейденберг, И. Н. Сорокин // Огнеупоры. — 1976. — № 2. — С. 39–42. ■

Получено 01.06.20

© В. А. Перепелицын, К. Г. Земляной,
К. В. Миронов, А. А. Форшев,
Ф. П. Николаев, Л. В. Сушиников, 2020 г.

К. т. н. **А. С. Тимофеева**¹ (✉), **В. Д. Шишкин**², **Н. А. Морозова**²

¹ Старооскольский технологический институт имени А. А. Угарова (филиал ФГАОУ ВО НИТУ «МИСиС»), г. Старый Оскол, Россия

² ЗАО «ПКФ «НК», г. Старый Оскол, Россия

УДК 666.762.1:666.974.2]:621.746.047

ПОДБОР ОГНЕУПОРНОГО БЕТОНА ДЛЯ СТАКАНОВ-ДОЗАТОРОВ ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОВША МНЛЗ

Представлены экспериментальные исследования по выбору огнеупорного бетона для стакан-дозатора промежуточного ковша при непрерывной разливке стали. В экспериментах рассмотрены три вида огнеупорного бетона, определены их основные теплофизические свойства и выбран огнеупорный бетон с наилучшими рабочими характеристиками. Из выбранного огнеупорного бетона были изготовлены и апробированы в производственных условиях стаканы-дозаторы, которые показали хорошие результаты при непрерывной разливке стали.

Ключевые слова: стакан-дозатор, непрерывная разливка стали, МНЛЗ, зарастание канала, огнеупорный бетон, заполнитель.

В мире более 80 % стали получают на машинах непрерывного литья заготовок (МНЛЗ). По сравнению с разливкой в изложницы этот метод наиболее эффективен по длительности процесса разливки и экономии металла. Однако для МНЛЗ необходимы высококачественные сложнофасонные огнеупорные изделия, такие, например, как стаканы-дозаторы.

Одной из проблем, возникающих при использовании стакана-дозатора при непрерывной разливке стали, является затягивание его канала, ограничивающее количество разливаемого металла и снижающее качество заготовки [1]. Причина затягивания стакана-дозатора — «намерзание» стали в канале в результате снижения ее температуры и высокой теплопроводности материала стакана-дозатора. К тому же часто происходит прилипание к стенкам неметаллических и шлаковых включений в процессе разливки. При этом прожигание канала стакана-дозатора кислородом отрицательно сказывается на процессе разливки в целом из-за ухудшения организации струй, поступающих в кристаллизаторы, вследствие нарушения геометрии внутренней полости стакана-дозатора.

Соответственно, это значительно увеличивает степень вторичного окисления стали.

С другой стороны, в результате взаимодействия жидкого металла с материалом стакана-дозатора может происходить его пропитка оксидами железа, марганца, кремния и алюминия, а в случае образования легкоплавких фракций на границе металл-огнеупор — размывание стенки стакана (рис. 1).

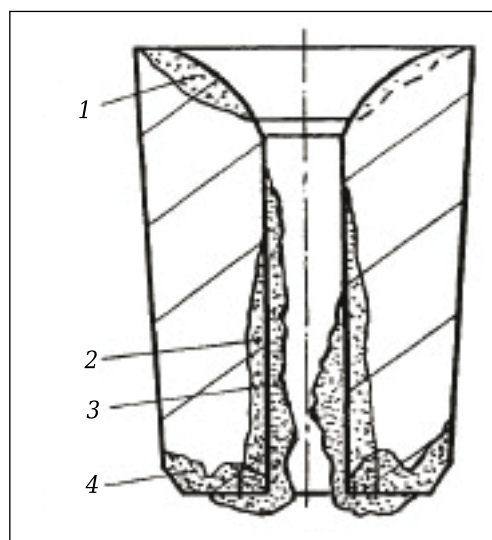


Рис. 1. Схематический износ стакана-дозатора в процессе разливки: 1 — разрушение в зоне контакта с головкой стопора; 2 — эрозия вследствие разрушения при контакте со струей металла; 3 — зарастание внутренней полости; 4 — разрушение в зоне контакта с погружаемым стаканом



А. С. Тимофеева
E-mail: uked@yandex.ru

Особенностью разливки стали открытой струей через стакан-дозатор является малое сечение его внутренней полости в зависимости от скорости разливки и сечения заготовки. При этом поддержание уровня металла в кристаллизаторе осуществляется за счет изменений скорости вытягивания заготовки и уровня металла в промежуточном ковше. Возможности таких методов регулирования расхода металла крайне ограничены в сравнении с разливкой через стопор-моноблок или шиберный затвор. Соответственно, стабильность разливки в течение всего цикла работы промежуточного ковша может быть достигнута только при условии сохранения постоянного сечения стакана-дозатора [2].

Выбор конструкции и материала стакана-дозатора для промежуточного ковша при разливке на сортовых МНЛЗ представляется весьма важным с точки зрения разливки стали длинными сериями. Огнеупоры для производства стаканов-дозаторов должны соответствовать следующим требованиям:

- температура применения не ниже 1600 °С, высокая прочность, хорошая термостойкость, минимальная усадка;

- чистый химический состав заполнителя огнеупорного материала, фракция заполнителя не крупнее 6 мм;

- максимально допустимая температура плавления вяжущего.

Таким требованиям может соответствовать огнеупорный бетон, так как он больше подходит для получения сложнофасонных изделий с низкой пористостью, чего практически невозможно добиться при формовании обычных огнеупоров из полусухих масс. Однако состав и свойства огнеупорных масс и бетонов, применяемых для производства таких изделий, как стаканы-дозаторы, мало освещены в литературе. В этой связи актуальны исследования, направленные на выбор оптимального состава стакана-дозатора для непрерывной разливки стали.

В настоящий момент на рынке основная часть стаканов-дозаторов изготавливается из дорогих магнезиальных материалов. Однако теоретические исследования показали, что их можно заменить более дешевыми алюмосиликатными материалами с высоким содержанием Al_2O_3 , в частности корундовыми. Их температура применения зависит от содержания Al_2O_3 и может составлять от 1600 до 1850 °С, корундовых до 2000 °С.

Корундовые бетоны на глиноземистом и высокоглиноземистом цементе при нагреве от 700 до 1000 °С разупрочняются; их прочность при этом составляет 70 % исходной. Заполнителями для получения таких бетонов служат электроплавленный и спеченный корунд, бой корунда. Рабочая температура и механические характеристики электрокорунда и периклазовых мате-

риалов примерно одинаковы, что позволяет заменить их на более дешевый электрокорунд. В настоящей работе в качестве заполнителя бетона использовали материалы алюмосиликатной группы. Состав бетонных образцов исследовали на спектрометре «Спектроскан МАКС-GV» в лаборатории ЗАО «ПКФ «НК».

Для сравнительной характеристики огнеупорных бетонов были выбраны 3 образца огнеупорного бетона с одинаковым химическим составом (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO, MgO и незначительное количество других компонентов). В качестве заполнителя для образца огнеупорного бетона № 1 был взят муллит (Al_2O_3 от 60 %), для образца № 3 — электрокорунд (Al_2O_3 от 95 %). Огнеупорная бетонная масса для образца № 2 была изготовлена на основе электрокорунда КС-95.

На основе анализа публикаций [2–7] был выбран состав огнеупорного бетона № 3 (основной заполнитель — электрокорунд, вяжущее — цемент СМА-72). Образцы трех видов бетона были получены методом виброформования. Компоненты огнеупорного материала взвешивали в необходимых пропорциях, засыпали в бетономеситель принудительного действия и перемешивали в течение 1 мин. Затем к сухой смеси добавляли воду и полученную массу перемешивали 6 мин до оптимальной консистенции. Далее формы, закрепленные на вибростоле, заполняли массой, вибрировали в течение 1 мин и устанавливали в увлажняющую камеру на 3 сут для равномерного схватывания. Полученные образцы извлекали и определяли их массу и размеры.

Все образцы были проверены на остаточное изменение размеров при нагреве согласно стандартной методике — по разности объема образцов до и после нагрева по заданному режиму с пересчетом полученной объемной усадки (или роста) на линейную усадку. Эксперименты были проведены с двумя образцами-кубами с ребром 70 мм каждого вида бетона. Образцы измеряли, помещали в печь, выдерживали в ней в течение 2 ч при 1300 °С и охлаждали до 100 °С в печи. Затем образцы извлекали и снова определяли их размеры. По стандартной методике оценивали также открытую пористость образцов (табл. 1).

Образцы бетона № 1 имели высокую усадку из-за меньшего содержания Al_2O_3 в составе заполнителя. Образцы бетона № 2 показали наибольшую пористость, поскольку при виброформовании зерна заполнителя не полностью прилегают друг к другу и остаются поры.

Термостойкость определяли на двух образцах-кубах с ребром 50 мм каждого из трех образцов бетона после обжига в камерной электропечи ТК.15.1300.1Ф. Предел прочности при сжатии определяли на образцах-кубах с ребром 70 мм по стандартной методике. Образцы, прошедшие сушку и обжиг, испытывали на прессе ИП-1А-1000 ПК. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 1. Результаты определения усадки и пористости образцов

Образец бетона	Номер образца-куба	Усадка, %			Открытая пористость, %
		по высоте	по ширине	среднее значение	
№ 1	1	0,52	0,57	0,55	19
	2	0,68	0,51	0,6	18,5
№ 2	1	0,4	0,4	0,4	25,5
	2	0,35	0,5	0,42	24,7
№ 3	1	0,4	0,3	0,35	15,5
	2	0,2	0,2	0,2	15,9

Образцы бетона № 2 показали наихудшие результаты, что обусловлено методом их изготовления. Все образцы имели приемлемую термостойкость, но лучший результат показал бетон № 3.

Таким образом, образцы бетона № 1 не подходят для изготовления стаканов-дозаторов из-за их химического состава. Высокое количество низкоплавких соединений и низкое содержание Al_2O_3 приводят при взаимодействии с жидкой сталью к размыванию или залипанию изделия. Следовательно, изготавливать стаканы-дозаторы с муллитовым заполнителем, а также с заполнителем с меньшим содержанием Al_2O_3 нецелесообразно. Кроме того, этот вид огнеупорного бетона имеет высокую открытую пористость и небольшую прочность, что очень важно для службы стакана-дозатора. Образцы бетона № 2 также не подходят для производства стаканов-дозаторов, поскольку имеют самую низкую прочность и высокую открытую пористость. Образцы бетона № 3 показали наилучшие результаты и являются наиболее эффективными для изготовления ответственных огнеупорных изделий. Свойства полученного огнеупорного бетона № 3 полностью соответствуют требованиям, предъявляемым к огнеупорным бетонам для изготовления стаканов-дозаторов.

К стаканам-дозаторам, применяемым для непрерывной разливки стали, предъявляются следующие требования к внешнему виду:

Глубина раковин, мм, не более:
на рабочей поверхности.....3
на нерабочей поверхности.....5
Диаметр раковин, мм, не более:
на рабочей поверхности.....3
на нерабочей поверхности.....5
Отбитость углов и ребер:
на рабочей поверхности:
глубиной, мм, не более.....3
длиной, мм, не более.....5
на нерабочей поверхности:
глубиной, мм, не более.....7
длиной, мм, не более.....15
Трещины..... Не допускаются

На основе проведенных экспериментов был подобран состав огнеупорного бетона для производства стаканов-дозаторов. Рассчитан диаметр канала стакана-дозатора: от 0,034 (минимальный) до 0,058 м (максимальный). При этом скорость вытягивания заготовки составляет 1,36 т/мин. Диаметр канала принят равным

Таблица 2. Результаты определения прочности и термостойкости образцов

Образец бетона	Номер образца-куба	Предел прочности при сжатии*, Н/мм ²	Термостойкость, тепло-смены
№ 1	1	56,4 / 65,3	56
	2	46,2 / 59,1	50
№ 2	1	39,3 / 45,4	37
	2	37,1 / 49,0	29
№ 3	1	69,6 / 90,1	72
	2	72,3 / 89,2	81

* В числителе — до обжига образцов, в знаменателе — после обжига.

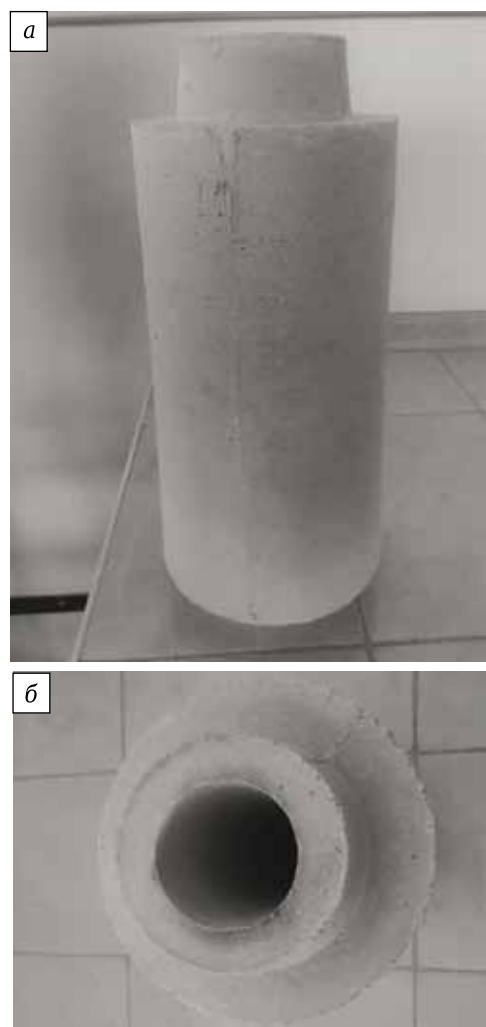


Рис. 2. Общий (а) и внешний вид стакана-дозатора (б)



Рис. 3. Влияние зарастания канала стакана-дозатора из огнеупорного бетона № 3 на время одной разливки

40 мм. На основе расчетов были изготовлены стаканы-дозаторы, которые соответствуют требованиям, предъявляемым к их внешнему виду.

Библиографический список

1. **Пройдак, Ю. С.** Влияние некоторых технологических факторов на разливаемость электростали на МНЛЗ / Ю. С. Пройдак, И. В. Деревянченко, Л. В. Камкина [и др.] // Міжнародні конференції: Литьє. Металургія. — Запорожье : Запорожская торгово-промышленная палата, 2013. — С. 281–283.
2. **Кащеев, И. Д.** Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок : справочник. Т. 1 / И. Д. Кащеев. — М. : Интермет Инжиниринг, 2018. — 347 с.
3. **Абдрахманов, Е. С.** Огнеупоры для металлургических и литейных печей : уч. пособие / Е. С. Абдрахманов, М. Ж. Тусулбекова. — М. : ПГУ им. С. Торайгырова, 2016. — 92 с.
4. **Кащеев, И. Д.** Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок : справочник. Т. 2 / И. Д. Кащеев. — М. : Интермет Инжиниринг, 2015. — 458 с.

В зависимости от зарастания канала стакана-дозатора из огнеупорного бетона № 3 было рассчитано время одной разливки (рис. 3).

Скорость разливки стали через стакан-дозатор из огнеупорного бетона № 3 максимальна, поскольку после одной разливки канал стакана зарастает на 1 мм, а при разливке через стаканы-дозаторы из других видов бетона этот показатель составляет от 3 до 5 мм. В результате производительность разливки увеличивается на 15 %. Кроме того, стоимость таких стаканов-дозаторов по сравнению со стаканами-дозаторами фирм Kun Steel Refractories Co., IFGL Refractories, Ltd, Ropczyce, S. A. меньше на 30 %.

5. **Честерс, Д. Х.** Огнеупоры в сталеплавильном производстве / Д. Х. Честерс. — М. : Metallurgizdat, 1961. — 262 с.

6. **Тюлькин, Д. С.** Разработка составов и технологии получения огнеупорных материалов на основе корунда и муллита с повышенной стойкостью к высокотемпературным деформациям : дис. ... канд. техн. наук. — Новосибирск, 2016. — 186 с.

7. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров : уч. пособие / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с. ■

Получено 29.09.19

© А. С. Тимофеева, В. Д. Шишкин,
Н. А. Морозова, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Открыт прием заявок для участия в отборе программы «УМНИК» (Фонда содействия инновациям) на площадке НИТУ «МИСиС». Станьте победителем и получите 500 тысяч рублей в течение двух лет на развитие своей идеи. (Участник может стать победителем программы «УМНИК» только один раз вне зависимости от места выступления и конкретного проекта). К участию в отборе программы «УМНИК» до-

пускаются граждане Российской Федерации возрастом от 18 до 30 лет включительно, у которых имеется в разработке собственный научно-инновационный проект.

Заявку на участие в конкурсе можно оставить на сайте <https://umnik.fasie.ru/> до 25.10.2020.

Куратор программы «УМНИК» в НИТУ «МИСиС»
Емелина Надежда Борисовна
Тел. +7 (926) 569-31-35
e-mail: nadyafx@mail.ru

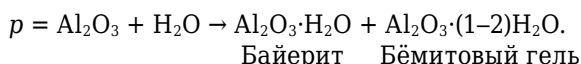
УДК 666.762.1:666.974.2

БЕСЦЕМЕНТНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ. Часть 5. БЦОБ на глиноземистых гидравлических вяжущих*

БЦОБ на основе глиноземистых гидравлических вяжущих по механизму твердения аналогичны НЦОБ и СНЦОБ. Для них характерны существенное упрочнение в интервале температур термообработки 200–300 °С и резкое разупрочнение в интервале 600–1000 °С. Введением в их состав кремнезоль или микрокремнезема можно не только уменьшить или устранить эффект разупрочнения, но и благодаря процессу мулитообразования повысить их прочность после обжига. По сравнению с НЦОБ БЦОБ на глиноземистых вяжущих характеризуются улучшенными термомеханическими свойствами. Приведена сопоставительная оценка БЦОБ на гидравлических вяжущих с другими видами огнеупорных бетонов.

Ключевые слова: низкоцементные (НЦОБ), сверхнизкоцементные (СНЦОБ) и бесцементные огнеупорные бетоны (БЦОБ), матричная система, глиноземистая связка (ГС), кремнезоль, микрокремнезем (МК), термомеханические свойства.

Недостатком большинства видов как НЦОБ, так и СНЦОБ, содержащих, как правило, микрокремнезем (МК), является его взаимодействие с СаО, содержащимся в ВГЦ. Это сопровождается образованием легкоплавких соединений — анортита и геленита с температурой плавления 1380–1450 °С [1–4]. Поэтому важным шагом в развитии технологий НЦОБ следует считать разработку БЦОБ с применением вяжущих гидратационного твердения на основе связки из *p*-глинозема [1–9]. Модификация *p*-глинозема, получаемая кратковременной термообработкой гиббсита при 600–900 °С, твердеет в контакте с водой в соответствии с реакцией



ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ПО ТЕХНОЛОГИИ И СВОЙСТВАМ. МАТРИЧНЫЕ СИСТЕМЫ

В качестве вяжущих на основе гидравлического *p*-глинозема наиболее известны связующие фирмы Almatiss марок Альфабонд 300 и Альфа-

бонд 500 [10–13]. Согласно [11] содержание в них Al_2O_3 составляет 91 и 84 % соответственно. Потери массы в них за счет удаления физически связанной воды в интервале 25–250 °С 2,9 и 6,0 %, а за счет химически связанной воды, удаляемой в интервале 250–1000 °С, 6,0 и 9,2 % соответственно. Таким образом, суммарное содержание связанной воды в этих видах глинозема может находиться в пределах 9–15 %. С учетом агломерированного состояния исходных порошков несмотря на наноразмерность индивидуальных частиц ($d \sim 20 \div 30$ нм) их медианный диаметр d_{50} , по разным данным, составляет 2,3–3,6 и 5,2–6,3 мкм для марок Альфабонд 300 и Альфабонд 500 соответственно. Согласно [12] глинозем Альфабонд 300 характеризуется удельной поверхностью частиц $S_{\text{уд}}$ 195 м²/г и истинной плотностью 2,72 г/см³. Ввиду гидратационного механизма твердения бетонов на глиноземе Альфабонд характерно резкое разупрочнение при термообработке. Однако температура деформации этих бетонов существенно выше, чем у НЦОБ и СНЦОБ сопоставимого состава. Огнеупорные бетоны на связке из *p*-глинозема являются промежуточными между НЦОБ и керамобетонами [4, 14–17].

Для бетонов на глиноземе Альфабонд характерно многократное уменьшение предела прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ при повышении температуры от 400 до 1000 °С [1, 11, 12]. Устранение этого недостатка достигается введением в бетон добавки микрокремнезема (МК), кремнезоль или ВГЦ. Очевидно, что огнеупорные бетоны на основе гидравлических разновидностей Al_2O_3 обладают как недостатками бетонов на ВГЦ (в частности, гидратационным

* Продолжение. Части 1–4 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 9 и 11 за 2019 г., № 1 и 3 за 2020 г.



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

разупрочнением или склонностью к разрывному разрушению при сушке), так и преимуществами керамобетонов (отсутствием в их составе легкоплавких соединений) [4, 14, 15]. При этом твердение бетонов как низкоцементных, так и на связке из *р*-глинозема, происходит по гидратационному механизму, т. е. сопровождается связыванием воды.

В публикации [11] приведены результаты исследований БЦОБ корундового состава с применением в качестве вяжущего 3 % глинозема Альфабонд 300 и Альфабонд 500. При сопоставимых основных показателях оказалось, что бетоны на глиноземе Альфабонд 500 после обжига при 1500 °С характеризовались высоким пределом прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ (147 против 121 МПа), но меньшей плотностью (3,06 и 3,13 г/см³) соответственно [11].

Все составы БЦОБ характеризуются исключительной полидисперсностью и многокомпонентным составом [16–19]. Поэтому, как предложено в данных [4, 20], их вполне обоснованно можно рассматривать как композиционные (гетерогенные) материалы. Исходные формовочные системы при их получении на макроуровне более удобно рассматривать как дисперсные бинарные системы, состоящие из двух компонентов или фаз: дисперсионной среды (ВКВС, вяжущей системы или суспензии высокодисперсных компонентов смеси) и дисперсной фазы (полидисперсного огнеупорного заполнителя). Исходя из этого, сформировавшийся огнеупорный бетон можно считать композиционным материалом, состоящим из матрицы (дисперсионной среды) и заполнителя. Условно допускается, что матрица обладает свойствами непрерывности, а заполнитель имеет границу раздела. При этом зерна заполнителей лишь ограниченно (с поверхности) взаимодействуют с вяжущей системой. Дисперсионная среда (вяжущая система), или матрица, условно принимается гомогенной. Она объединяет в единое целое многочисленные полидисперсные частицы заполнителя, что придает монолитность и заданную форму изделию или футеровке [4, 15, 20, 21]. Поэтому

становится очевидным исключительное влияние состава и свойств матричной системы БЦОБ на их характеристики. В конкретном случае в БЦОБ на гидравлическом вяжущем именно свойства матричной системы определяют основной их недостаток — разупрочнение в процессе первичной термообработки.

В соответствии с данными, изложенными в статье [12], была поставлена цель — изучение особенностей изменения свойств глинозема Альфабонд в процессе как термообработки (до 800 °С), так и обжига (до 1500 °С). В этой работе изучены образцы матричных систем БЦОБ, включающих как Альфабонд (с содержанием 10, 20 и 40 об. %, или от 7 до 31 мас. %), так и обожженный глинозем (корунд) с содержанием в пределах 60–90 %. При этом показатель дисперсности ($S_{уд}$) корунда в двух сериях опытов составлял 1,3 и 8,2 м²/г соответственно [12]. Объемная концентрация исходных высококонцентрированных суспензий как матричных систем БЦОБ равнялась 50 %, влажность в пределах 20,5–22,4 %. Образцы в виде цилиндров разных размеров формовали методом вибролитья с последующим их твердением (24 ч) в закрытом состоянии при 60 °С и относительной влажности 100 %, а затем сушили при 60 °С с выдержкой 24 ч. На рис. 1 показаны температурно-временные параметры удаления как свободной (несвязанной), так и химически связанной воды из образцов после их твердения; заштрихованная область охватывает интервал этих параметров в образцах всех составов как по содержанию глинозема Альфабонд (от 10 до 40 об. %), так и по его дисперсности.

Из рис. 1 следует, что основная часть свободной (физической или химически не связанной) воды удаляется как в процессе нагрева образцов до 120 °С (4 ч), так и при незначительной выдержке при этой температуре; при этом верхней кривой соответствуют показатели образцов с содержанием глинозема Альфабонд 10 %, нижней кривой — 40 %. В интервале I при 18-ч сушке образцов при 120 °С происходит удаление от 70 до 90 % свободной воды (в зависимости от содержания в образцах глинозема Альфабонд). В процессе последующего нагрева от 120 до 800 °С ($\tau = 6$ ч) удаляется химически связанная вода. Ее содержание составляет от 10 до 20 % от общей массы как свободной, так и связанной воды, содержащейся в материалах с указанными составами. Установлено [12], что при скорости нагрева образцов 2 °С/мин максимальные потери химически связанной воды (процесс дегидроксилирования) отмечаются в интервале 400–500 °С. В связи с этим по аналогии с НЦОБ БЦОБ на глиноземистой связке при ускоренной сушке могут подвергаться эффекту взрывного разрушения [1–4, 14].

На рис. 2, а, б показано влияние температуры термообработки (до 900 °С) и обжига (до 1500 °С) на общую пористость $P_{общ}$ образцов с разным

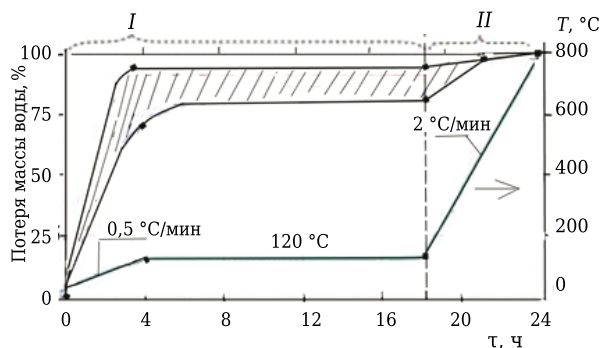


Рис. 1. Области относительной потери свободной (интервал I) и химически связанной воды (интервал II) в образцах матричной системы БЦОБ, содержащих от 10 до 40 об. % глинозема Альфабонд и 60–90 % обожженного глинозема разной дисперсности, от продолжительности τ и температуры нагрева T

содержанием глинозема Альфабонд (10–40 об. %) и глинозема пониженной и повышенной дисперсности. Видно, что исходные образцы (после твердения и сушки при 60 °С) характеризуются существенно различающейся $P_{общ}$ в зависимости от исходного состава. Если $P_{общ}$ образцов, содержащих глинозем пониженной дисперсности (см. рис. 2, а), находится в пределах 40–46 %, то у образцов с глиноземом повышенной дисперсности (см. рис. 2, б) $P_{общ}$ составляет 36–38 %. Заметный рост $P_{общ}$ образцов всех составов отмечается после их термообработки при 300 °С. Этой температуре, как видно из рис. 1, соответствует удаление свободной воды. У образцов, содержащих 10 и 20 % глинозема Альфабонд и высокодисперсный глинозем (см. рис. 2, б, кривые 1, 2), при всех температурах отмечаются близкие значения $P_{общ}$. У этих образцов максимальное увеличение $P_{общ}$ (до 47 %) отмечается при 900 °С, а в дальнейшем происходит постепенное ее уменьшение до 39 % при 1300 °С и до 16 % при 1500 °С. Соответствующие показатели $P_{общ}$ образцов с максимальным содержанием глинозема Альфабонд (40 %, см. рис. 2, б, кривая 3) при температурах обжига 1300–1500 °С существенно выше (на 5–8 %).

У образцов, содержащих глинозем пониженной дисперсности (см. рис. 2, а), отмечается существенно меньший эффект спекания или уменьшения $P_{отк}$. При этом видна разница показателей увеличения $P_{отк}$ в процессе термообработки (до 900 °С) у образцов с разным содер-

жанием глинозема Альфабонд. Если для кривых 1 и 2 (10 и 20 % связки) этот показатель составляет 3–4 %, то для кривой 3 (40 % связки) он равен 15 %. Для образцов этих составов даже при температурах обжига 1300 и 1500 °С характерно незначительное уменьшение $P_{отк}$. Так, если у образцов с содержанием глинозема Альфабонд 10 и 20 % (кривые 1, 2) при росте T от 1300 до 1500 °С $P_{общ}$ уменьшается на 2,0–2,5 %, то у аналогичных образцов с применением высокодисперсного глинозема — на 24 % (от 40 до 16 %, см. рис. 2, б). Вследствие этого минимальные значения пористости (после обжига при 1500 °С) образцов рассмотренных составов различаются почти в 3 раза (45 и 16 % соответственно).

Из рис. 2, в, г видно, что в образцах всех составов независимо от содержания в них глинозема Альфабонд и его дисперсности отмечается общая закономерность: максимальный рост прочности в интервале 300–500 °С и ее существенное снижение в интервале 700–900 °С. У образцов после термообработки при 300 °С отмечается 3-кратный рост прочности по сравнению с ее исходным значением несмотря на то, что пористость их при этом увеличивается (см. рис. 2, а, б).

Для образцов, содержащих высокодисперсный глинозем (см. рис. 2, г), до 500 °С характерна следующая закономерность: чем выше в них содержание глинозема Альфабонд, тем выше их прочность. Однако в интервале 800–1500 °С максимальной прочностью обладают образцы с ми-

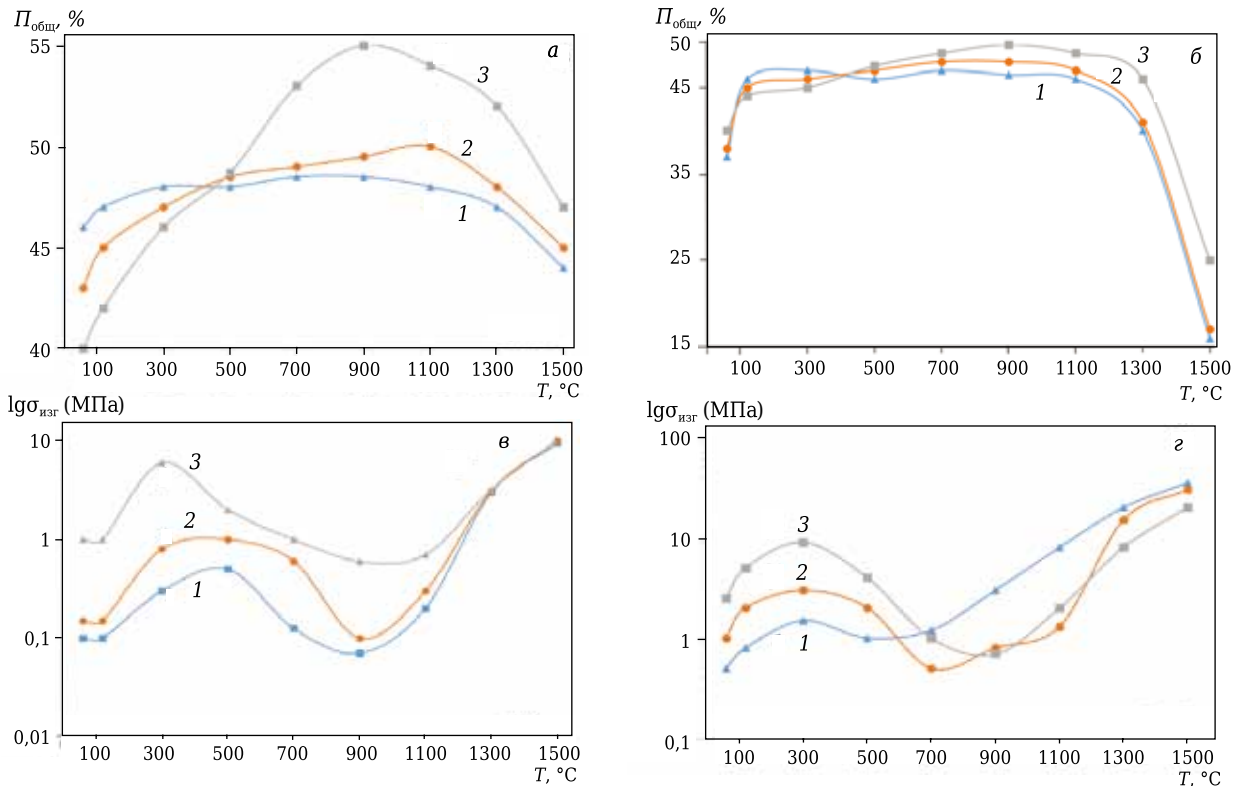


Рис. 2. Влияние T на $P_{общ}$ (а, б) и $\lg \sigma_{изг}$ (в, г) образцов на основе глинозема Альфабонд и глинозема пониженной дисперсности с $S_{уд} = 1,3 \text{ м}^2/\text{г}$ (а, в) и повышенной дисперсности с $S_{уд} = 8,2 \text{ м}^2/\text{г}$ (б, г). Содержание глинозема Альфабонд в образцах 10 (1), 20 (2) и 40 об. % (3)

нимальным (10 %-ным) содержанием глинозема Альфабонд (кривая 1). Для образцов этого же состава характерен минимальный (в 1,5 раза) показатель разупрочнения в интервале 300–500 °С (уменьшение $\sigma_{изг}$ от 1,5 до 1,0 МПа). Для образцов с содержанием 20 и 40 % глинозема Альфабонд этот показатель в интервалах 300–700 и 300–900 °С составляет 6 и 13 (уменьшение $\sigma_{изг}$ от 3 до 0,5 и от 9 до 0,7 МПа соответственно). У образцов, содержащих глинозем пониженной дисперсности (см. рис. 2, в), при всех температурах $\sigma_{изг}$ существенно ниже. Так, у образцов, соответствующих кривым 1 и 2, $\sigma_{изг}$ в 4–5 раз ниже, чем у аналогичных образцов (см. рис. 2, з). В значительной степени это обусловлено существенным различием их пористости (см. рис. 2, а, б). У образцов с содержанием 10, 20 и 40 % глинозема Альфабонд показатель разупрочнения

выше 900 °С составляет 4, 8 и 10 соответственно, а их $\sigma_{изг}$ после обжига при 1500 °С (9,5–10 МПа) в 2–3 раза ниже, чем у аналогичных образцов (см. рис. 2, з). Эти данные сопоставимы с аналогичной разницей их пористости (см. рис. 2, а, б).

Китайские исследователи [13] изучали свойства и структуру БЦОБ высокоглиноземистого состава с применением в качестве вяжущего гидравлического Al_2O_3 (НА) — Альфабонд 300. При этом бетоны с максимальным диаметром частиц ($D_{max} = 5$ мм) были получены из бокситового и андалузитового заполнителя (70 мас. %) и матричной системы (30 мас. %), в которой содержание (НА) варьировали в пределах 2–6 %. При этом матричная система характеризовалась постоянным содержанием (4 %) как МК ($d \leq 1$ мкм), так и высокодисперсного реактивного глинозема ($d_{50} = 1,2$ мкм). На рис. 3 показано

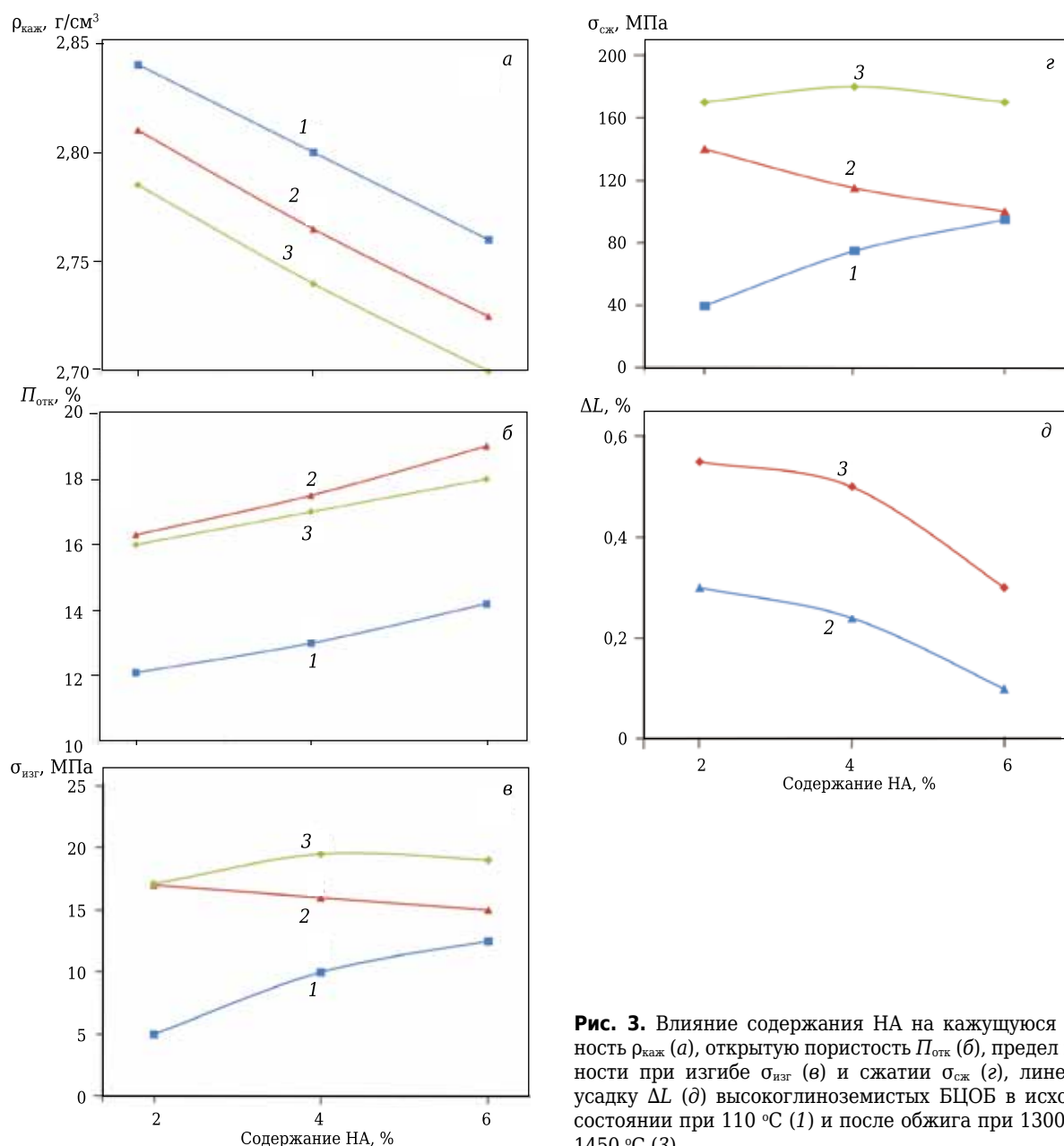


Рис. 3. Влияние содержания НА на кажущуюся плотность $\rho_{каж}$ (а), открытую пористость $P_{отк}$ (б), предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ (в) и сжатии $\sigma_{сж}$ (г), линейную усадку ΔL (д) высокоглиноземистых БЦОБ в исходном состоянии при 110 °С (1) и после обжига при 1300 (2) и 1450 °С (3)

влияние содержания НА на показатели БЦОБ в исходном состоянии и после обжига.

Как следует из рис. 3, а, для $\rho_{\text{каж}}$ бетонов как после сушки, так и после обжига (выдержка 3 ч) характерна прямолинейная зависимость. В соответствии с этим $P_{\text{отк}}$ с увеличением содержания связки повышается. При этом минимальными значениями $P_{\text{отк}}$ характеризуются бетоны всех составов в исходном состоянии (от 12 до 14 %). Соответствующие показатели $P_{\text{отк}}$ обожженных бетонов находятся в интервале 16–19 %; повышение пористости обусловлено дегидратацией вяжущего при термообработке [11, 12, 22].

Показатели как $\sigma_{\text{изг}}$, так и $\sigma_{\text{сж}}$ (см. рис. 3, в, г) исходных бетонов существенно (более чем в 2 раза) возрастают при увеличении содержания вяжущего от 2 до 4 %. Между тем у образцов бетона после обжига при 1300 °С при том же содержании вяжущего наблюдается заметное снижение как $\sigma_{\text{изг}}$, так и $\sigma_{\text{сж}}$. Следует отметить при этом, что при содержании вяжущего 6 % показатели $\sigma_{\text{сж}}$ на кривых 1 и 2 совпадают. При повышении температуры обжига до 1450 °С достигаются максимальные показатели $\sigma_{\text{изг}}$ и $\sigma_{\text{сж}}$; при этом влияние содержания связки практически нивелируется. Как следует из рис. 3, д, ΔL в процессе обжига с увеличением содержания вяжущего от 2 до 4 % уменьшается в 3 и 2 раза соответственно. Можно предположить, что эта особенность обусловлена более интенсивным процессом образования вторичного муллита, сопровождаемого эффектом роста [21] бетонов с повышенным содержанием гидравлического глинозема.

ЭФФЕКТ РАЗУПРОЧНЕНИЯ И СОПОСТАВИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА С ДРУГИМИ ОГНЕУПОРНЫМИ БЕТОНАМИ

Известно, что важным фактором в технологии изготовления бетонной футеровки и предварительно отформованных бетонных изделий является их исходная прочность как при распалубке, так и после сушки [2–6]. Из сопоставительных данных по $\sigma_{\text{изг}}$ разных видов огнеупорных бетонов [18] следует, что для БЦОБ на гидравлическом глиноземе их $\sigma_{\text{изг}}$ после выдержки при 50 °С и сушке при 110 °С составляет 1,8 и 4,0 МПа соответственно. Эти показатели ниже, чем у НЦОБ, но выше, чем у БЦОБ на кремнезольной связке. На рис. 4 в виде гистограмм показана сопоставительная оценка влияния термообработки в интервале 110–1000 °С на $P_{\text{отк}}$ и $\sigma_{\text{изг}}$ образцов бетонов высокоглиноземистого состава на глиноземистой связке (ГС) с аналогичными показателями бетонов на других вяжущих (ВГЦ, кремнезоль, коллоидный глинозем).

Из рис. 4, а следует, что в исходном состоянии (сушка при 110 °С) бетоны на ГС характеризуются достаточно низкой $P_{\text{отк}}$ (8 %) и достаточно высоким $\sigma_{\text{изг}}$ (4 МПа). По этим показателям

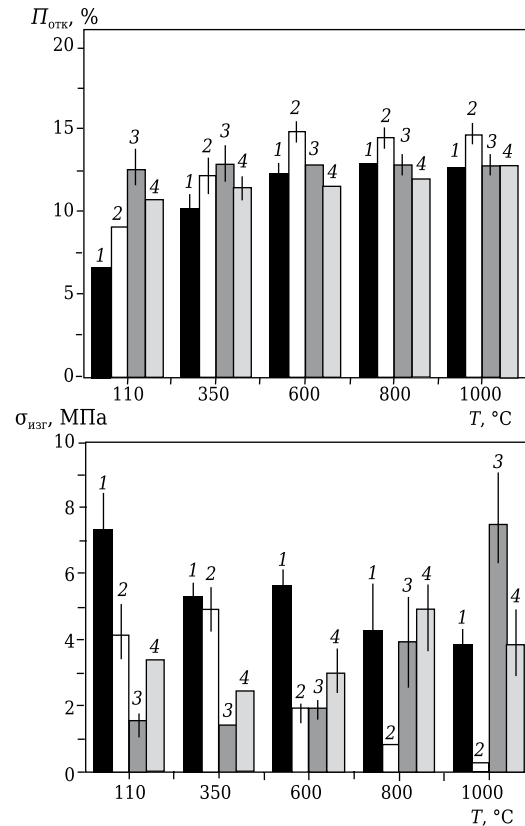


Рис. 4. Влияние T на $P_{\text{отк}}$ (а) и $\sigma_{\text{изг}}$ (б) высокоглиноземистых бетонов, полученных с применением 4 % разных вяжущих: 1 — ВГЦ; 2 — ГС; 3 — кремнезоль; 4 — коллоидный глинозем

бетоны на ГС уступают бетонам на ВГЦ, но существенно превосходят аналогичные БЦОБ на зольных связках. Выше 350 °С бетоны на ГС несмотря на существенный рост $P_{\text{отк}}$ (от 8 до 12 %) характеризуются заметным (на 20 %) увеличением $\sigma_{\text{изг}}$. Максимальное значение $P_{\text{отк}}$ бетонов на ГС (14,5 %) отмечается после термообработки при 600 °С. Превышение этой температуры при незначительном уменьшении $P_{\text{отк}}$ (на 0,5 %) сопровождается резким снижением $\sigma_{\text{изг}}$ до 1,0 и 0,3 МПа после 800 и 1000 °С соответственно (см. рис. 4, б). Несмотря на небольшую разницу в пористости (до 2 %) после повышенных температур термообработки, $\sigma_{\text{изг}}$ бетонов на ГС намного меньше, чем у бетонов других составов.

С учетом показателей $P_{\text{отк}}$ и $\sigma_{\text{изг}}$ (см. рис. 4) на рис. 5 показана их зависимость от температуры термообработки бетонов на ГС. Видно, что $P_{\text{отк}}$ бетона существенно повышается (от 8,0 до 14,5 %) только до 600 °С, а затем при повышении температуры до 1000 °С снижается только на 0,5 %. Между тем именно в интервале 600–1000 °С, характеризующем начальную стадию спекания, отмечается максимальная степень разупрочнения от 1,8 до 0,3 МПа (в 6 раз). В предшествующем интервале 350–600 °С при увеличении $P_{\text{отк}}$ на 2,5 % $\sigma_{\text{изг}}$ уменьшается менее чем в 3 раза (от 4,8 до 1,8 МПа). Из этих данных очевидно, что

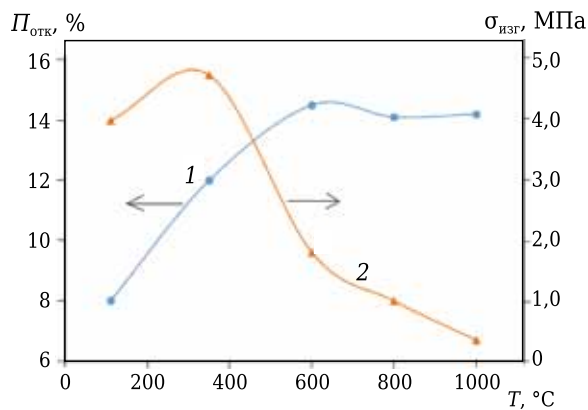


Рис. 5. Влияние T на $P_{отк}$ (1) и $\sigma_{изг}$ (2) высокоглиноземистых бетонов с 4 % ГС

причиной снижения $\sigma_{изг}$ бетонов в интервале 350–1000 °C не является их пористость. Как показано в статье [12], эффект разупрочнения в этом интервале температур происходит вследствие структурных изменений материала за счет процесса дегидроксилирования. Из рентгенограмм видно, что образовавшийся выше 200 °C бемитовый гель после термообработки выше 500 °C переходит в низкотемпературную форму $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [9, 12, 22]. Как следует из рис. 5, именно в интервале 500–1000 °C отмечается 10-кратное снижение $\sigma_{изг}$ (от 3 до 0,3 МПа). Между тем увеличение $P_{отк}$ при этом незначительное (от 12 до 14,5 %).

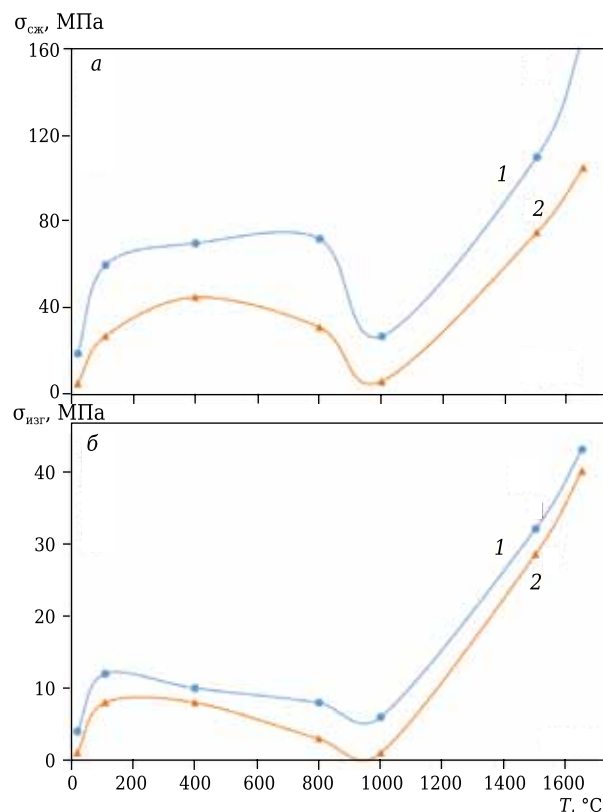


Рис. 6. Влияние T НЦОБ (1) и БЦОБ на ГС (2) на их $\sigma_{сж}$ (а) и $\sigma_{изг}$ (б). Выдержка при 20 и 110 °C 24 ч, при остальных температурах 5 ч

Аномальный характер этого эффекта разупрочнения следует также из того, что у аналогичных по механизму твердения НЦОБ, как следует из рис. 4, в интервале 110–1000 °C $P_{отк}$ увеличивается в 2 раза (от 6,5 до 13 %), но $\sigma_{изг}$ уменьшается менее чем в 2 раза (от 7,2 до 4,0 МПа). С учетом того, что в технологии БЦОБ рассматриваемого состава реализуется гидратационный механизм твердения, представляет интерес сопоставление прочности БЦОБ и аналогичных НЦОБ в этом интервале температур.

В статье [23] приведены сопоставительные исследования двух видов корундовых саморастекающихся бетонов, содержащих 70 % полифракционного табулярного глинозема с $D_{max} = 6$ мм и 30 % матричной системы из разных видов высокодисперсного Al_2O_3 (<45 мкм). Разница между двумя бетонами состояла в том, что для НЦОБ в качестве вяжущего использовали глиноземистый цемент СА-14 М (5 %), а для БЦОБ — Альфабонд 300 (3 %). Равными принимались как добавки диспергирующих глиноземов (1 %), так и влажность (4,9 %). Согласно табличным данным, приведенным в статье [23], на рис. 6 сопоставлены показатели $\sigma_{сж}$ и $\sigma_{изг}$ исследуемых бетонов в зависимости от температуры их термообработки и обжига.

Из показанных на рис. 6 данных очевиден гидратационный характер твердения БЦОБ на глиноземе Альфабонд. Это следует из того, что характер зависимости показателей прочности образцов БЦОБ от температуры обжига такой же, как у НЦОБ. Как у НЦОБ (кривые 1), так и у БЦОБ (кривые 2) наблюдается значительный рост прочности после сушки при 110 °C (выдержка 24 ч) по сравнению с образцами бетонов после сушки при 20 °C. Дальнейший рост T вплоть до 1000 °C сопровождается значительным уменьшением $\sigma_{изг}$ (см. рис. 6, б); значительное снижение $\sigma_{сж}$ происходит в интервале 800–1000 °C. При этом минимальные значения как $\sigma_{изг}$, так и $\sigma_{сж}$ сопоставляемых бетонов достигаются после термообработки при 1000 °C и объясняются тем, что в этом интервале температур достигается окончательная дегидратация матричной системы, а процесс ее спекания еще не проявляется. Следует отметить, что показанный на рис. 6, б (кривая 2) характер зависимости $\sigma_{изг}$ бетонов на ГС от T подобен аналогичной зависимости их матричных систем, что следует из рис. 2, г. У них, как и у бетонов, отмечаются существенный рост $\sigma_{изг}$ после термообработки при 200–300 °C и резкое снижение $\sigma_{изг}$ при 800–1000 °C.

Для огнеупорных бетонов с подобным характером зависимости прочностных свойств целесообразно ввести показатель разупрочнения K_p , определяемый как $K_p = \sigma_{исх}/\sigma_{min}$, где $\sigma_{исх}$ — показатель $\sigma_{сж}$ или $\sigma_{изг}$ исходного (высушенного при 100–110 °C) бетона; σ_{min} — минимальное значение $\sigma_{сж}$ или $\sigma_{изг}$ в изученном интервале

Показатели разупрочнения НЦОБ и БЦОБ в интервале 110–1000 °С

Показатель	НЦОБ		БЦОБ	
	σ , МПа	K_p	σ , МПа	K_p
$\sigma_{сж}$ 110 °С	60	2,2	27	4,5
$\sigma_{сж}$ 1000 °С	27		6	
$\sigma_{изг}$ 110 °С	12	2,0	8	8,0
$\sigma_{изг}$ 1000 °С	6		1	

температур (по рис. 6 при 110 и 1000 °С соответственно). Таким образом, K_p характеризует кратность снижения прочности в указанном интервале температур. В таблице приведены значения прочности, соответствующие температурам термообработки НЦОБ и БЦОБ 110 и 1000 °С, и рассчитанные из этих значений показатели их разупрочнения K_p . Видно, что у НЦОБ K_p значительно ниже, чем у БЦОБ на ГС. Такое разупрочнение огнеупорных бетонов на ГС является их значительным недостатком, поскольку многие бетонные монолитные футеровки перед эксплуатацией разогревают до 900–1100 °С (например, в желобах доменных печей) [4, 15, 21]. Следует отметить при этом, что некоторое уменьшение этого негативного эффекта может быть достигнуто введением в состав бетонов 3–5 % МК, способствующего низкотемпературному муллитобразованию и упрочнению материала [16, 17]. К недостаткам НЦОБ следует отнести также их старение при повышенной относительной влажности в процессе хранения [23].

По табличным данным статьи [23] на рис. 7 показана взаимосвязь соотношения $\sigma_{сж}/\sigma_{изг}$ как НЦОБ, так и БЦОБ. Видно, что сравниваемые огнеупорные бетоны характеризуются аналогичной зависимостью соотношения $\sigma_{сж}/\sigma_{изг} = f(T)$. Максимальные значения показателей ($K_p = 8 \div 10$) наблюдаются в интервале 600–1000 °С, который соответствует наиболее значимому разупрочнению материала. Отсюда следует вывод: показатели $\sigma_{изг}$ более чувствительны, чем показатели $\sigma_{сж}$, к разупрочнению бетонов за счет их дегидратации. Так, если у БЦОБ при повышении температуры от 110 до 800 °С $\sigma_{сж}$ несколько возрастает (от 27 до 30 МПа), то $\sigma_{изг}$ уменьшается от 8 до 3 МПа (в 2,7 раза). Аналогичная зависимость и у НЦОБ в этом интервале температур: $\sigma_{сж}$ увеличивается от 60 до 71 МПа, а $\sigma_{изг}$ снижается от 12 до 8 МПа. Как у исходных бетонов (после сушки при 110 °С), так и у бетонов после обжига при 1500 и 1650 °С с полностью сформировавшейся структурой значения $\sigma_{сж}$ только в 3–4 раза выше значений $\sigma_{изг}$.

Следует отметить, что показатель K_p сильно зависит не только от «теплового прошлого», но и от состава матричной системы, крупности заполнителя и метода формования. Из вышерассмотренных данных очевидно, что показатели $\sigma_{изг}$ более чувствительны к эффекту разупрочнения

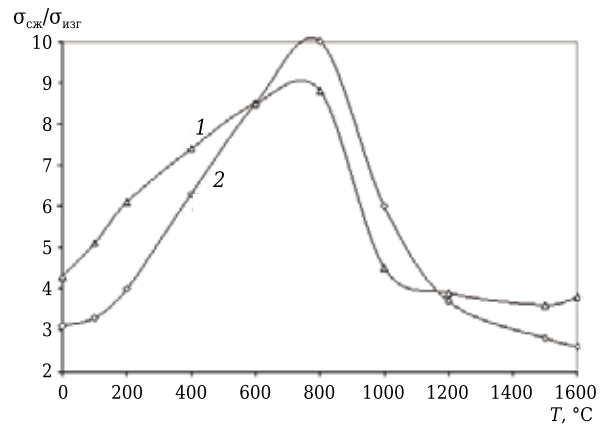


Рис. 7. Зависимость $\sigma_{сж}/\sigma_{изг}$ НЦОБ (1) и БЦОБ (2) от T

бетонов вследствие их дегидратации. С учетом дегидратации БЦОБ на глиноземе Альфабонд в процессе термообработки необходимо проведение длительного и четко регламентированного режима разогрева огнеупорных бетонов или изделий из них. Структурообразование бетонов и рост прочности после формования (укладки) с применением связующих определяются гидратацией низкотемпературных форм глинозема, из которых они состоят, с образованием бёмита, т. е. переходом части свободной воды в связанное состояние. Судя по данным ультразвуковых исследований [23], срок схватывания бетонов, содержащих Альфабонд, намного выше, чем у НЦОБ, и находится в пределах 200–350 мин. Оптимальное содержание связующего обычно составляет 3–4 %.

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ СМЕШАННЫХ ВЯЖУЩИХ

Известны примеры применения вяжущих смешанного состава, применяемых для устранения или уменьшения эффекта разупрочнения БЦОБ на глиноземистых вяжущих [2, 5–8, 13, 24]. В частности, весьма эффективно применение добавок кремнезольей, что, по данным [24], следует из рис. 8. Видно, что корундовые БЦОБ с комплексным составом вяжущего (кремнезоль и Альфабонд) характеризуются резким ростом $\sigma_{изг}$ в интервале 750–1250 °С [24]. При максимальной температуре обжига (1500 °С) их $\sigma_{изг}$ (42 МПа) более чем в 2 раза выше, чем у НЦОБ, и заметно выше, чем у БЦОБ на кремнезольном вяжущем. При этом до 1000 °С не отмечается характерного для БЦОБ на глиноземистом вяжущем эффекта разупрочнения. В этой же работе показано, что БЦОБ на композиционном вяжущем (Альфабонд + кремнезоль) после обжига при 1300 и 1450 °С характеризуются меньшей пористостью, а также большей горячей прочностью при изгибе в интервале 1150–1450 °С, чем НЦОБ. Так, при 1300 °С разница в $\sigma_{изг}$ достигает 50 % [24].

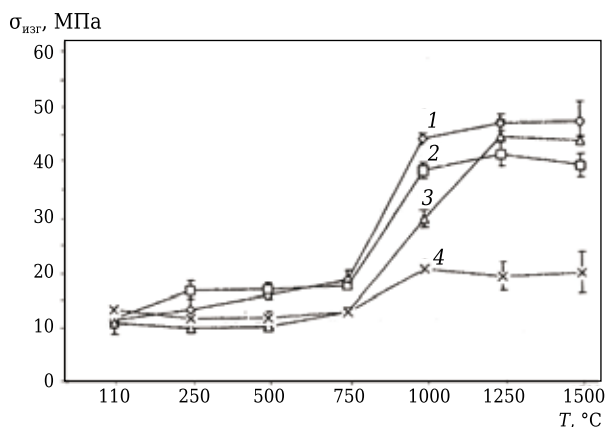


Рис. 8. Влияние T на $\sigma_{изг}$ образцов корундовых бетонов на разных вяжущих: 1 — кремнезоль (7,5 %); 2 — то же с добавкой 3 % МК; 3 — комбинированные (5 % кремнезоль + 3 % глинозема Альфабонд); 4 — ВГЦ (3 %)

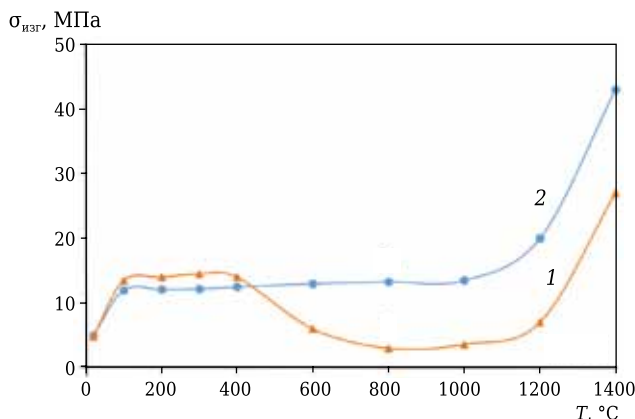


Рис. 9. Влияние температуры предварительной термообработки T на $\sigma_{изг}$ высокоглиноземистых бетонов: 1 — бетон на глиноземе Альфабонд; 2 — то же, с добавкой МК

Весьма эффективным для БЦОБ рассматриваемого типа является введение в состав их матричных систем МК. Так, на рис. 9, по данным [4, с. 460], показаны сопоставительные зависимости $\sigma_{изг}$ высокоглиноземистых БЦОБ разного состава от температуры предварительной термообработки. Видно, что для бетонов на глиноземе Альфабонд характерно практически 3-кратное уменьшение $\sigma_{изг}$ в интервале 400–1000 °C. У такого же бетона с оптимальным содержанием МК (~ 8 %) в этом же интервале отмечается плавный рост $\sigma_{изг}$. Характерно при этом, что и в интервале 1200–1400 °C $\sigma_{изг}$ бетона существенно выше (в 2 раза). Достигается это благодаря тому, что в бетонах этого состава успешно реализуется процесс муллитобразования [4, 15, 17, 21].

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Важным преимуществом огнеупорных бетонов на ГС по сравнению с аналогичными НЦОБ являются улучшенные термомеханические свойства, в частности высокотемпературная прочность [1–6, 25]. Этот аспект основательно изучен нор-

вежскими исследователями фирмы Elkem [25]. Были проанализированы образцы бетонов, полученных на основе заполнителей электрокорунда с $D_{max} = 4$ мм и матричной системы, состоящей из дисперсного глинозема с $d_{50} = 5$ мкм, 8 % МК повышенной чистоты (98 % SiO_2), гидравлического глинозема Альфабонд 200. В ряде случаев в качестве ускорителя схватывания вводили незначительные добавки ВГЦ (до 0,2 % по CaO).

Для исследования высокотемпературного $\sigma_{изг}$ была применена установка, оборудованная камерой предварительного нагрева и позволяющая одновременно нагревать до температуры испытания (1400, 1500 °C) десять образцов. Показатели высокотемпературного $\sigma_{изг}$ образцов оценивали как при достижении заданной температуры (нагрев со скоростью 300 °C/ч), так и при разной изотермической выдержке (вплоть до 24 ч). При изучении образцов, содержащих 5 % гидравлического глинозема и 8 % МК, было установлено (рис. 10), что $\sigma_{изг}$ при 1400 °C определяется преимущественно содержанием в бетоне муллита.

Если в начальный период (начало выдержки τ) содержание муллита весьма незначительно (~ 3 %), то и $\sigma_{изг}$ не превышает 5 МПа. Резкий рост как содержания муллита, так и $\sigma_{изг}$ отмечается при увеличении τ до 8 ч. Это обусловлено процессом активного муллитообразования матричной системы бетона за счет взаимодействия как гидравлического (Альфабонд), так и дисперсного глинозема с высокодисперсным МК. При увеличении τ до 24 ч содержание муллита в бетоне повышается до 13 %, а $\sigma_{изг}$ достигает 16 МПа [25].

Существенно влияет на высокотемпературный $\sigma_{изг}$ содержание в бетоне гидравлического глинозема (Альфабонд), что следует из рис. 11. Максимальными показателями $\sigma_{изг}$ при всех значениях τ характеризуются бетоны с минимальным содержанием глинозема Альфабонд (1 %). При этом следует отметить, что при незначительных

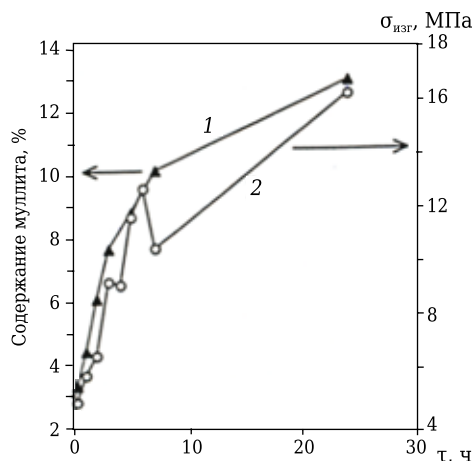


Рис. 10. Влияние τ при 1400 °C на содержание муллита (1) и $\sigma_{изг}$ бетона (2), содержащего 5 % гидравлического глинозема

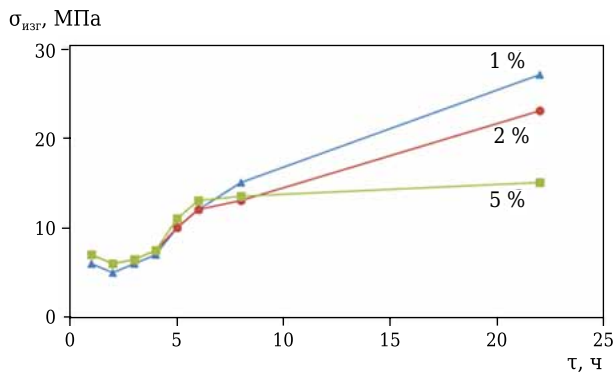


Рис. 11. Влияние τ при 1400 °С на высокотемпературный $\sigma_{изг}$ бетона с разным содержанием гидравлического глинозема (указано на кривых, %)

значениях τ (< 5 ч) разница в показателях $\sigma_{изг}$ бетонов с разным содержанием глинозема Альфабонд практически отсутствует. Однако в дальнейшем эта разница увеличивается и при $\tau = 22$ ч существенно возрастает у бетона с 5 % глинозема Альфабонд. При этом значение $\sigma_{изг}$ почти в 2 раза ниже, чем у бетона с 1 % глинозема Альфабонд.

На рис. 12 показано влияние τ при 1500 и 1400 °С на $\sigma_{изг}$ бетонов разного состава. Видно, что при температуре испытаний 1500 °С максимальное значение $\sigma_{изг}$ (~ 25 МПа) отмечается уже при $\tau = 2$ ч, а при максимальном значении τ (24 ч) уменьшается до 20 МПа. При пониженной температуре (1400 °С) в области низких значений τ (< 6 ч) значения $\sigma_{изг}$ не превышают 10 МПа, а при максимальном τ достигают 26 МПа.

В публикации исследователей фирмы Almatiss [11] приведены сопоставительные данные основных характеристик шпинельных бетонов (Al_2O_3 92,4–93,0 %, MgO 6,4 %) с разным составом вяжущего (2,5 % ВГЦ и 3,0 % глинозема Альфабонд 500). После обжига при 1500 °С бетоны характеризовались сопоставимыми показателями $\sigma_{изг}$ и $\sigma_{сж}$ (42–43 и 260–265 МПа соответственно) и $P_{отк}$ (16,5–17,4 %), а также разной температурой деформации под нагрузкой. У БЦОБ на глиноземе Альфабонд 500 показатели деформации (0,5 и 1,0 %) оказались на 40 и 55 °С выше, чем у СНЦОБ (1640 и 1700 °С соответственно) [11].

В отличие от рассматриваемых в настоящей статье БЦОБ на связке из p -глинозема, известных еще с 80-х годов прошлого века [1], за рубежом были разработаны и изучены бесцементные корундовые бетоны, матричной системой которых служили суспензии высокодисперсного обожженного глинозема в α -форме [26, 27]. Принимая во внимание их состав, технологию и структуру, эти системы можно рассматривать как разновидность керамобетонов [4, 14, 15, 21, 28]. Полученные БЦОБ характеризуются по сравнению с аналогичными НЦОБ улучшенными термомеханическими свойствами [26, 29, 30], что следует из рис. 13.

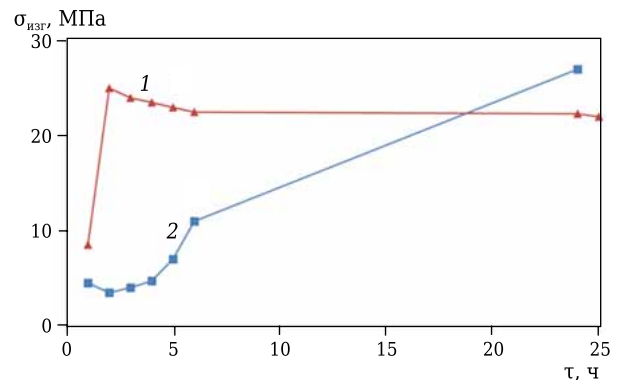


Рис. 12. Зависимость высокотемпературного $\sigma_{изг}$ бетона, содержащего 0,5 % глинозема Альфабонд и 0,5 % ВГЦ (0,08 % CaO), от τ при 1500 (1) и 1400 °С (2)

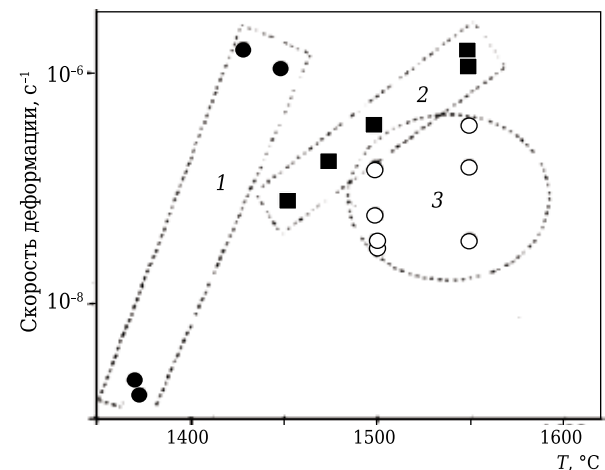


Рис. 13. Зависимость скорости деформации при испытании на крип (ползучесть) корундовых бетонов от T : 1 — СНЦОБ; 2 — БЦОБ на основе гидравлической p -формы Al_2O_3 ; 3 — БЦОБ с матричной системой из высокодисперсного α -глинозема

Максимальную скорость деформации при крипе (минимальную устойчивость к деформации) обнаруживают СНЦОБ (см. рис. 13, область 1), а минимальную — БЦОБ корундового состава (область 3) с матричной системой из высокодисперсного α -глинозема, являющиеся аналогом корундовых керамобетонов [21, 31–33]. Равная скорость деформации последних отмечается при температурах на 100–150 °С выше, чем у НЦОБ (см. рис. 13, область 1). БЦОБ на основе гидравлической p -формы Al_2O_3 занимают промежуточное положение (см. рис. 13, область 2). Их устойчивость к деформации существенно выше, чем у аналогичных СНЦОБ, для которых даже при содержании всего 0,5–1,0 % CaO характерна пониженная металлоустойчивость по сравнению с БЦОБ аналогичного состава [2–4, 11, 19]. При этом ухудшение их термомеханических и эксплуатационных характеристик обусловлено образованием относительно легкоплавких соединений, содержащих CaO (например, геленита).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

БЦОБ на глиноземистых гидравлических вяжущих характеризуются как недостатками НЦОБ и СНЦОБ (в частности, гидратационным разупрочнением или склонностью к разрывному разрушению при сушке), так и преимуществами керамобетонов (в частности, отсутствием в их составе легкоплавких соединений). По сравнению с НЦОБ БЦОБ отличаются улучшенными термомеханическими свойствами. БЦОБ по сравнению

с НЦОБ характеризуются повышенным показателем разупрочнения в интервале 600–1000 °С. Введением в состав бетонов кремнезелей или микрокремнезема можно не только устранить этот недостаток, но и благодаря процессу мулитообразования повысить прочность бетонов после обжига. Приведена сопоставительная оценка бетонов на гидравлических вяжущих с другими видами огнеупорных бетонов.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. **Pivinskii, Yu. E.** Refractory concretes of new generation. Cement free concretes / Yu. E. Pivinskii, M. A. Trubitsyn // *Refractories*. — 1990. — Vol. 31, № 7. — P. 435–440.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Огнеупорные бетоны нового поколения. Бесцементные бетоны / Ю. Е. Пивинский, М. А. Трубицын // *Огнеупоры*. — 1990. — № 8. — С. 6–16.
3. **Luz A. P.** Refractory castable engineering / A. P. Luz, M. A. J. Braulio, V. C. Pandolfelli. — Goller Verlag GmbH, Baden-Baden, Germany, 2015. — 734 p.
4. **Banerjee, S.** Monolithic refractories: a comprehensive handbook. World Scientific / The American Ceramic Society : Singapore, 1998.
5. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.
6. **Nouri-Khezrabad, M.** Nano-bonded refractory castables / M. Nouri-Khezrabad, M. A. Braulio, V. C. Pandolfelli [et al.] // *Ceram. Int.* — 2013. — Vol. 39. — P. 3479–3497.
7. **Sarkar, R.** Nanotechnology in refractory castables — an overview / R. Sarkar // *Refractories World Forum*. — 2018. — Vol. 10, № 1. — P. 22–31.
8. **Parr, Chr.** A review of bond systems for monolithic castable refractories / Chr. Parr, J. M. Auvray, M. Szeplidy [et al.] // *Refractories World Forum*. — 2015. — Vol. 7, № 2. — P. 62–72.
9. **Hongo, Y.** P-alumina bonded castable refractories / Y. Hongo // *Taikabutsu Overseas*. — 1988. — Vol. 9, № 1. — P. 35–38.
10. **Ma, W.** Mechanisms of reaction of hydratable aluminas / W. Ma, P. W. Brown // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1999. — Vol. 82, № 2. — P. 453–456.
11. **New Almatix Alphasond 300 global product data sheet.** GP-RCP/015/R04/1207/MSDS 834, 2004.
12. **Racher, Raymond P.** Improvements in workability behavior of calcium-free hydratable alumina binders / Raymond P. Racher, Rainer Kocke-Lorenz, Gunter Buchel [et al.] // *Proceeding of the UNITECR'05*, 2005, American Ceramic Society, Orlando. — P. 402–407.
13. **Salomão, R.** Hydratable alumina-bonded suspensions. Evolution of microstructure and physical properties during first heating / R. Salomão, M. A. Kawamura, A. D. V. Souza, J. Sakihama // *Interceram Refractories Manual*. — 2017. — P. 28–37.
14. **Zhang, Ju.** Microstructure and properties of hydratable alumina bonded bauxite-andalusite based castables / Ju Zhang, Quanli Jia, Shuai Yan [et al.] // *Ceram. Int.* — 2016. — № 42. — P. 310–316.

15. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 1. General information. HCBs and ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii // *Refract. Ind. Ceram.* — 2019. — Vol. 60, № 5. — P. 430–438.
16. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 1. Общие сведения ВКВС и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский // *Новые огнеупоры*. — 2019. — № 9. — С. 14–24.
17. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 2. High-alumina and corundum ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, E. M. Grishpun, A. M. Gorokhovskii // *Refract. Ind. Ceram.* — 2019. — Vol. 60, № 6. — P. 566–573.
18. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 2. Высокоглиноземистые и корундовые керамобетоны / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский // *Новые огнеупоры*. — 2019. — № 11. — С. 39–48.
19. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 3. Высокодисперсные виды кремнезема как эффективные компоненты огнеупорных бетонов / Ю. Е. Пивинский // *Новые огнеупоры*. — 2020. — № 1. — С. 28–38.
20. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 4. Огнеупорные бетоны на кремнезольных связующих / Ю. Е. Пивинский // *Новые огнеупоры*. — 2020. — № 3. — С. 20–29.
21. **Brailio, M. A.** Colloidal alumina as a refractory binder / M. A. Brailio, C. Tontrup, J. Medeiros, V. C. Pandolfelli // *In Proceedings of 35th Alajar Congress*, Lima, Peru, 2000. — P. 1–10.
22. **Lorenz, R.** Improved workability of calcia free alumina binder alphasond for non-cement castables / R. Lorenz, G. Buchel, A. Buhr [et al.] // *In Proceedings of the 47th International Colloquium on Refractories*, Aachen, Germany. — 2004. — P. 67–71.
23. **Pivinskii, Yu. E.** A study of components of the binding (matrix) system of new refractory concretes. Part 1. Components and general characteristics of binding systems / Yu. E. Pivinskii, V. Yu. Belousova // *Refract. Ind. Ceram.* — 1999. — Vol. 40, № 11. — P. 548–552.
24. **Пивинский, Ю. Е.** Исследование компонентов вяжущей (матричной) системы новых огнеупорных бетонов. Часть 1. Составы и общая характеристика вяжущей системы / Ю. Е. Пивинский, В. Ю. Белоусова // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 1999. — № 12. — С. 25–29.
25. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.

22. **Кайнарский, И. С.** Корундовые огнеупоры и керамика / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева, И. Г. Орлова. — М. : Металлургия, 1981. — 161 с.
23. **Бюхель, Г.** Характер старения бетонов, содержащих альфабонд и алюмокальциевый цемент / Г. Бюхель, И. Штиннессен, Д. Гуриш [и др.] // Новые огнеупоры. — 2007. — № 3. — С. 127–133.
24. **Ismael, M. R.** Thermo-mechanical properties of colloidal silica containing castables / M. R. Ismael, P. Bonadia, V. C. Pandolfelli // Refractories Applications and News. — 2010. — Vol. 15, № 1. — P. 19–23.
25. **Myhre, B.** Alumina based castables with very low contents of hydraulic compound. Part II. Strength and high-temperature reactions of no-cement castables with hydraulic alumina and microsilica / B. Myhre, K. Sunde // Proc. UNITECR 95, Kyoto, Japan. — 1995, Part II. — P. 317–324.
26. **Studart, A. R.** The termomechanical behavior of zero-cement, high-alumina castables / A. R. Studart, V. C. Pandolfelli // Am. Ceram. Soc. Bull. — 2000. — Vol. 79, № 10. — P. 53–60.
27. **Pivinskii, Yu. E.** Ceramic castables stage in the evaluation of flow-cement refractory concretes. Part 1 / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2000. — Vol. 41, № 1/2. — P. 3–7.
- Пивинский, Ю. Е.** Керамобетоны — заключительный этап эволюции низкоцементных огнеупорных бетонов. Часть 1 / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 1. — С. 11–15.
28. **Pivinskii, Yu. E.** Fundamentals of the technology of ceramconcrete / Yu. E. Pivinskii // Refractories. — 1978. — Vol. 19, № 1/2. — P. 102–111.
- Пивинский, Ю. Е.** Основы технологии керамобетонов / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1978. — № 2. — С. 34–42.
29. **Pivinskii, Yu. E.** A new generation unshaped refractories / Yu. E. Pivinskii, O. G. Us'yarov // Refract. Ind. Ceram. — 2006. — Vol. 47, № 1. — P. 30–36.
- Пивинский, Ю. Е.** Неформованные огнеупоры нового поколения / Ю. Е. Пивинский, О. Г. Усъяров // Новые огнеупоры. — 2006. — № 1. — С. 35–41.
30. **Zhong, W.** Effect of hydratable alumina binder on the creep behavior of cement free high alumina refractory castables / W. Zhong, R. Hubner, N. Rodrigues, V. C. Pandolfelli // UNITECR 97 Congress : proceedings. — Vol. 3. — P. 1337–1346.
31. **Pivinskii, Yu. E.** Preparation and properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 1. Mixed HCBS in the system electrocorundum – very fine quartz glass / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 25–31.
- Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Часть 1. Смешанные ВКВС в системе электрокорунд – высокодисперсное кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 1. — С. 28–36.
32. **Pivinskii, Yu. E.** Preparation and properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 2. Composition and properties of compacted ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 32–38.
- Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Часть 2. Состав и свойства пресованных керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 2. — С. 39–46.
33. **Pivinskii, Yu. E.** Preparation and properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 3. Casting and volume constancy of ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2010. — Vol. 51, № 1. — С. 88–94.
- Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Часть 3. Процессы литья и объемопостоянство керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 3. — С. 27–34. ■

Получено 26.03.20

© Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, 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>

Мохамед А. А. Аттия¹, Эмад Мохамед М. Эвайс² (✉)

¹ Хелуанский университет, отделение машиностроения, инженерный факультет в Хелуане, Хелуан, Каир, Египет

² Центральный металлургический научно-исследовательский институт (CMRDI), отделение огнеупорных и керамических материалов (RCMD), Хелуан, Каир, Египет

УДК 666.3:661.687]:621.43(620)

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ДЕТАЛЕЙ ДВИГАТЕЛЕЙ АВТОМОБИЛЕЙ ИЗ Si_3N_4 -КЕРАМИКИ С ДОБАВКОЙ $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ

Сделана попытка оптимизации керамического материала с целью придания ему улучшенных характеристик. Исследуется проблема технологии изготовления плотных керамических композитов на основе Si_3N_4 методом горячего прессования. Керамический материал состоит из эквимолекулярной смеси α - и β - Si_3N_4 с добавкой разных количеств $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ -шпинели в качестве спекающей добавки. Исследованы плотность, твердость, вязкость разрушения, пределы прочности при изгибе и сжатии при комнатной температуре полученной керамики с учетом ее микроструктуры. Результаты показали, что равномерно плотную структуру Si_3N_4 -керамики можно получить при введении в ее состав добавок разных количеств магнезиально-алюминатной шпинели. Кроме того, было обнаружено, что $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ -смесь внедряется в структуру Si_3N_4 -керамики, благодаря чему ускоряется рост зерен, увеличивается количество удлиненных зерен β - Si_3N_4 и оптимизируется соотношение их геометрических размеров. В результате увеличения доли MgO относительно Al_2O_3 в структуре шпинели улучшаются свойства нитридной керамики. Установлено, что горячепрессованная Si_3N_4 -керамика с вкраплениями частиц β - Si_3N_4 может успешно применяться для изготовления деталей автомобильных двигателей.

Ключевые слова: горячепрессованная Si_3N_4 -керамика, шпинель, микроструктура, вязкость разрушения, твердость, предел прочности при изгибе, предел прочности при сжатии при комнатной температуре.

ВВЕДЕНИЕ

Стремительно развивающиеся технологии постоянно требуют материалов с все более качественными характеристиками для каждого нового вида высокотехнологичной продукции. Имеется постоянный запрос на машины и электронное оборудование, обладающие все более высокой стойкостью и надежностью, более длительным сроком службы, высокой точностью и устойчивостью к суровым условиям эксплуатации. Развитие инженерной керамики является отчасти следствием этой потребности и развития новейших технологий. Ученые и производители играли ключевую роль в развитии инженерной керамики в течение последних 50 лет. В настоящее время керамические материа-

лы считаются одной из наиболее привлекательных и изучаемых групп материалов [1–7].

Если подходить к данной тенденции более конкретно, глобальные исследования в области керамики за последние несколько десятилетий были сосредоточены на нитриде кремния (Si_3N_4). Он считается очень важным инженерным керамическим материалом, обладающим уникальными свойствами: высокой прочностью при повышенных температурах, высокой стойкостью к термоудару и хорошей стойкостью к окислению при высокой температуре. Этот керамический материал незаменим при использовании в высокотемпературных структурах, например в компонентах тепловых двигателей. Следует отметить, что компоненты из Si_3N_4 могут использоваться при температурах примерно до 1400 °C [8–12].

Рынок Si_3N_4 быстро растет, особенно в тех областях, в которых требуется структурная и химическая стойкость. Имеются сведения [3, 4, 13–18] об изделиях из Si_3N_4 -керамики (детали газовых турбин и дизельных двигателей, роторы для турбокомпрессоров, режущие инструмен-



Э. М. М. Эвайс
E-mail: dr_ewais@hotmail.com

Таблица 1. **Зерновой и химический составы исходных порошков**

Порошок	d_{10} , мкм	d_{50} , мкм	d_{90} , мкм	Массовая доля, %				
				N	Si	O	Fe	C
α - Si_3N_4	0,29	1,24	2,43	36,7	59,5	1,4	0,2	0,08
β - Si_3N_4	0,59	2,04	4,83	36,5	59,6	1,4	0,2	0,09

ты, детали машин для вытягивания труб и экс-тродеров, шариковые и роликовые подшипники, уплотнения подшипников и запорных клапанов, сопла для дробеструйной или пескоструйной обработки, трубки для термпар, теплообменники, тигли для монокристаллического кремния, емкости для агрессивных веществ и расплавленных металлов, полупроводниковые приборы, нитевидные кристаллы для получения высокопрочной арматуры). Однако основным недостатком изделий из Si_3N_4 -керамики является их хрупкость. Поэтому предпринимается много усилий, направленных на улучшение пластичности и вязкости разрушения этих изделий [8–12].

Поскольку Si_3N_4 в виде природного минерала встречается очень редко, все изделия из Si_3N_4 -керамики получают синтетическим путем. Существуют разные способы получения порошков Si_3N_4 : прямое азотирование, карботермическое восстановление кремнезема, связывание в ходе химической реакции, химическое осаждение из паровой фазы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез [3, 19, 20–25]. Si_3N_4 существует в виде трех модификаций: более жесткой α -фазы (тригональной), менее жесткой β -фазы (гексагональной) и γ -фазы; α - и β -фазы могут быть получены при нормальном давлении азота и широко применяются в производстве передовой керамики. Недавно открытый γ - Si_3N_4 образуется только при очень высоком давлении и пока не нашел практического применения. β -Фаза является более стабильной и наиболее распространенной фазой в прессованных деталях, изготовленных из Si_3N_4 ; α -фаза необратимо превращается при высоких температурах в β -фазу [26–34].

Хотя Si_3N_4 -керамика демонстрирует превосходные технологические свойства при высоких температурах, ее изготовление представляет большие трудности. Si_3N_4 является соединением с высокой ковалентной связью, которое разлагается при 1877 °С, поэтому получить плотный нитридкремниевый материал без спекающих добавок невозможно. Имеются сведения [5, 8, 10, 13, 18, 43, 52, 53], что Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO , AlN и РЗЭ являются эффективными добавками, способствующими спеканию нитрида кремния. Следует отметить, что объемные компоненты обычно изготавливают разными способами: спеканием без давления [35–39], микроволновой обработкой [40], ударной активацией [41], горячим прессованием [11, 22, 29, 31, 42–45], горячим изостатическим прессованием [46, 47], искровым плазменным спеканием (SPS) [48–51].

Таким образом, оптимизация технологии получения плотной качественной керамики из нитрида кремния с улучшенными характеристиками является жизненной необходимостью.

В настоящей работе предпринята попытка получить плотную Si_3N_4 -керамику с повышенной пластичностью и улучшенными механическими свойствами. С этой целью были проведены эксперименты по горячему прессованию эквимолекулярных смесей керамики α - и β - Si_3N_4 с разным количеством спекающей (уплотняющей) добавки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ -шпинели. Изучены параметры уплотнения, микроструктура и механические свойства полученных материалов.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы

В качестве исходных порошков использованы порошки α - Si_3N_4 и β - Si_3N_4 (Fujian Sinocera Advanced Material Co., Ltd, Китай), порошки MgO и Al_2O_3 предоставлены Арабским научным бюро, Египет. Характеристика порошков приведена в табл. 1.

Горячее прессование

Из Si_3N_4 -порошков (α - и β - Si_3N_4) и спекающих добавок были изготовлены разные смеси. Порошки α - Si_3N_4 и β - Si_3N_4 с массовым отношением $\alpha/\beta = 1$ смешивали с разными соотношениями порошков MgO и Al_2O_3 . Порошки для каждой смеси смешивали и измельчали в шаровой планетарной мельнице в течение 6 ч. Состав шихт образцов приведен в табл. 2. Из полученной смеси порошков прессовали образцы размерами 35×6,5×7,5 мм и подвергали их горячему прессованию при 1800 °С в течение 20 мин под давлением 30 МПа в атмосфере CO/CO_2 . Парциальное давление оксида углерода (P_{CO}) было выше, чем парциальное давление диоксида углерода (P_{CO_2}). Горячее прессование порошков осуществляли в прямоугольной графитовой матрице высокой плотности, покрытой нитридом бора. Скорость нагрева и охлаждения в процессе спекания составляла соответственно 100 и 50 °С/мин. Воздействие уплотняющей нагрузки начиналось в

 Таблица 2. **Состав шихт опытных образцов, мас. %**

Образец	α - Si_3N_4	β - Si_3N_4	MgO	Al_2O_3
0	50	50	–	–
1	47,5	47,5	1,97	3,03
2	47,5	47,5	1,41	3,59
3	47,5	47,5	1,10	3,90

начале процесса нагрева и прекращалось в начале процесса охлаждения.

Свойства материала

Параметры уплотнения по кажущейся плотности и открытой пористости образцов определяли по JIS R2205–1974. Микроструктуру по отполированным поверхностям излома образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе (SEM) модели JSM-5410 (Jeol, Япония), оборудованном электронно-дисперсионным спектроскопом (EDS). Определяли морфологию, топографию, состав образцов и распределение частиц по размерам для оценки поведения образцов после спекания и зависимости их свойств от параметров спекания.

Показатели твердости и вязкости разрушения K_{Ic} измеряли при комнатной температуре на отполированной поверхности с учетом в среднем пяти отпечатков пирамиды Виккерса под нагрузкой 20 кг в течение 15 с; исследованы пути развития трещин. Вязкость разрушения рассчитывали на основании определения типа образовавшихся поверхностных радиальных трещин Палмквиста или развитых полудисковых трещин (halfpenny) [22, 30, 32–34, 54–59] по отношению $K_{Ic} = 0,0515 \cdot P/C^{3/2}$ или $K_{Ic} = 0,0726 \cdot P/C^{3/2}$ соответственно, где C — длина трещины, измеренная от середины отпечатка пирамиды Виккерса; P — инденторная нагрузка, Н.

Предел прочности при изгибе образцов при комнатной температуре (bending strength — BS) определяли на универсальной испытательной машине UH-F1000 KN (Shimadzu, Япония). В процессе измерения поддерживали равномерную интенсивность прямой нагрузки. Использовали систему нагружения в трех точках образца (наиболее подходящая схема для хрупких материалов) с интервалом 22,72 мм. Для измерения были изготовлены прямоугольные образцы с поперечным сечением $6,5 \times 7,5$ мм² [65]. Нагрузку на образец медленно прикладывали со скоростью траверсы 3 мм/мин. Было исследовано в среднем пять образцов каждого состава. Предел прочности при изгибе рассчитывали по формуле $BS = 3PL/2bd^2$, где P — разрушающее усилие; L — расстояние между опорами; b — ширина образца; d — толщина образца. Предел прочности при сжатии при комнатной температуре (cold crushing strength — CCS) рассчитывали по формуле $CCS = W/A$, где W — разрушающее усилие; A — площадь поперечного сечения образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура

По результатам исследования микроструктуры получали сведения о том, каким образом происходит уплотнение прессуемого горячим

способом Si_3N_4 -материала ($\alpha/\beta = 1$) с 5 мас. % добавки $MgO-Al_2O_3$ (при разном соотношении $MgO : Al_2O_3$), а также о том, как уплотнение влияет на механические свойства материала. На рис. 1 показаны СЭМ-микрофотографии образцов разного состава. Видно, что несколько удлиненных зерен Si_3N_4 внедрены в структуру мелкозернистого Si_3N_4 . Это указывает на рост зерен в процессе спекания образцов даже при низком количестве добавки $MgO-Al_2O_3$ (5 мас. %). На рис. 1, а, б показана микроструктура образца 1 с соотношением $MgO:Al_2O_3 = 1,97:3,03$. Обнаружено, что кристаллические фазы однородны и равномерно распределены в матрице. Кроме того, образующейся жидкой фазы, по-видимому, достаточно. Жидкая фаза способствует снижению пористости материала и получению уплотненной структуры образца 1. Таким образом, важнейшим параметром процесса горячего прессования является не только количество жидкой фазы, но и ее состояние.

На рис. 1, в, г показана микроструктура образца 2 с добавкой $MgO-Al_2O_3$ -шпинели ($MgO:Al_2O_3 = 1,41:3,59$). Видно, что уменьшение доли MgO в структуре шпинели способствует значительному росту зерен и увеличению количества образующихся удлиненных зерен $\beta-Si_3N_4$. Иначе говоря, пропорции частиц (соотношение длины и ширины) в образцах, полученных методом горячего прессования, улучшаются по мере образования шпинельной структуры. Однако дальнейшее снижение доли MgO и увеличение доли Al_2O_3 в структуре шпинели до соотношения 1,10:3,90 приводят к скоплению пор из-за ухудшения упаковки частиц порошка (см. рис. 1, д, е). Это указывает на то, что порошок не достиг предельной прессуемости в процессе горячего прессования и жидкость, находящаяся в порошке, противостоит его способности подвергаться сжатию. Это явление можно объяснить малым содержанием образовавшейся жидкой фазы, а также ее типом. Если бы вязкость образовавшейся жидкой фазы была низкой, а ее количество было бы достаточным, процесс горячего прессования прошел бы успешно с получением абсолютно плотного материала. Очевидно, что в образце 1 с самой высокой долей MgO в структуре шпинели образовалась наиболее подходящая микроструктура с достаточно укрупненными зернами и необходимой пористостью.

Уплотнение

Спекание в жидкой фазе важно для систем, которые трудно уплотнять спеканием в твердом состоянии, таких, например, как Si_3N_4 -керамика, которая обладает высокой степенью ковалентной связи. Жидкость обычно получается из смеси, по меньшей мере, двух порошков — основного компонента и добавки. При нагревании добавка

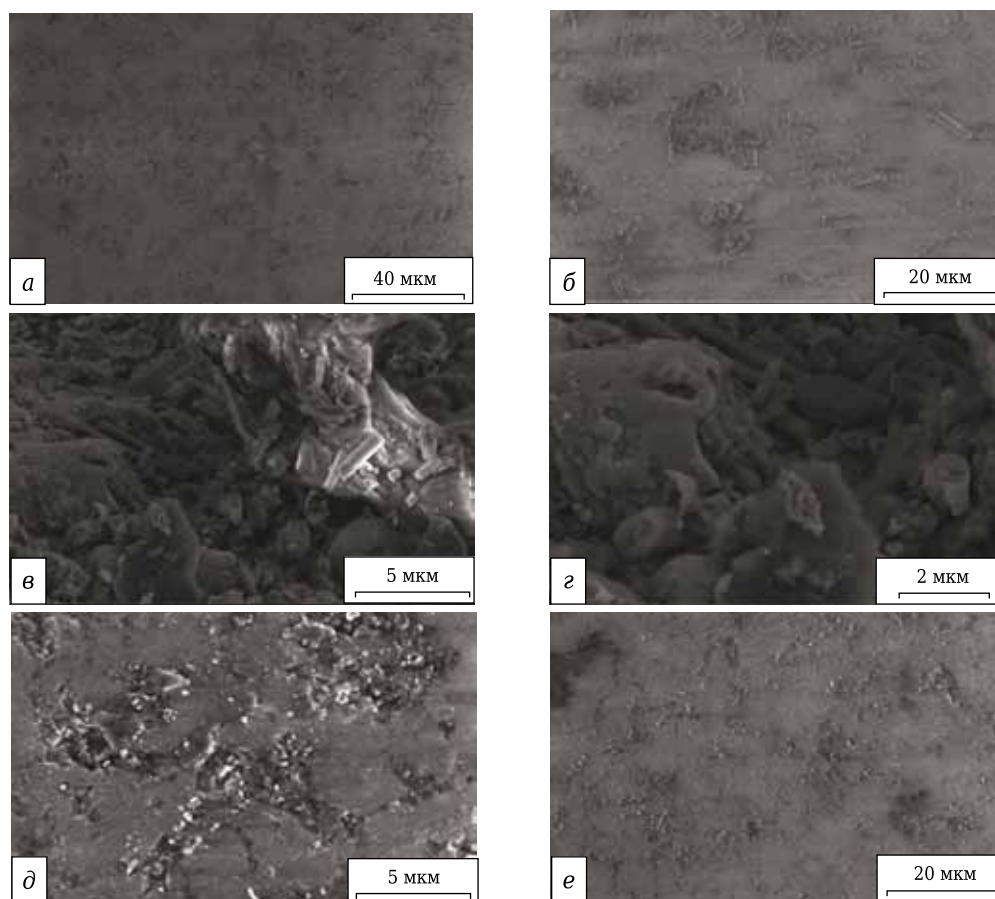


Рис. 1. СЭМ-фотографии горячепрессованных Si_3N_4 -образцов 1 (а, б), 2 (в, г), 3 (д, е)

плавится или вступает в реакцию с небольшим количеством основного компонента с образованием эвтектики. Количество жидкости, образующейся при температуре спекания, обычно находится в диапазоне 5–15 об. % [1, 3, 19, 42].

Механизм жидкофазного спекания Si_3N_4 может быть достигнут в несколько этапов. Слой SiO_2 (обычно 0,5–3 мас. %), который присутствует на поверхности исходных порошков $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, вступает в реакцию со спекающими добавками с образованием жидкой фазы, что облегчает перегруппировку частиц Si_3N_4 . Это является частью процесса уплотнения. Полное уплотнение достигается с помощью механизма жидкофазного спекания [3, 10–12, 21, 22, 29, 42, 52, 60–64]. Частицы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ растворяются в жидкости и осаждаются в виде $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ посредством восстановления фазового превращения. По мере продолжения спекания ядра частиц $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ растут до появления удлиненных зерен и образуют из них взаимосвязанную структуру. Можно утверждать, что абсолютно плотные компоненты невозможно получить без спекающих добавок. Тип и количество спекающих добавок определяют температуру образования жидкой фазы, начало уплотнения и скорость уплотнения при спекании. От них зависят также морфология

β -зерен, свойства фазы на границе зерен и, соответственно, высокотемпературные свойства. Действие добавки можно представить в виде следующих реакций [3, 10–12, 29, 54, 61, 62]:

Исходный порошок (Si_3N_4 + SiO_2 + примеси) + добавка
 ↓ Спекание
 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ + жидкая фаза (SiO_2 + добавка + Si_3N_4)
 ↓ Охлаждение

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ + аморфные/кристаллические фазы (SiO_2 + добавка)

Очевидно, что для того, чтобы в полной мере воспользоваться присущими нитриду кремния свойствами, желательно уплотнить Si_3N_4 без спекающих добавок. Однако из-за трудностей, связанных со спеканием чистого Si_3N_4 , исследуемый нитрид кремния без спекающих добавок (образец 0) выгорел [3, 18, 54]. Введение добавки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ к эквимолекулярным смесям α - и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ выявило разную степень уплотнения смесей в зависимости от количества и типа добавки.

Проведено горячее прессование смесей из Si_3N_4 ($\alpha/\beta = 1$) с добавкой 5 мас. % $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ с разным соотношением $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ (см. табл. 2). Результаты показали значительное улучшение параметров уплотнения при увеличении доли MgO в структуре шпинели (рис. 2). Кажущаяся

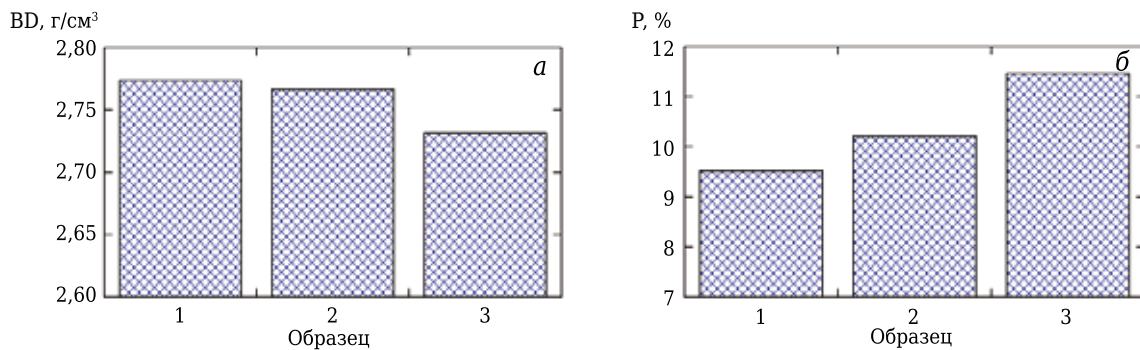


Рис. 2. Кажущаяся плотность BD (а) и открытая пористость P (б) горячепрессованных Si_3N_4 -образцов в зависимости от соотношения в них $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$

плотность образцов постепенно увеличивается и сопровождается постепенным уменьшением открытой пористости по мере роста содержания MgO в структуре шпинели. Этот процесс еще более усиливается при образовании достаточного количества жидкой фазы [2, 22, 40]. Образец 1 с соотношением $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,97:3,03$ продемонстрировал наилучшие параметры уплотнения и микроструктуру.

Механические свойства

А. Твердость (HV)

Твердость горячепрессованной эквимолекулярной смеси керамики α - и β - Si_3N_4 с добавкой с разным соотношением $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ определяли с помощью пирамиды Виккерса (рис. 3). Было обнаружено значительное и постепенное увеличение твердости по мере увеличения доли MgO в структуре шпинели. Это может быть связано с образованием высокой кажущейся плотности, низкой пористости и плотноупакованной структуры образцов по мере увеличения содержания в них MgO . Известно [12, 22, 31, 44, 67–69], что плотноупакованная микроструктура придает материалу высокую твердость и зависит от типа и количества спекающих добавок. Кроме того, самое высокое значение твердости образцов 1 объясняется присутствием в них остаточного α - Si_3N_4 , который тверже, чем β - Si_3N_4 [31]. С другой стороны, причины снижения твердости об-

разцов 2 и 3 обусловлены относительно низкой плотностью и увеличением содержания в них β - Si_3N_4 , обладающего более низкой твердостью [12, 22, 44, 67, 68]. Эти результаты хорошо согласуются с тенденцией параметров уплотнения (см. рис. 2): твердость образцов увеличивается по мере роста кажущейся плотности и уменьшается по мере роста открытой пористости.

В. Вязкость разрушения (K_{Ic})

Трещины, образующиеся в хрупких материалах при вдавливании пирамиды Виккерса, делятся на два типа: классические медианные / радиальные полудисковые (halfpenny) и трещины Палмквиста (Palmqvist). Основное различие между этими трещинами заключается в характере подповерхностного растрескивания материала. Полудисковые трещины возникают на кончиках участков вдавливания в поперечном и радиальном направлении, боковые трещины распространяются вдоль поверхности, радиальные трещины простираются от вдавливания по радиусу ниже поверхности материала. Трещины Палмквиста распространяются только в боковом направлении. Переменная a обозначает половину длины диагонали углубления, переменная l — длину трещины от вершины углубления до ее окончания в материале, переменная s является суммой $a + l$. Относительно методов, используемых для дифференциации систем тре-

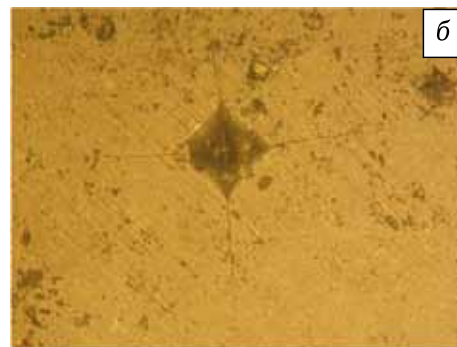
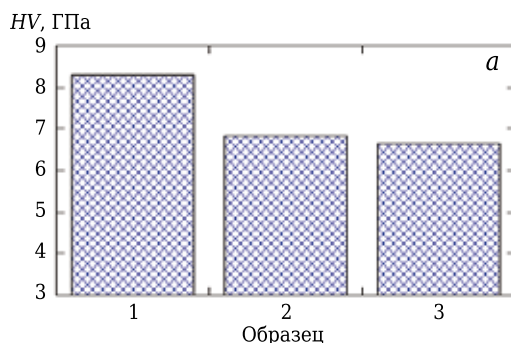


Рис. 3. Твердость по Виккерсу HV горячепрессованных Si_3N_4 -образцов в зависимости от соотношения в них $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ (а) и отпечаток пирамиды Виккерса на Si_3N_4 -образце (б). Снимок сделан на микроскопе Nikon EPIPHOT 300

щин полудисковых и Палмквиста на основании свойств поверхностных трещин, было множество дискуссий. Используя в качестве ориентира только поверхность системы трещин, тип трещины можно различить на основе соотношения длины трещины плюс половина длины диагонали углубления к половине длины диагонали углубления (c/a). Обычно считается, что если $c/a \geq 2$, трещина полудисковая, если $c/a < 2$, трещина Палмквиста. В случае трещин Палмквиста вязкость разрушения K_{Ic} рассчитывается на основе модели трещины Палмквиста [64, 66, 70], в случае полудисковых трещин — на основе модели полудисковой трещины.

Трещины, соответствующие диагонали вдавливания пирамиды Виккерса, и трещины, распространяющиеся от углов углубления, показаны на рис. 3, б. Трещины, получившиеся в результате излома при вдавливании (indentation fracture — IF) образцов, содержащих смеси $MgO-Al_2O_3$, приведены в табл. 3. По соотношению c/a в образцах обнаруживаются две тенденции: в образцах 1 и 3 образуется трещина Палмквиста, в образце 2 — полудисковая. Применяя в уравнении излома при вдавливании значения трещин Палмквиста и полудисковых, можно рассчитать показатель K_{Ic} горячепрессованных образцов (рис. 4, а). Таким образом, K_{Ic} образца 2 гораздо ниже, чем у образцов 1 и 3. Это можно объяснить увеличением пористости образцов [2, 10, 22, 34, 35, 43]. Еще одна причина увеличения K_{Ic} образцов 1 и 3 — рост количества образовавшихся удлиненных зерен $\beta-Si_3N_4$, которые, в свою очередь, отклоняют направление распространения трещин.

Следует отметить, что в качестве исходного материала обычно используют порошки с высоким содержанием $\alpha-Si_3N_4$, поскольку спеченная масса из Si_3N_4 состоит из композитоподобной микроструктуры, образующейся в результате фазового превращения $\alpha-Si_3N_4 \rightarrow \beta-Si_3N_4$. Считается, что крупные удлиненные зерна с высоким коэффициентом пропорциональности отклоняют направление распространения трещин, увеличивая тем самым вязкость разрушения материала. Тем не менее крупные зерна также могут служить источником возникновения трещин, и это будет снижать предел прочности при изгибе спеченного материала. Поэтому важно контролировать количество и коэффициент пропорциональности крупных β -зерен, чтобы улучшить механические свойства Si_3N_4 -материала [22,

29–34, 54–56]. Авторы публикации [30] сделали вывод, что механические свойства материала имеют оптимальные значения, если соотношение α/β в исходной смеси равно 1.

Результаты показаны на рис. 3, а. Видно, что более высокие значения K_{Ic} соответствуют более низким значениям твердости, и этот результат совпадает с данными, указанными в публикации [66]. С другой стороны, по результатам, показанным на рис. 2, б, видно, что более высокие значения K_{Ic} соответствуют более высоким значениям пористости. Присутствие небольшого количества пор в образцах и разъединение зерен усиливают процесс образования мостиков между трещинами, что, в свою очередь, способствует упрочнению материала [12, 31, 71]. Кроме того, присутствие большего количества $\beta-Si_3N_4$, зерна которого обладают высоким коэффициентом пропорциональности, улучшает показатель K_{Ic} благодаря механизму образования мостиков между трещинами с помощью удлиненных зерен с высоким коэффициентом пропорциональности [10, 11, 22, 31, 39, 43, 44, 52, 68, 69, 72].

Таблица 3. Вид трещин, образующихся в результате излома при вдавливании пирамиды Виккерса в горячепрессованные Si_3N_4 -образцы

Образец	c , мкм	a , мкм	c/a	Трещины
1	163	104,705	1,561339	Палмквиста
2	236	115,535	2,042498	Полудисковые
3	165	117,1	1,409095	Палмквиста

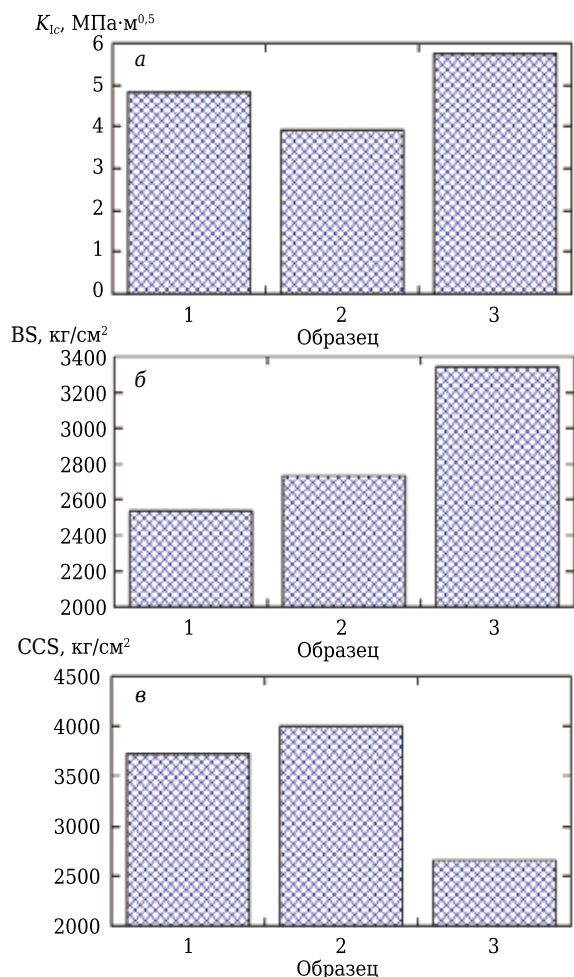


Рис. 4. Трещиностойкость K_{Ic} (а), предел прочности при изгибе BS (б) и предел прочности при сжатии при комнатной температуре CCS (в) горячепрессованных Si_3N_4 -образцов в зависимости от соотношения в них $MgO:Al_2O_3$

С. Предел прочности при изгибе (BS)

Прочность на изгиб керамических образцов Si_3N_4 , изготовленных методом горячего прессования и содержащих разные соотношения $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$, определяли с помощью испытания на изгиб в трех точках. Результаты (рис. 4, б) демонстрируют тенденцию соответствия с результатами по показателю K_{Ic} и с ранее опубликованными данными [12, 73]. BS и K_{Ic} увеличились в присутствии спекающих добавок. Введением этих добавок удалось уменьшить размеры дефектов, ускорить образование мостиков между трещинами и активизировать механизм отклонения трещин с помощью удлиненных зерен $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [43].

Несмотря на увеличение K_{Ic} по мере снижения пористости, как сообщается в данных [12, 43, 73], полученные нами результаты были противоположны этой тенденции. Причина может заключаться в небольшом изменении пористости образцов. Поэтому трудно судить, оказывает ли пористость значительное воздействие в исследуемом нами случае или не оказывает. Кроме того, в литературе сообщается, что связанные друг с другом поры являются крупными дефектами, способствующими излому и снижающими BS [74].

Д. Предел прочности при сжатии при комнатной температуре (CCS)

Показатели предела прочности при сжатии при комнатной температуре горячепрессованных образцов из Si_3N_4 , содержащих разные соотношения $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$, показаны на рис. 4, в. Результаты согласуются с показателями твердости и степени уплотнения, поэтому стоит обратить внимание на связь между CCS, твердостью и уплотнением. Эта зависимость подтверждается присутствием в керамике дефектов, т. е.

образование или присутствие трещин и пор сильно влияет на уменьшение CCS [45, 75, 76].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящее исследование посвящено проблеме производства плотных эквимолекулярных смесей из α - и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -керамики методом горячего прессования с добавкой $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -шпинели с разным соотношением $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$. На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

- образец Si_3N_4 без спекающих добавок (образец 0) выгорел (не спекся) из-за трудностей, связанных со спеканием чистого Si_3N_4 ;
- параметры уплотнения улучшаются по мере увеличения доли MgO в структуре шпинели. Увеличение BD сопровождается ростом HV и CCS, что можно еще больше интенсифицировать, если обеспечить образование достаточного количества жидкой фазы;
- образование или наличие трещин и пор можно считать основным фактором, влияющим на BD, HV и CCS при комнатной температуре;
- присутствие небольшого количества пор в горячепрессованных Si_3N_4 -образцах играет ключевую роль в механизме их упрочнения;
- наблюдается сильная зависимость между K_{Ic} и образованием $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. При более высоком содержании $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ в виде удлиненных зерен K_{Ic} повышается благодаря механизму образования мостиков между этими зернами с высоким коэффициентом пропорциональности;
- показатели BS и K_{Ic} были улучшены благодаря использованию спекающих добавок, которые способствуют уменьшению размеров дефектов, созданию мостиков между трещинами, а также отклонению трещин с помощью удлиненных зерен $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Библиографический список

1. **Bengisu, M.** Engineering ceramics / M. Bengisu. — Berlin, Germany, 2001. — P. 28–30, 358, 407–444.
2. **Schilp, H.** Fabrication of turbine-compressor-shaft assembly for micro gas turbine engine / H. Schilp // M.Sc. thesis, Rapid prototyping laboratory Stanford University and Institute for Metal Forming and Casting University München, 2000.
3. **Pierson, H. O.** Handbook of refractory carbides and nitrides properties/ Characteristics/ Processing and applications / H. O. Pierson. — New Jersey, USA, 1996. — P. 2, 209–326.
4. **Basu, B.** Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics / B. Basu // International material review. — 2005. — Vol. 50. — P. 239–256.
5. **Lin, H. T.** Mechanical reliability evaluation of silicon nitride ceramic components after exposure in industrial gas turbines / H. T. Lin, M. K. Ferber // Eur. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 22. — P. 2789–2797.
6. **Basu, B.** Transformation behavior of yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystal-TiB₂ composites / B.

- Basu, J. Vleugels, O. Van Der Biest // J. Mater. Res. — 2001. — Vol. 16. — P. 2158–2169.
7. **Tuan, W. H.** Mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites / W. H. Tuan, T. C. Chen, C. H. Wang // J. Eur. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 22. — P. 2827–2833.
8. **Lo, W. T.** The effects of ytterbium oxide on the microstructure and R-curve behaviors of silicon nitride / W. T. Lo, J. L. Huang, Z. H. Shih // Mater. Chem. Phys. — 2002. — Vol. 73. — P. 123–128.
9. **Fisher, J. G.** Microwave reaction bonding of silicon nitride using an inverse temperature gradient and ZrO_2 and Al_2O_3 sintering additives / J. G. Fisher, S. K. Woo, K. Bai // J. Eur. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 23. — P. 791–799.
10. **Ling, G.** Pressureless sintering of silicon nitride with magnesia and yttria / G. Ling, H. Yang // Mater. Chem. Phys. — 2005. — Vol. 90. — P. 31–34.
11. **Sun, Y.** Effect of hexagonal BN on the microstructure and mechanical properties of Si_3N_4 ceramics / Y. Sun, Q. Menga, D. Jia // J. Mater. Process. Technol. — 2007. — Vol. 138. — P. 134–138.

12. **Biasini, V.** Silicon nitride-silicon carbide composite materials / V. Biasini, S. Guicciardi, A. Bellosi // *Int. J. of Refract. Met. Hard Mater.* — 1992. — Vol. 11. — P. 213–221.
13. **Kaya, H.** The application of ceramic-matrix composites to the automotive ceramic gas turbine / H. Kaya // *Compos. Sci. Technol.* — 1999. — Vol. 59. — P. 861–872.
14. **Demir, A.** Mechanical property improvements in nicalon SiC fibre reinforced silicon nitride ceramics by oxide coating of Si₃N₄ starting powders / A. Demir, Z. Tatli // *Composites. Part A.* — 2004. — Vol. 35. — P. 1433–1440.
15. **Sancho, J. P.** Toughness of Si₃N₄ ceramics obtained by precipitating sintering aids as hydroxides / J. P. Sancho, J. P. Pero-Sanz, L. F. Verdeja // *Materials Characterization.* — 2003. — Vol. 50. — P. 11–22.
16. **Stolarski, T. A.** Attrition of silicon nitride as a function of counterface material and contact zone kinematics / T. A. Stolarski // *J. Mater. Sci.* — 2001. — Vol. 36. — P. 1911–1919.
17. **Kobayashi, K.** Current progress in Japan of advanced ceramics for high temperature application / K. Kobayashi // *Materials & Design.* — 1990. — Vol. 11. — P. 59–70.
18. **Liu, X. J.** Microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics prepared by pressureless sintering with MgO–Al₂O₃–SiO₂ as sintering additive / X. J. Liu, Z. Y. Huang, Q. M. Ge // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2005. — Vol. 25. — P. 3353–3359.
19. **Warren, R.** Ceramic Matrix Composites / R. Warren. — New York, USA, 1992. — P. 1–11, 38, 51, 106, 152.
20. **Cahn, R. W.** Encyclopedia of materials science and technology / R. W. Cahn. — UK, 2001.
21. **King, A. G.** Ceramic technology and processing / A. G. King. — New York, USA, 2002. — P. 134–175, 231–290, 336.
22. **Pablos, A. D.** Correlation between microstructure and toughness of hot pressed Si₃N₄ ceramics seeded with β-Si₃N₄ particles / A. D. Pablos, M. I. Osendi, P. Miranzo // *Ceram. Int.* — 2003. — Vol. 29. — P. 757–764.
23. **Abovyan, L. S.** Synthesis of alumina-silicon carbide composites by chemically activated self-propagating reactions / L. S. Abovyan, H. H. Nersisyan, S. L. Kharatyan // *Ceram. Int.* — 2001. — Vol. 27. — P. 163–169.
24. **Yeh, C. L.** Use of Si₃N₄ as a reactant in preparation of TiN–Ti₃Si₃ composites by solid-state SHS reactions / C. L. Yeh, G. S. Teng // *Alloys and Compounds.* — 2007. — Vol. 429. — P. 126–132.
25. **Bermudo, J.** Study of AlN and Si₃N₄ powders synthesized by SHS reactions / J. Bermudo, M. I. Osendi // *Ceram. Int.* — 1999. — Vol. 25. — P. 607–612.
26. **Matovic, B.** Low temperature sintering additives for silicon nitride / B. Matovic. — PhD thesis, Max-plank-institute Stuttgart, 2003.
27. **Swift, G. A.** Neutron diffraction study of in situ-reinforced silicon nitride during creep / G. A. Swift. — PhD, California Institute of Technology Pasadena, California, March 2004.
28. **Ordenez, S.** The influence of amount and type of additives on β → β-Si₃N₄ transformation / S. Ordenez // *J. Mater. Sci.* — 1999. — Vol. 34. — P. 147–153.
29. **Dai, J.** Effect of the residual phases in β-Si₃N₄ seed on the mechanical properties of self-reinforced Si₃N₄ ceramics / J. Dai, J. Li, Y. Chen // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2003. — Vol. 23. — P. 1543–1547.
30. **Xu, X.** Effects of α/β ratio in starting powder on microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics / X. Xu, L. Huang, X. Liu // *Ceram. Int.* — 2002. — Vol. 28. — P. 279–281.
31. **Nakamura, M.** Wear behaviour of α-Si₃N₄ ceramics reinforced by rod-like β-Si₃N₄ grains / M. Nakamura, K. Hirao, Y. Yamauchi // *Wear.* — 2003. — Vol. 254. — P. 94–102.
32. **Ogata, S.** A comparative ab initio study of the ideal strength of single crystal α- and β-Si₃N₄ / S. Ogata, N. Hirotsuki, C. Kocer // *Acta Mater.* — 2004. — Vol. 52. — P. 233–238.
33. **Lee, C. J.** Effect of β-Si₃N₄ starting powder size on elongated grain growth in β-Si₃N₄ ceramics / C. J. Lee, J. I. Chae, D. J. Kim // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2000. — Vol. 20. — P. 2667–2671.
34. **Kim, Y. C.** Effect of microwave heating on densification and α → β phase transformation of silicon nitride / Y. C. Kim, C. H. Kim, D. K. Kim // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 1997. — Vol. 17. — P. 1625–1630.
35. **Sneary, P. R.** Effect of whisker aspect ratio on the density and fracture toughness of SiC whisker-reinforced Si₃N₄ / P. R. Sneary, Z. Yeh, M. J. Crimp // *J. Mater. Sci.* — 2001. — Vol. 36. — P. 2529–2534.
36. **Guaay, V.** Processing and properties of pressureless-sintered Si₃N₄–SiC composites / V. Guaay, S. Hampshire // *Mater. Process. Technol.* — 1995. — Vol. 54. — P. 348–354.
37. **Haitao, Y.** Effect of MgO/CeO₂ on pressureless sintering of silicon nitride / Y. Haitao, G. Ling, Y. Runzhang // *Mater. Chem. Phys.* — 2001. — Vol. 69. — P. 281–283.
38. **Yang, H.** Pressureless sintering of silicon nitride with magnesia and ceria / H. Yang, G. Yang, R. Yuan // *Mater. Res. Bull.* — 1998. — Vol. 33. — P. 1467–1473.
39. **Penas, O.** Processing, microstructure, mechanical properties of Si₃N₄ obtained by slip casting and pressureless sintering / O. Penas, R. Zenati, J. Dubois // *Ceram. Int.* — 2001. — Vol. 27. — P. 591–596.
40. **Bykov, Y. V.** Sintering of Si₃N₄ ceramics with additives containing yttrium and ytterbium oxides with microwave and traditional heating / Y. V. Bykov, O. I. Getman, V. V. Panichkina // *Powder Metall. Metal. Ceram.* — 2001. — Vol. 40. — P. 112–120.
41. **Lu, F.** The effects of shock activation on sintering Si₃N₄ ceramics / F. Lu, Q. Cai, L. Lu // *Mater. Process. Technol.* — 2004. — Vol. 147. — P. 90–93.
42. **Choi, H. J.** High temperature strength and oxidation behaviour of hot-pressed silicon nitride-disilicate ceramics / H. J. Choi, J. G. Lee // *J. Mater. Sci.* — 1997. — Vol. 32. — P. 1937–1942.
43. **Lee, Y. I.** Effects of additive amount on microstructure and mechanical properties of silicon carbide-silicon nitride composites / Y. I. Lee, Y. W. Kim // *J. Mater. Sci.* — 2001. — Vol. 36. — P. 699–702.
44. **Baldacim, S. A.** Mechanical properties evaluation of hot-pressed Si₃N₄–SiC(w) composites / S. A. Baldacim, C. Santos, O. M. M. Silva // *Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials.* — 2003. — Vol. 21. — P. 233–239.
45. **Ewais, E. M. M.** Investigation of the effect of ZrO₂ and ZrO₂/Al₂O₃ additions on the hot-pressing and properties of equimolecular mixtures of α- & β-Si₃N₄ / E. M. M. Ewais, M. A. A. Attia, A. A. Hegazy, R. K. Bordia // *Ceram. Int.* — 2010. — Vol. 36. — P. 1327–1338.
46. **Bhandhubanyong, P.** Forming of silicon nitride by the HIP process / P. Bhandhubanyong, T. Akhadejdamrong // *Mater. Process. Technol.* — 1997. — Vol. 63. — P. 277–280.
47. **Hoffmann, M. J.** Potential of the sinter-HIP-technique for the development of high-temperature resistant Si₃N₄

- ceramics / M. J. Hoffmann, A. Geyer, R. Oberacker // J. Eur. Ceram. Soc. — 1999. — Vol. 19. — P. 2359–2366.
48. **Wan, J.** Spark plasma sintering of silicon nitride / silicon carbide nanocomposites with reduced additive amounts / J. Wan, R. G. Duan, A. K. Mukherjee // Scripta Mater. — 2005. — Vol. 53. — P. 663–667.
49. **Jung, Y. G.** Fabrication of silicon nitride bilayer for roller bearing by plasma activated sintering / Y. G. Jung, J. H. Shin, C. G. Ha // Mater. Lett. — 2002. — Vol. 56. — P. 1093–1097.
50. **Attia, M. A. A.** X-ray induced color change on dense yttria samples obtained by spark plasma sintering / M. A. A. Attia, S. Garronib, D. Chiriu [et al.] // J. Chem. Phys. Lett. — 2015. — Vol. 618. — P. 108–113.
51. **Attia, M. A. A.** Effects of prior annealing on the spark plasma sintering of nanostructured Y_2O_3 powders / M. A. A. Attia, R. Orrù, F. Delogu [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2015. — P. 1–7. DOI: 10.1111/jace.13515.
52. **Lee, B. T.** Effect of sintering additives on the nitridation behavior of reaction-bonded silicon nitride / B. T. Lee, H. D. Kim // Mater. Sci. Eng. — 2004. — Vol. A364. — P. 126–131.
53. **Albano, M. P.** Dispersion of aluminum hydroxide coated Si_3N_4 powders with ammonium polyacrylate dispersant / M. P. Albano, L. B. Garrido, A. B. Garcia // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. — 2001. — Vol. 181. — P. 69–78.
54. **Vuckovic, A.** Effect of β - Si_3N_4 seeds on densification and fracture toughness of silicon nitride / A. Vuckovic, S. Boskovic, B. Matovic // Ceram. Int. — 2006. — Vol. 32. — P. 303–307.
55. **Kitayama, M.** Modeling and simulation of grain growth in Si_3N_4 . II. The α - β transformation / M. Kitayama, K. Hirao, M. Toriyama // Acta Mater. — 1998. — Vol. 46. — P. 6551–6557.
56. **Bonnie, L.** Shock-enhanced alpha to beta phase transformation in Si_3N_4 powders / L. Bonnie, A. Turner, N. Naresh // Mater. Sci. Eng. — 1998. — Vol. A256. — P. 289–300.
57. **Huang, Y.** Effects of liquid medium and ball-milling on the surface group and aqueous dispersibility of Si_3N_4 powder / Y. Huang, J. Qing, T. Ma // Eur. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 23. — P. 985–990.
58. **Guicciardi, S.** Effects of testing temperature and thermal treatments on some mechanical properties of a Si_3N_4/TiN composite / S. Guicciardi, V. Melandri, A. Bellosi // Mater. Sci. Eng. — 2003. — Vol. A360. — P. 35–45.
59. **Umehara, N.** Magnetic fluid grinding of HIP Si_3N_4 rollers / N. Umehara, R. Komanduri // Wear. — 1996. — Vol. 192. — P. 85–93.
60. **Tatli, Z.** Low temperature densification of silicon nitride materials / Z. Tatli, D. P. Thompson // J. Eur. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27. — P. 791–795.
61. **Demir, V.** Vacuum heat treatment of $LiAlO_2$ densified silicon nitride ceramics / V. Demir, D. P. Thompson // Materials and Design. — 2006. — Vol. 27. — P. 1102–1107.
62. **Kleina, R.** Influence of additives content on the high temperature oxidation of silicon nitride based composites / R. Kleina, V. Medrib, M. D. Bruta // Eur. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 23. — P. 603–611.
63. **German, M.** Model materials for liquid phase sintering — the case for tungsten heavy alloys / M. German, P. Suri // Proceeding of the 4th international conference on science, technology and application of sintering France, 2005. — P. 280–282.
64. **Kutz, M.** Handbook of Materials Selection / M. Kutz. — New York, USA, 2002. — P. 1113–1163.
65. Annual book of ASTM standards. 2006. — Section 15. — Vol. 15.01.
66. **Albakry, M.** Fracture toughness and hardness evaluation of three pressable all-ceramic dental materials / M. Albakry, M. Guazzato, M. V. Swain // Journal of Dentistry. — 2003. — Vol. 31. — P. 181–188.
67. **Mukhopadhyay, A.** Pressureless sintering of ZrO_2 - ZrB_2 composites: Microstructure and properties / A. Mukhopadhyay // Int. J. of Refract. Met. Hard Mater. — 2006. — P. 985–990.
68. **Santos, C.** Mechanical properties improvement related to the isothermal holding time in Si_3N_4 ceramics sintered with an alternative additive / C. Santos, K. Strecker, S. A. Baldacim // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2003. — Vol. 21. — P. 245–250.
69. **Baldacim, S. A.** Mechanical properties of ceramic composite / S. A. Baldacim, C. A. A. Cairo, C. R. M. Silva // Mater. Process. Technol. — 2001. — Vol. 119. — P. 273–276.
70. **Sergejev, F.** Comparative study on indentation fracture toughness measurements of cemented carbides / F. Sergejev, M. Antonov // Proc. Estonian Acad. Sci. Eng. — 2006. — Vol. 12. — P. 388–398.
71. **Inagaki, Y.** Synthesis and evaluation of anisotropic porous silicon nitride / Y. Inagaki, Y. Shigegaki, T. Ohji // J. Eur. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 24. — P. 197–200.
72. **Dogan, C. P.** Microstructure and abrasive wear in silicon nitride ceramics / C. P. Dogan, J. A. Hawk // Wear. — 2001. — Vol. 250. — P. 256–263.
73. **Monteverde, F.** Advances in microstructure and mechanical properties of zirconium diboride based ceramics / F. Monteverde, S. Guicciardi, A. Bellosi // Mater. Sci. Eng. — 2003. — Vol. A346. — P. 310–319.
74. **Stathis, G.** Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitary ware porcelain / G. Stathis, A. Ekonomakou, C. J. Stournaras // J. Eur. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 24. — P. 2357–2366.
75. **Ewais, E. M. M.** Optimal conditions and significant factors for fabrication of soda lime glass foam from industrial waste using nano AlN / E. M. M. Ewais, M. A. A. Attia, A. A. M. El-Amir, A. M. H. Elshenway, T. Fend // J. Alloys Compd. — 2018. — Vol. 747. — P. 408–415.
76. **Ewais, E. M. M.** Sintering responses of in-situ zirconia/mullite ceramic composite / E. M. M. Ewais // Am. Ceram. Soc. Bull. — 2008. — Vol. 86. — P. 9101–9110. ■

Получено 11.03.20

© Мохамед А. А. Атия,
Эмэд Мохамед М. Эвайс, 2020 г.

Пер. — С. Н. Клявлина
(ОАО «Комбинат «Магнезит»)

Д. Т. Н. Д. А. Иванов (✉)

ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия

УДК 666.798.2.017:[620.17+548.232.2

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ СЛОИСТОГО КЕРМЕТА $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_4\text{C}_3$

Получен кермет $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_4\text{C}_3$ со слоистой структурой жидкофазным спеканием в вакууме порошковых заготовок из высокодисперсного алюминиевого порошка промышленной марки ПАП-2, состоящего из чешуйчатых частиц субмикронной толщины. Появление жидкой фазы связано с образованием эвтектического расплава $\text{Al}/\text{Al}_4\text{C}_3$ при 630°C в результате взаимодействия алюминия с его карбидом. При охлаждении расплава эвтектики происходит выделение из него пластинчатых наноразмерных кристаллов Al_4C_3 , которые выполняют функцию дисперсного упрочнителя в алюминиевой матрице. Образование алюмооксидной фазы ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$), повышающей твердость кермета, достигается вследствие взаимодействия алюминия с остаточными молекулами кислорода воздуха в процессе спекания при разрежении в печи 10^{-5} мм рт. ст. Основные свойства полученного кермета: плотность $2,56\text{--}2,65\text{ г/см}^3$, предел прочности при изгибе $300\text{--}500\text{ МПа}$, трещиностойкость $9\text{--}15\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. У материала состава $\text{Al } 80\%$, $\text{Al}_4\text{C}_3\text{ } 14\%$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{ } 6\%$ сохраняется высокий предел прочности при изгибе (200 МПа) при температуре 500°C .

Ключевые слова: слоистый кермет, жидкофазное спекание, дисперсионное упрочнение, наноразмерные кристаллы Al_4C_3 , алюмооксидная фаза $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

ВВЕДЕНИЕ

Керметы, содержащие в качестве металлической фазы алюминий или его сплавы, находят широкое применение в разных областях техники благодаря комплексу полезных свойств (невысокой плотности, значительной прочности, повышенной трещиностойкости, ударной вязкости, стойкости к усталостному разрушению) [1]. Указанные керметы часто относят к классу композиционных материалов, структура которых представлена матрицей на основе алюминиевого сплава с включениями дисперсных керамических частиц — тугоплавких соединений: оксидов, карбидов, боридов, нитридов [2]. Эти керамические частицы выполняют функцию дисперсной упрочняющей фазы, способной блокировать движение дислокаций в полосах скольжения и затруднять в результате формирования зародышевой трещины в матрице.

Такие композиты могут изготавливаться как твердофазными методами, так и жидкофазными [3]. Известные твердофазные ме-

тоды включают, как правило, изготовление композитной порошковой смеси из алюминиевого сплава и упрочняющего керамического компонента, ее формование, дополнительную обработку давлением и спекание [4, 5]. Жидкофазные методы базируются в основном на замешивании керамических частиц в расплав на основе алюминия [6, 7]. Кроме того, возможно формирование упрочняющих керамических частиц непосредственно в алюминиевом расплаве (*in situ*) путем реализации Ланксайд-процесса [1, 8] или СВС [9, 10]. Разновидностью СВС является фильтрационное горение порошковой заготовки из алюминия или алюминиевого сплава, с помощью которого были получены керметы $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}-\text{MgO}$ [11, 12].

Следует отметить, что методы *in situ* являются предпочтительными, поскольку позволяют получать равномерно распределенные упрочняющие керамические наночастицы в матрице, что невозможно при замешивании наночастиц в расплав в результате их агломерирования вследствие действия между ними дисперсионных сил.

В настоящей статье приведены результаты изучения физико-механических свойств и структуры слоистого кермета $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_4\text{C}_3$, полученного жидкофазным спеканием в вакууме порошковых заготовок (ПЗ) из высокодисперсного алюминиевого порошка ПАП-2, в



Д. А. Иванов
E-mail: dali_888@mail.ru

которых формирование наноразмерных упрочняющих керамических частиц обеспечивается по методу in situ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения кермета $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_4\text{C}_3$ использовали промышленный алюминиевый порошок марки ПАП-2 (ГОСТ 5494) с чешуйчатой формой частиц субмикронной толщины. Частицы порошка покрыты тонким слоем стеарина (~ 3 мас. %), выполняющего функцию жировой добавки. Они имеют следующие характерные размеры: длина 10–100 мкм, ширина 5–50 мкм, толщина 250–500 нм (ранее была показана возможность получения пористой керамики на основе Al_2O_3 и кермета $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ с использованием ПАП-2 [11, 13, 14]). Образцы для исследования изготавливали прессованием порошка ПАП-2 в стальной пресс-форме под давлением 700 МПа с последующим спеканием полученных ПЗ в вакууме при 650 °С, время изотермической выдержки варьировали от 0,5 до 8 ч.

Определяли предел прочности материала при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ сосредоточенной нагрузкой призматических образцов-балочек размерами 10×12×55 мм (ГОСТ 18228). В некоторых образцах создавали боковой надрез путем прорезания алмазным кругом на глубину, равную половине высоты (радиус кривизны вершины надреза 50 мкм), и рассчитывали предел прочности при изгибе надрезанных образцов $\sigma_{\text{изг}}^{\text{н}}$. При этом оценивали соотношение $\sigma_{\text{изг}}/\sigma_{\text{изг}}^{\text{н}}$ — эффективный коэффициент концентрации напряжений [15]. Кроме того, на надрезанных образцах определяли трещиностойкость K_{1c} (ГОСТ 25.506) в рамках концепций линейной механики разрушения. Испытания проводили при комнатной температуре на установке TIRATEST-2300 (Германия) при скорости деформирования 1 мм/мин. Показатели $\sigma_{\text{изг}}$ определяли также при нагреве образцов на воздухе до 500 °С, используя машину Instron 3382 (Англия), оснащенную печью с нихромовыми нагревателями.

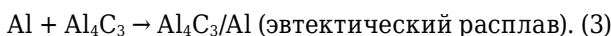
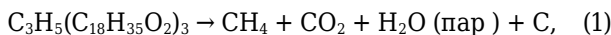
Твердость спеченных образцов определяли по Роквеллу на приборе NEXUS 610RS (Нидерланды) и по Виккерсу на приборе MicroMet 5104 (США) при нагрузке на индентор 1 Н. Для испытаний использовали призматические образцы размерами 12×12×55 мм.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с поверхности шлифов после химического травления. Для съемки дифракционных спектров использовали дифрактометр ARL X'TRA (Швейцария). Структуру материала изучали также с поверхности шлифов на оптическом микроскопе Axio Observer. A1m (Германия) и растровом электронном микроскопе (РЭМ) Nova NanoSEM 650 (США).

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 404 F3 Pegasus (Netzsch, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что получение слоистого кермета $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_4\text{C}_3$ реализуется путем спекания ПЗ из ПАП-2 в вакууме по жидкофазному механизму. Появление жидкой фазы объясняется образованием эвтектического расплава при взаимодействии алюминия с его карбидом (эвтектика $\text{Al}/\text{Al}_4\text{C}_3$). Наличие такой эвтектики подтверждается нижеприведенными исследованиями и данными научно-технической литературы [16], согласно которым эвтектика возникает при значительном превалировании Al над Al_4C_3 и при температуре, близкой к температуре плавления алюминия. Образование эвтектики обеспечивается последовательным протеканием следующих химических реакций:



В соответствии с реакцией (1) происходит термическое разложение стеарина в вакууме с образованием углеродного остатка на поверхности чешуйчатых алюминиевых частиц в объеме ПЗ, согласно реакции (2) наблюдается синтез кристаллических частиц карбида алюминия, благодаря реакции (3) возникает эвтектический расплав. При охлаждении из него выделяются кристаллы Al и Al_4C_3 . Формирующиеся пластинчатые алюмокарбидные кристаллы принадлежат к наноразмерному диапазону и являются дисперсным упрочнителем в алюминиевой матрице (рис. 1). Спеченный материал характеризуется слоистой структурой и является анизотропным (рис. 2) вследствие укладки чешуйчатых

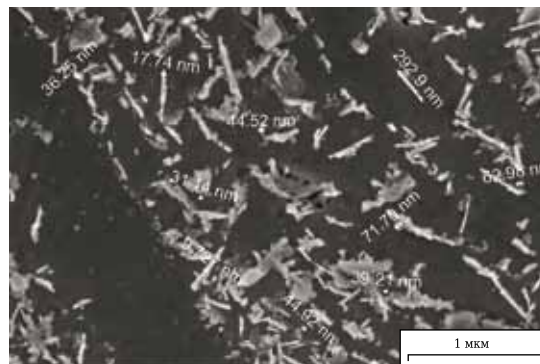


Рис. 1. Вид шлифованной поверхности спеченного образца кермета $\text{Al}(80\%) - \text{Al}_2\text{O}_3(6\%) - \text{Al}_4\text{C}_3(14\%)$: белые частицы — ребра и грани наноразмерных пластинчатых кристаллов Al_4C_3 , закристаллизованных из эвтектического расплава; темное поле — алюминий. Длина масштабной линии 1 мкм. РЭМ

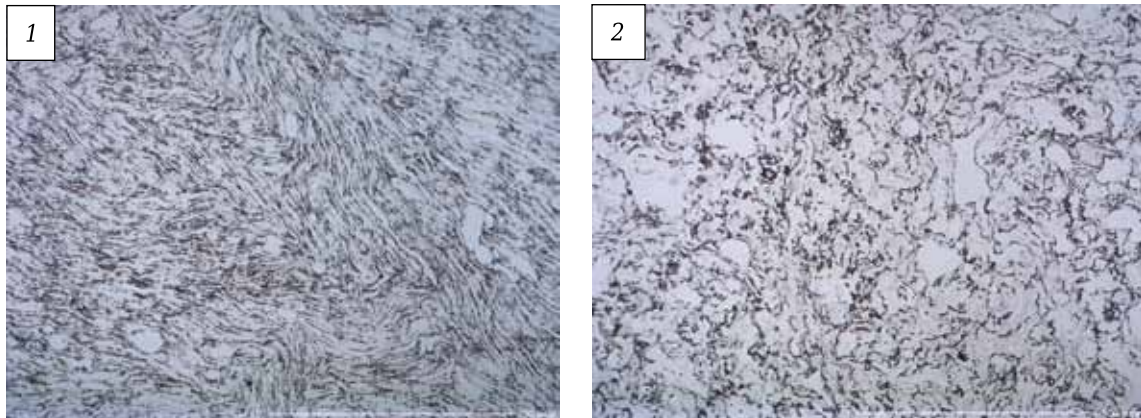


Рис. 2. Структура призматического образца кермета во взаимно перпендикулярных плоскостях 1 и 2 под оптическим микроскопом (шлиф). Длина масштабной линии 100 мкм

алюминиевых частиц по плоскостям при пресовании. Затем в результате спекания происходило жидкофазное сращивание этих частиц.

Возникновение эвтектического расплава фиксируется на кривой ДТА при 630 °С (рис. 3, б) и сопровождается значительной объемной усадкой образцов (рис. 3, а) из-за действия капиллярных сил. При нагреве выше 630 °С усадка возрастает вследствие некоторого приращения объема эвтектического расплава.

Следует отметить, что образование алюмооксидной фазы ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ до 8 мас. %) в составе кермета (см. таблицу) происходит вследствие взаимодействия алюминия с остаточными молекулами кислорода воздуха в процессе спекания при разрежении в печи (10^{-5} мм рт. ст.). При этом формирующиеся алюмооксидные кристаллы $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ вносят вклад в повышение твердости кермета.

Из данных РФА также видно (см. таблицу), что увеличение изотермической выдержки τ при заданной температуре спекания (650 °С) приводит к постепенному возрастанию выхода алюмокарбидной фазы (до 19 мас. %). Это свидетельствует об изотермической кинетике процесса синтеза Al_4C_3 при взаимодействии рентгеноаморфного углеродного остатка — продукта термического разложения стеарина с алюминием.

Фазовый состав материала в зависимости от режима его спекания в вакууме

Режим спекания	Содержание кристаллической фазы, мас. %		
	Al	Al_4C_3	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
650 °С, $\tau = 1$ ч	89	8	3
650 °С, $\tau = 2$ ч	80	14	6
650 °С, $\tau = 4$ ч	75	18	7
650 °С, $\tau = 8$ ч	73	19	8

Иначе говоря, для полного расходования углеродного остатка, содержащегося в объеме образца, и его связывания в алюмокарбидную фазу за счет взаимодействия с алюминием требуется определенное время. По этой причине увеличение τ приводит к закономерному возрастанию плотности кермета ρ от 2,56 до 2,65 г/см³ (рис. 4, а), что не является противоречием. При этом зависимость $\rho = f(\tau)$ имеет вид кривой «насыщения»: при $\tau \geq 4$ ч приращение плотности резко затормаживается, поскольку процесс синтеза алюмокарбидной фазы завершается.

Анизотропия структуры кермета определяет различие показателей твердости по Роквеллу и Виккерсу (рис. 5) призматических образцов во взаимно перпендикулярных плоскостях (см. рис. 2). Показатели твердости в плоскости 1

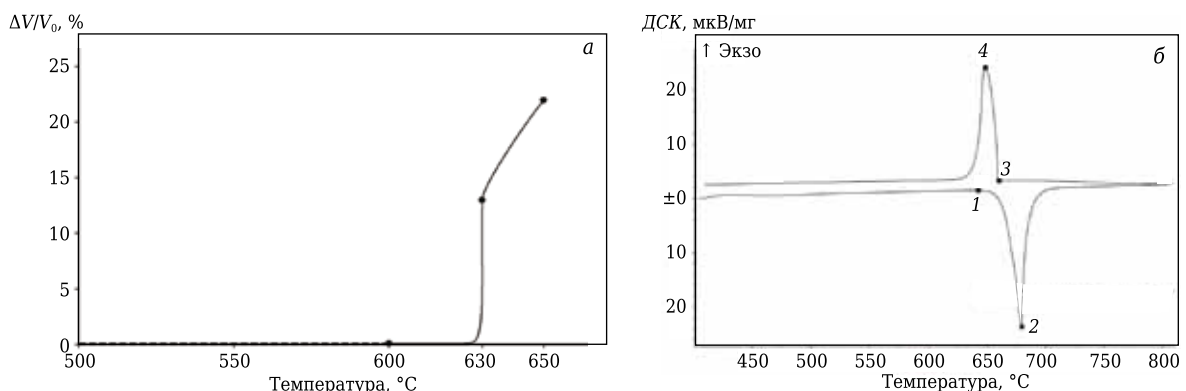


Рис. 3. Кривая объемной усадки ПЗ (а) и кривая ДТА (б): точка 1 — появление расплава (630 °С); точка 2 — полное расплавление материала (675 °С); точка 3 — начало кристаллизации (660 °С); точка 4 — завершение кристаллизации (640 °С)

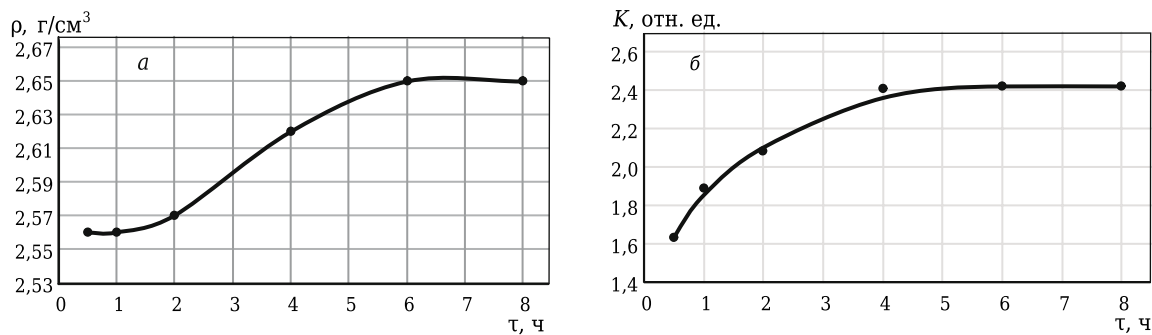


Рис. 4. Зависимости плотности ρ (а) и эффективного коэффициента концентрации напряжений K (б) кермета от τ при температуре спекания (650 °C)

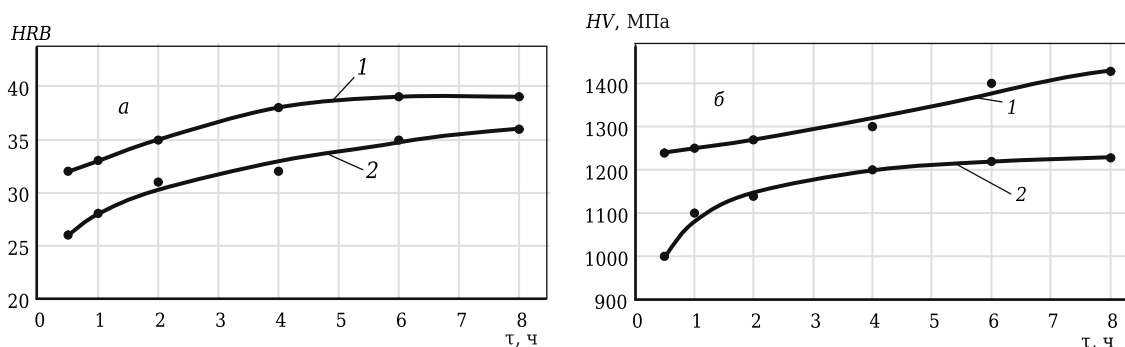


Рис. 5. Зависимости твердости кермета по Роквеллу (а) и Виккерсу (б) от τ при температуре спекания (650 °C): 1, 2 — результаты испытаний в плоскостях 1 и 2 соответственно (см. рис. 2)

выше, чем в плоскости 2. Это объясняется выходом ребер и граней наноразмерных частиц Al_4C_3 , кристаллизующихся из эвтектического расплава, на поверхность плоскости 1 (см. рис. 1). Увеличение показателей твердости с возрастанием τ также является закономерным и связано с нарастанием количества синтезируемых кристаллов Al_4C_3 .

В рамках проведенного исследования показано также, что максимальные значения прочности ($\sigma_{изг} = 500$ МПа) и трещиностойкости ($K_{Ic} = 15$ МПа·м^{1/2}) достигаются при $\tau = 2$ ч (рис. 6). В этом случае обеспечивается оптимальная плотность распределения армирующих кристаллов Al_4C_3 , при которой они наиболее эффективно препятствуют движению дислокаций в алюминиевой матрице, в результате чего повышается

сопротивление иницированию трещины. Кроме того, установлено, что анизотропия структуры полученного слоистого кермета не влияет на его прочностные свойства: приложение нагрузки при механических испытаниях нормально плоскости 1 или 2 (см. рис. 2) не дает существенной разницы в показателях $\sigma_{изг}$ и K_{Ic} образцов (погрешность измерения 5–8 %). Этот факт можно объяснить армирующим действием наноразмерных кристаллов Al_4C_3 в слоистой алюминиевой матрице, что нивелировало различие в сопротивлении разрушению межслойных границ на отрыв и сдвиг при нагружении в плоскости 1 и плоскости 2 соответственно.

Эффективный коэффициент концентрации напряжений K ($K = \sigma_{изг}/\sigma_{изг}^H$) при возрастании τ увеличивался от 1,63 до 2,42 (см. рис. 4, б). При

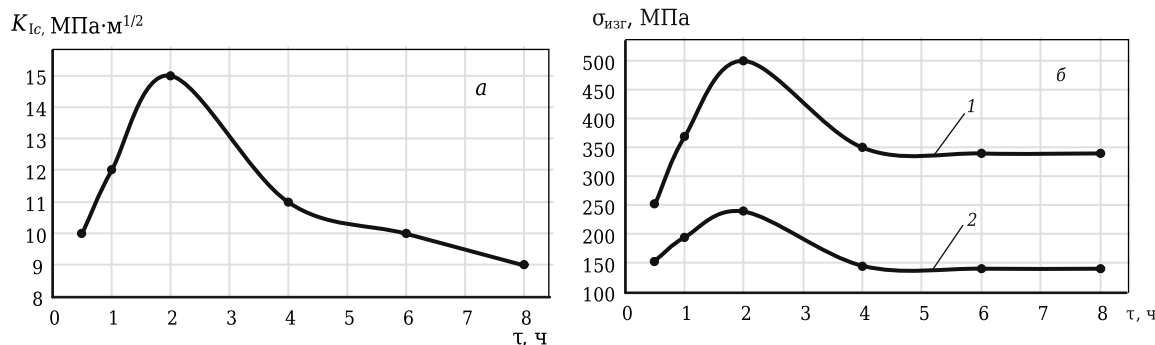


Рис. 6. Зависимости K_{Ic} (а) и $\sigma_{изг}$ (б) образцов от τ при температуре спекания (650 °C): 1 — образцы без надреза; 2 — образцы с надрезом

этом кривая $K = f(\tau)$ по форме аналогична кривой $\rho = f(\tau)$ (см. рис. 4, а), поскольку вид обеих кривых «насыщения» определяется постепенно нарастающим процессом синтеза алюмокарбидных кристаллов. При $\tau \geq 4$ ч плотность их распределения достигает предельного значения, при котором они начинают выполнять функцию концентраторов напряжений, обуславливая тем самым повышение параметра K . В этом случае наблюдается хрупкое разрушение образцов при механических испытаниях.

Высокотемпературные испытания кермета показывают снижение его прочности при повышении температуры в исследуемом интервале (20–500 °С); для него также зафиксирован значительный показатель $\sigma_{изг}$ (200 МПа) при температуре 500 °С, близкой к температуре плавления матричного компонента (рис. 7). В данном случае снижение прочности объясняется, вероятно, развитием интенсивного поперечного скольжения дислокаций при нагреве, обеспечивающего обход барьеров — кристаллов Al_4C_3 , тормозящих дислокации. Высокий показатель прочности при 500 °С связан с ограничением подвижности дислокаций в пределах объема чешуйчатых алюминиевых частиц и их эффективным торможением на межслойных границах, образующихся при жидкофазном сращивании этих частиц.

На основании полученных результатов разработанный слоистый керметный материал можно рекомендовать для использования в качестве легких нагруженных элементов конструкций, трещиностойких изделий с повышенным сопротивлением иницированию разрушения, а также различных высокотемпературных уплотнительных деталей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получен кермет $Al-Al_2O_3-Al_4C_3$ со слоистой структурой жидкофазным спеканием в вакууме при 650 °С порошковых заготовок из высокодисперсного алюминиевого порошка промышленной марки ПАП-2, состоящего из чешуйчатых частиц субмикронной толщины.

Установлено, что появление жидкой фазы связано с образованием эвтектического расплава Al/Al_4C_3 при 630 °С в результате взаимодействия алюминия с его карбидом.

Формирование слоистой структуры кермета обеспечивается за счет укладки чешуйчатых алюминиевых частиц по плоскостям при пресовании и последующего их жидкофазного сращивания в процессе спекания.

При охлаждении расплава эвтектики происходит выделение из него пластинчатых наноразмерных кристаллов Al_4C_3 , которые выполняют функцию дисперсного упрочнителя в алюминиевой матрице.

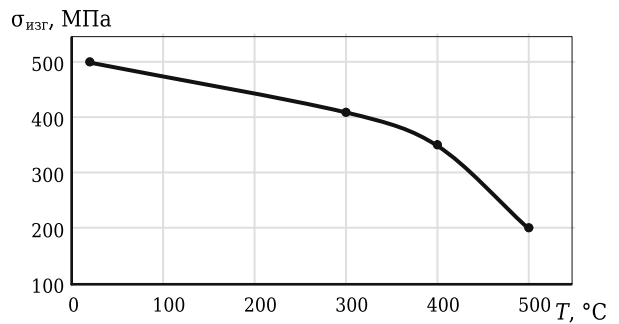


Рис. 7. Зависимость $\sigma_{изг}$ от температуры испытания T на воздухе кермета состава $Al(80\%) - Al_4C_3(14\%) - \delta-Al_2O_3(6\%)$

Алюмооксидная фаза ($\delta-Al_2O_3$) образуется вследствие взаимодействия алюминия с остаточными молекулами кислорода воздуха в процессе спекания при разрежении в печи 10^{-5} мм рт. ст., увеличивая твердость кермета.

Увеличение изотермической выдержки τ от 0,5 до 8,0 ч при температуре спекания приводит к постепенному возрастанию выхода алюмокарбидной фазы (от 3 до 19 мас. %), что указывает на изотермическую кинетику процесса синтеза Al_4C_3 при взаимодействии рентгеноаморфного углеродного остатка — продукта термического разложения стеарина — с алюминием. Зафиксировано, что увеличение τ приводит к возрастанию плотности кермета (от 2,56 до 2,65 г/см³), при этом анизотропия структуры слоистого кермета определяет различие показателей твердости (по Роквеллу и Виккерсу) призматических образцов во взаимно перпендикулярных плоскостях и не влияет на показатели механических свойств.

Максимальные значения прочности ($\sigma_{изг} = 500$ МПа) и трещиностойкости ($K_{Ic} = 15$ МПа·м^{1/2}) кермета достигались при спекании по режиму (650 °С, $\tau = 2$ ч) за счет формирования оптимальной плотности распределения армирующих кристаллов Al_4C_3 в алюминиевой матрице.

Эффективный коэффициент концентрации напряжений K при возрастании τ увеличивается от 1,89 до 2,42. При этом плотность распределения армирующих кристаллов Al_4C_3 достигает предельного значения при $\tau \geq 4$ ч. В этом случае они становятся концентраторами напряжений, обеспечивая хрупкое разрушение образцов при механических испытаниях.

Предел прочности при изгибе кермета (Al 80 %, Al_4C_3 14 %, $\delta-Al_2O_3$ 6 %) при температуре 500 °С, близкой к температуре плавления матричного компонента, составил 200 МПа. Такой высокий показатель прочности можно объяснить ограничением подвижности дислокаций в пределах объема чешуйчатых алюминиевых частиц и их эффективным торможением на межслойных границах, образующихся при жидкофазном сращивании этих частиц.

Разработанный слоистый кермет может найти применение в качестве легких трещино-

стойких изделий с повышенным сопротивлением инициированию разрушения.

Исследования выполнены в рамках базовой части государственного задания вузам № 11.7568.2017/Б4 с использованием оборудования ресурсного центра коллективного пользования «Авиационно-космические материалы и технологии» МАИ.

Библиографический список

1. **Иванов, Д. А.** Композиционные материалы / Д. А. Иванов, А. И. Ситников, С. Д. Шляпин. — М. : Юрайт, 2019. — 253 с.
2. **Шарма, П.** Микроструктура и свойства гибридных композитов AA6082 / (SiC+графит) / П. Шарма, В. Дарба, С. Шарма [и др.] // Новые огнеупоры. — 2018. — № 9. — С. 40–46.
3. **Луц, А. Р.** Алюминиевые композиционные сплавы – сплавы будущего / А. Р. Луц, И. А. Галочкина. — Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2013. — 82 с.
4. **Dinesh, K.** Properties and characterization of Al–Al₂O₃ composites processed by casting and powder metallurgy routes (review) / K. Dinesh, A. Geeta, P. Rajesh // Intern. Jour. of latest trends in engineering and technology. — 2013. — Vol. 2, № 4. — P. 486–496.
5. **Кузмич, Ю. В.** Механическое легирование / Ю. В. Кузмич, И. Г. Колесникова, В. И. Серба, Б. М. Фрейдин. — Апатиты : изд-во Кольского научного центра РАН, 2004. — 179 с.
6. **Косников, Г. А.** Литейные наноструктурные композиционные алюмоматричные сплавы / Г. А. Косников, В. А. Баранов, С. Ю. Петрович, А. В. Калмыков // Литейное производство. — 2012. — № 2. — С. 4–9.
7. **Mazahery, A.** Development of high-performance A356/nano-Al₂O₃ composites / A. Mazahery, H. Abdizaden, H. R. Baharvandi // Mater. Sci. Eng. — 2009. — A 518. — P. 61–64.
8. **Иванов, Д. А.** Особенности структуры керамических композиционных материалов, полученных методом направленной реакционной пропитки / Д. А. Иванов, И. В. Литвинцева, Г. Е. Вальяно, Л. В. Фатеева // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 8. — С. 14–20.
9. **Kandalova, E. G.** In situ synthesis of Al/TiC in aluminum melt / E. G. Kandalova, L. Peijie, V. I. Nikitin // Mater. Lett. — 2003. — № 1. — P. 1434–1436.
10. **Луц, А. Р.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминиевых сплавов / А. Р. Луц, А. Г. Макаренко. — Самара : СамГТУ, 2008. — 175 с.
11. **Ivanov, D. A.** Investigation of the formation of a fine-crystalline alumina coating on the surface of a blank aluminum powder coating test panel as a result of its filtration combustion / D. A. Ivanov, A. I. Sitnikov, G. E. Val'vano, S. D. Shlyapin // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 1. — P. 42–47.
12. **Vasin, A. A.** Study of cermet synthesis from powders prepared by chemical dispersion of Al–Mg (20 wt. %) – alloy / A. A. Vasin, V. P. Tarasovskii, A. Yu. Omarov, V. V. Rybalchenko // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 310–314.
13. **Иванов, Д. А.** Исследование процесса синтеза керметов из порошков, полученных химическим диспергированием Al–Mg (20 мас. %) — сплава / А. А. Васин, В. П. Тарасовский, А. Ю. Омаров, В. В. Рыбалченко // Новые огнеупоры. — 2015. — № 6. — С. 62–65.
14. **Ivanov, D. A.** Preparation of porous ceramic based on Al₂O₃ as a result of zonal compaction during sintering of powder workpieces of very fine aluminum powder PAP-2 combustion products / D. A. Ivanov, A. I. Sitnikov, G. E. Val'vano, T. I. Borodina, S. D. Shlyapin // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 59, № 5. — P. 459–465.
15. **Иванов, Д. А.** Получение пористой керамики на основе Al₂O₃ в результате зонального уплотнения при спекании порошковых заготовок из высокодисперсных продуктов сгорания алюминиевого порошка ПАП-2 / Д. А. Иванов, А. И. Ситников, Г. Е. Вальяно, Т. И. Бородин, С. Д. Шляпин // Новые огнеупоры. — 2018. — № 9. — С. 28–34.
16. **Ivanov, D. A.** Structure and physicomechanical properties of porous ceramic based on Al₂O₃ prepared using a filtration combustion method / D. A. Ivanov, S. D. Shlyapin, G. E. Val'vano, L. V. Fedorova // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 58, № 5. — P. 538–541.
17. **Иванов, Д. А.** Структура и физико-механические свойства пористой керамики на основе Al₂O₃, полученной с использованием метода фильтрационного горения / Д. А. Иванов, С. Д. Шляпин, Г. Е. Вальяно, Л. В. Федорова // Новые огнеупоры. — 2017. — № 9. — С. 40–43.
18. **Степин, П. А.** Сопротивление материалов / П. А. Степин. — М. : Интеграл-Пресс, 1997. — 320 с.
19. **Мондольфо, Л. Ф.** Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л. Ф. Мондольфо. — М. : Металлургия, 1979. — 640 с. ■

Получено 09.04.20
© Д. А. Иванов, 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. **И. Н. Кравченко**^{1,2} (✉), к. т. н. **С. В. Карцев**², д. т. н. **Ю. А. Кузнецов**³

¹ ФГБОУ ВО «Российский государственный аграрный университет — МСХА имени К. А. Тимирязева», Москва, Россия

² ФГБУН «Институт машиноведения имени А. А. Благоданова Российской академии наук» (ИМАШ РАН), Москва, Россия

³ ФГБОУ ВО «Орловский государственный аграрный университет имени Н. В. Парахина», г. Орел, Россия

УДК 621.793.74:624.436]:533.9.07

ПРИМЕНЕНИЕ ГОРЯЧИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ДЛЯ ПЛАЗМЕННОЙ УСТАНОВКИ ПРИ НАНЕСЕНИИ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

Приведены результаты комплексных исследований в области применения отработавших газов двигателя внутреннего сгорания (ДВС) как источника горячих углеводородов вместо пропан-бутана или природного газа для уменьшения окислительных процессов. Показано, что введение горячих углеводородов из отработавших газов дизельного двигателя существенно снижает окислительно-восстановительный потенциал плазменной струи плазмотрона по отношению к распыляемому материалу. Разработана экспериментальная мобильная многофункциональная плазменная установка, позволяющая выполнять воздушно-плазменное напыление и оплавление нанесенных износостойких покрытий. При этом в качестве плазмообразующего газа используют отработавшие газы ДВС.

Ключевые слова: горячие углеводороды, двигатель внутреннего сгорания (ДВС), плазменная установка, плазмотрон, ресурсосберегающие технологии, плазменное напыление покрытий.

ВВЕДЕНИЕ

В жесткой конкурентной борьбе, в которой вынуждены сегодня работать российские производители, большое значение имеет применение современных высокоэффективных ресурсосберегающих технологий. К ним можно отнести плазменные методы нанесения покрытий [1–8]. Современные плазменные технологии позволяют получать высококачественные металлы и сплавы, выращивать монокристаллы, производить резку и наплавку металлов, наносить износостойкие покрытия, улучшающие свойства металла [9–13].

Для этих целей используют плазменные генераторы, т. е. электрические газоразрядные устройства для получения плазмы, называемые плазмотронами [14–21]. Плазмтроны предназначены для получения низкотемпературной плазмы (10⁴ К). К ним можно отнести плазмотрон мобильной многофункциональной плазменной установки [22–24]. Мощность такого плазмтрона составляет около 80 кВт, в ка-

честве плазмообразующего газа используется смесь сжатого воздуха класса 12 (ГОСТ 17433) с пропан-бутаном, а в качестве транспортирующего газа — сжатый воздух. В зависимости от того, какой плазмообразующий газ подается, плазмтрон может создавать нейтральную, восстановительную или окислительную среду. В нашем случае в качестве плазмообразующего газа использовали сжатый воздух. Понятно, что чистый воздух будет создавать в плазмтроне сильную окислительную среду, которая может окислять практически все металлы, за исключением благородных, и создавать неблагоприятные условия при нанесении различных покрытий. Поэтому при работе мобильной многофункциональной плазменной установки на сжатом воздухе для нанесения износостойких покрытий применяют в основном самофлюсующиеся сплавы на основе никеля, что резко сужает области ее применения.

Для устранения этих недостатков проведены исследования, цель которых заключается в обосновании применения горячих углеводородов от двигателя внутреннего сгорания (ДВС) вместо пропан-бутана или природного газа при работе мобильной многофункциональной плазменной установки и в разработке способа защиты плазменной наплавки газопорошковым потоком.



И. Н. Кравченко
E-mail: kravchenko-in71@yandex.ru

ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Поставленная цель достигалась решением задачи, заключающейся в использовании горячих углеводородов от ДВС как газа, одновременно как транспортирующего порошок, так и защитного, отказавшись от применения отдельного защитного сопла. Для эффективной защиты расплавленного металла газопорошковой смесью изготовлен плазмотрон [25], через сопло которого в зону наплавки подавался транспортирующим газом порошок. В процессе работы плазмотрона исследовали параметры износа катодов плазмотрона при использовании в качестве плазмо-образующего газа сжатого атмосферного воздуха, а также смеси сжатого атмосферного воздуха и горячих углеводородов от ДВС [26, 27].

Для исследования электродов применяли мобильную многофункциональную плазменную установку (рис. 1) с плазмотроном ПУН-1УХЛ4 [23]. Силу тока дуги плазмотрона в процессе проведения эксперимента изменяли от 170 до 220 А. Давление плазмообразующего газа на входе в вихревую камеру плазмотрона находилось в пределах $3 \cdot 10^5$ – $4 \cdot 10^5$ Н/м² с расходом $2,5 \cdot 10^{-3}$ – $3,5 \cdot 10^{-3}$ кг/с. Расход охлаждающей жидкости (тосол марки А40) для электрода 0,10–0,20 кг/с. Количество включений для каждого образца было разным, продолжительность включений изменялась от 0,5 до 120 мин.



Рис. 1. Мобильная многофункциональная плазменная установка [24]

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГОРЯЧИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ОТ ДВС В СОСТАВЕ ПЛАЗМООБРАЗУЮЩЕГО ГАЗА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Плазмотрон многофункциональной плазменной установки для плазменного нанесения покрытий создает низкотемпературную плазму. В упрощенном представлении это означает, что практически все молекулы раскалываются на ионы, которые представлены химическими формулами:



Сложные углеводороды парафинового ряда, имеющие при нормальных условиях нейтральную реакцию, раскалываются на радикалы, обладающие восстановительными свойствами, т. е. оба радикала стремятся присоединить к себе по атому кислорода. Таким образом, если плазмообразующий газ — сжатый воздух, то на выходе образуется смесь атомов N, O, H и OH. Из этой смеси в транспортирующей части получаем следующие вещества: N₂, NO, O₂, O₃, H₂O, H₂O₂ и CH. Диоксид азота при таких условиях не может образовываться, ему нужна температура ниже 200 °С. При введении в плазмообразующую смесь в стехиометрическом отношении пропан-бутана или природного газа (95 % метана) на выходе будем иметь следующие вещества: N₂, NO, CO₂ и H₂O, т. е. нейтральную среду. Если в смеси будет избыток углеводородов, то на выходе получим N₂, NO, CO₂, H₂O и радикалы CH₃ и C₂H₅, которые будут стремиться отобрать кислород из оксида азота.

В плазмотроне соотношение воздуха и углеводородов определяется коэффициентом α, величина которого указывает на полученную среду: при α = 1 среда нейтральная (стехиометрический состав), при α > 1 среда окислительная, при α < 1 среда восстановительная. При работе на сжатом воздухе с пропан-бутаном коэффициент α определяется по эмпирической формуле

$$\alpha = 0,037 \frac{Q_{\text{в}}}{Q_{\text{пб}}}, \quad (4)$$

где Q_в — количество воздуха, поступающего в смеситель перед плазмотроном, м³/ч; Q_{пб} — количество пропан-бутана, поступающего в смеситель перед плазмотроном, м³/ч.

Нетрудно подсчитать, что при расходе воздуха 5 м³/ч требуется 0,185 м³/ч пропан-бутана. При количестве пропан-бутана менее 0,185 м³/ч среда будет окислительная, более 0,185 м³/ч — восстановительная. Формулу (4) необходимо уточнить. При работе на чистом сжатом воздухе без пропан-бутана в формуле (4) знаменатель дроби превращается в ноль, тогда α равен бесконечности. При этом надо полагать, что равенство α бесконечности предполагает и бесконечную кислотность среды, что неверно. Кислотность будет велика, но все же будет иметь конечное значение.

Работа плазмотрона предполагает наличие компрессора для получения сжатого воздуха. В стационарных условиях это не представляет труда, однако в полевых условиях создает дополнительные сложности. В то же время в полевых условиях всегда можно воспользоваться ДВС базового автомобиля многофункциональной плазменной установки. Горячие углеводороды ДВС могут вы-

ходить под давлением до 0,2 МПа. Излишние газы могут выходить через регулируемый дроссель выпускной системы двигателя в атмосферу.

Рассмотрим состав горячих углеводородов дизельного ДВС и проанализируем, каким образом в этом случае следует подкорректировать формулу (4), определяющую кислотность среды. Для корректировки использовали дизельный двигатель КамАЗ-740, который работает на холостых оборотах примерно 800 мин⁻¹. В этом случае состав отработавших газов будет не таким, как при нормальной нагрузке двигателя. Из заданных пределов концентрации составляющих будем брать только нижние значения, следовательно: азот 78 %, кислород 17 %, водяной пар 1,7 %, CO₂ 3 %, CH 0,3 %. Оксиды азота и монооксид углеводорода (CO) учитывать не будем вследствие их относительно малых количеств и слабого воздействия на кислотность среды.

Определим концентрацию нейтральных веществ в соединении: 78 % (азот) + 3 % (водяной пар) + 1,7 % (диоксид углерода) = 82,7 %. Концентрация окисляющих веществ составляет 17 %, восстанавливающих веществ 0,3 %. При этом сжатый воздух содержит азот (79 %), кислород (20 %), углекислый газ (1 %), т. е. 80 % нейтральных веществ и 20 % окисляющих. Далее определим, как изменится коэффициент α в формуле (4). На 17 % кислорода углеводородов из пропан-бутана потребуется 0,15725 м³/ч. В 5 м³/ч отработавших газов от дизельного ДВС содержится 0,14225 м³/ч углеводородов. В результате получим новый коэффициент в формуле (4), который будет равен 0,02845, а формулу (4) можно записать следующим образом:

$$\alpha = 0,02845 \frac{Q_{\text{в}}}{Q_{\text{по}}} \quad (5)$$

Аналогичный расчет проведем для работы плазмотрона на воздухе с природным газом. В этом случае используется природный газ стандартного состава (CH₄ 95 %, H₂O + CO₂ 5 %). При проходе через плазмотрон метан разлагается на метиленовый радикал CH₃ и водород H. При работе на воздухе с природным газом формула (5) приобретет следующий вид:

$$\alpha = 0,101 \frac{Q_{\text{в}}}{Q_{\text{п.г}}} \quad (6)$$

где $Q_{\text{п.г}}$ — количество природного газа, поступающего в смеситель перед плазмотроном, м³/ч.

Таким образом, для получения нейтральной среды требуется 0,505 м³/ч природного газа; в этом количестве восстанавливающая фракция составит 0,47975 м³/ч. При переходе на горячие углеводороды от дизельного ДВС метана потребуется 0,4078 м³/ч. Вычтем из восстанавливающей фракции количество оставшихся газов горячих углеводородов (получится 0,3928 м³/ч). В пересчете на природный газ это будет состав-

лять 0,4135 м³/ч. Искомый коэффициент α в формуле (6) будет составлять 0,0827, тогда правильно записать:

$$\alpha = 0,0827 \frac{Q_{\text{в}}}{Q_{\text{г.у}}} \quad (7)$$

где $Q_{\text{г.у}}$ — количество горячих углеводородов от дизельного ДВС, поступающих в смеситель перед плазмотроном, м³/ч.

Таким образом, при работе мобильной многофункциональной плазменной установки на сжатом воздухе с горячими углеводородами от дизельного ДВС вместо пропан-бутана или природного газа необходимо учитывать измененные коэффициенты α в выражениях (4)–(7).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОДОВ ПЛАЗМОТРОНА ПЛАЗМЕННОЙ УСТАНОВКИ

Эксплуатационные возможности любого плазменно-дугового устройства в значительной степени определяются ресурсной стойкостью электродов-катодов [28–33], которая, в свою очередь, зависит от их удельной эрозии. Поиск путей снижения удельной эрозии электродов ведется по нескольким направлениям. Одно из них связано со снижением температуры рабочей поверхности и плотности тока за счет применения материалов с низкой работой выхода, другое — с оптимизацией конструкции электрода, режима его охлаждения и тока, третье — с изучением и оптимизацией механизма эрозии электродов [34–37].

Электрод, используемый в плазмотронах плазменной установки, представляет собой обойму с закрепленной в ней осевой активной вставкой (рис. 2). В качестве материала обоймы обычно используют медь и ее сплавы (например, медь марок М1, М0). При этом активная вставка изготавливается из циркония, гафния или сплавов на их основе [16, 38]. Одной из особенностей электрода как композиционного материала является сравнительно небольшая площадь поверхности активной вставки, не превышающая, как правило, 2 % площади сечения всего электрода. Диаметр активной вставки обычно составляет 1–3,2 мм (в нашем случае он равен 2 мм).



Рис. 2. Электроды ЭП18Цр до лабораторных испытаний на мобильной многофункциональной плазменной установке

Возникший на рабочей поверхности электрода кратер образуется в результате эрозии не только активной вставки, но и охватывающей ее обоймы. По внешнему виду кратера можно судить о стабильности плазменного процесса и эксплуатационных характеристиках электрода. Размытый, несимметричный, с большим диаметром у рабочей поверхности кратер свидетельствует о недостаточном совершенстве процесса.

В табл. 1 приведены размеры эрозионного кратера электродов. Исследования эрозии обоймы электродов включали измерение глубины эрозионного кратера (с точностью до 0,1 мм) и определение эрозионной массы путем взвешивания электрода с точностью до 10^{-4} г. Объем кратера характеризовался его средним расчетным диаметром D_k с учетом плотности компонентов и объема вставки. Унос материала электродов в процессе эксперимента контролировали методом слепка (с точностью до 5 %), а по окончании эксперимента — расчетом объема кратера по измерениям на микрофотографии продольного шлифа.

Результаты исследований показали (рис. 3), что форма кратеров у электродов воронкообраз-

ная до глубины 1,5 мм с последующим уступообразным переходом на цилиндрическую форму с диаметром, близким к диаметру вставки. Так, у электрода № 1 D_k активной вставки значительно превышает D_k электрода № 2. У электрода № 2 эрозия материала обоймы практически отсутствует, а отверстие от выработанной вставки имеет форму, близкую к цилиндрической. Кроме того, у электрода № 1 при работе на воздухе наблюдаются значительный унос материала обоймы, а также продольные и поперечные трещины. В целом структура эрозионной пленки и ее фазовый состав у обоих электродов идентичны.

Интенсивность эрозии катодов плазмотронов при воздушно-плазменном напылении преимущественно оценивается числом пусков (единичных циклов) в зависимости от глубины выгорания активной вставки [32]. В этой связи под ресурсной стойкостью понимается число пусков, соответствующее предельно допустимой глубине выгорания активной вставки. Известно [19, 39–41], что на ресурсную стойкость влияют конструкция электродов и химический состав обойм и вставки; не менее важное влияние на ресурсную стойкость электродов оказывает плазмообразующий газ. В табл. 2 приведены данные по ресурсной стойкости электродов ЭП18Цр плазмотрона ПУН-1УХЛ4, полученные при лабораторных испытаниях на мобильной многофункциональной плазменной установке (см. рис. 1).

Анализ полученных данных показывает, что ресурсная стойкость электродов ЭП-18Цр с циркониевой вставкой при работе с использованием плазмообразующего газа, в состав которого входят горячие углеводороды от ДВС, находится на уровне 180–200 циклов, тогда как стойкость таких же электродов при работе установки на плазмообразующем газе (сжатый воздух) составляет 110–120 циклов. Это можно объяснить снижением окислительных процессов в дуге при работе мобильной многофункциональной плазменной установки на плазмообразующем газе с восстановительной средой.

Установлено, что удельная эрозия электродов уменьшается с подачей в плазмообразующий газ горячих углеводородов от ДВС через модуль горючих газов мобильной многофункциональной плазменной установки.

Таблица 1. Размеры эрозионного кратера электродов*

Электрод	Глубина кратера, мм	D_k , мм	Плазмообразующий газ
№ 1	3,7	3,1	Воздух
№ 2	3,2	2,8	Воздух + горячие углеводороды

* Материал обоймы и вставки Cu–Zr, число пусков 100.



Рис. 3. Электроды ЭП18Цр после лабораторных испытаний на мобильной многофункциональной плазменной установке: а — плазмообразующий газ (сжатый воздух); б — плазмообразующий газ (сжатый воздух) + горячие углеводороды от ДВС

Таблица 2. Результаты испытаний электродов* на ресурсную стойкость

Наибольший ресурс, цикл	Диаметр кратера, мм, при ресурсе				Плазмообразующий газ
	максимальном		среднерасчетном после		
	среднерасчетный	у рабочей поверхности	50 пусков	100 пусков	
115	3,6	4,3	2,7	3,3	Сжатый воздух
140	3,1	3,5	2,6	3,1	Сжатый воздух + горячие углеводороды

* Материал активной вставки — цирконий.

* Материал активной вставки — цирконий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Теоретически обосновано применение горячих углеводородов от ДВС вместо пропан-бутана или природного газа при работе мобильной многофункциональной плазменной установки для восстановления и упрочнения деталей машин и оборудования.

2. Результаты исследований эксплуатационных характеристик электродов плазмотрона плазменной установки показывают, что использование ДВС в качестве источника горячих углеводородов для плазменной установки при восстановлении деталей машин и оборудования плазменным напылением с последующим оплавлением уменьшают окислительные процессы, возникающие в плазмотроне. В связи с этим возможно расширение использования смеси сжа-

тый воздух + горячие углеводороды от дизельного ДВС в качестве плазмообразующего газа.

3. Улучшенные эрозионные свойства электродов достигаются за счет использования горячих углеводородов ДВС в качестве одного из составляющих плазмообразующего газа плазменной установки. Увеличение эрозионной стойкости позволит сэкономить дорогостоящие электродные материалы, повысить производительность плазменных установок за счет сокращения частоты смены электродов, а также удешевить процессы восстановления изношенных деталей машин и оборудования. Улучшение эксплуатационных характеристик электродов за счет снижения эрозии расширяет технологические возможности плазменных установок и обеспечивает получение продукции повышенного качества за счет уменьшения окислительных процессов в материале.

Библиографический список

1. **Лоскутов, В. С.** Процесс плазменного напыления как технологический метод обработки материалов / В. С. Лоскутов, В. М. Рогожин, А. Ф. Пузряков // Труды МВТУ. — 1977. — № 237, вып. 1. — С. 3-27.
2. **Кудинов, В. В.** Нанесение плазмой тугоплавких покрытий / В. В. Кудинов, В. М. Иванов. — М.: Машиностроение, 1981. — 192 с.
3. **Хасуи, А.** Наплавка и напыление / А. Хасуи, О. Моригаки; пер. с яп. В. Н. Попова; под ред. В. С. Степина, Н. Г. Шестеркина. — М.: Машиностроение, 1985. — 240 с.
4. **Кудинов, В. В.** Нанесение покрытий плазмой / В. В. Кудинов, П. Ю. Пекшеев, В. Е. Белашенко [и др.]. — М.: Наука, 1990. — 408 с.
5. **Кудинов, В. В.** Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование / В. В. Кудинов, Г. В. Бобров. — М.: Металлургия, 1992. — 432 с.
6. **Сидоров, А. И.** Эффективность плазменного напыления с последующим оплавлением / А. И. Сидоров, С. В. Карцев // Механизация и электрификация сельского хозяйства. — 2000. — № 12. — С. 20-23.
7. **Пузряков, А. Ф.** Теоретические основы технологии плазменного напыления / А. Ф. Пузряков. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. — 360 с.
8. **Кравченко, И. Н.** Способ плазменного нанесения антифрикционных износостойких покрытий на титановые сплавы / И. Н. Кравченко, Ю. А. Кузнецов, А. В. Колемейченко, С. В. Карцев // Сварочное производство. — 2019. — № 11. — С. 42-45.
9. **Кравченко, И. Н.** Высокоэффективные ресурсосберегающие плазменные технологии нанесения защитных покрытий / И. Н. Кравченко, С. В. Карцев // Научно-технический сборник. Вып. 10. — Балашиха: Изд-во ВТУ при Спецстрое России, 2005. — С. 87-94.
10. **Калита, В. И.** Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой / В. И. Калита, Д. И. Комлев. — М.: Лидер М, 2008. — 388 с.
11. **Соснин, Н. А.** Плазменные технологии. Руководство для инженеров / Н. А. Соснин, С. А. Ермаков, П. А. Тополянский. — СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. — 406 с.
12. **Кравченко, И. Н.** Перспективные направления исследований и использования плазменных технологий в машиностроении / И. Н. Кравченко, М. Н. Ерофеев, М. А. Глинский // Трибология — машиностроению: Труды XII Международной научно-технической конференции, посвященной 80-летию ИМАШ РАН. — М.: Ин-т компьютерных исследований, 2018. — С. 253-256.
13. **Кравченко, И. Н.** Ресурсосберегающие плазменные технологии при ремонте перерабатывающего оборудования / И. Н. Кравченко, М. А. Глинский, С. В. Карцев [и др.]. — М.: ИНФРА-М, 2020. — 202 с.
14. **Жуков, М. Ф.** Электродуговые нагреватели газа (плазмтроны) / М. Ф. Жуков, В. Я. Смоляков, Б. А. Урюков. — М.: Наука, 1973. — 232 с.
15. **Донской, А. В.** Электроплазменные установки в машиностроении / А. В. Донской, В. С. Клубниккин. — Л.: Машиностроение, 1979. — 222 с.
16. **Коротеев, А. С.** Плазмтроны: конструкции, характеристики, расчет / А. С. Коротеев, В. М. Миронов, Ю. С. Свирчук. — М.: Машиностроение, 1993. — 296 с.
17. **Самотугин, С. С.** Оптимизация конструкции плазмтрона для поверхностного упрочнения материалов / С. С. Самотугин, И. И. Пирч, В. А. Мазур // Сварочное производство. — 2002. — № 12. — С. 32-35.
18. Пат. 14906 Республика Беларусь, МПК С 23 С 4/04. Плазмтрон для нанесения покрытия / Оковитый В. А., Шевцов А. И., Девойно О. Г., Оковитый В. В.; опубл. 30.10.2010.
19. **Богданов, Ю. С.** Дуговой плазмтрон для напыления и перспективы его использования в промышленности / Ю. С. Богданов // Вестник Полоцкого гос. ун-та. Сер. В. Прикладные науки. — 2010. — № 2. — С. 155-158.
20. **Самотугин, С. С.** Принципы усовершенствования конструкции плазмтрона для поверхностной упрочняющей обработки направляющих станков / С. С. Самотугин, В. А. Гагарин // Вестник Приазовского гос. техн. ун-та. — 2013. — Вып. 26. — С. 168-174.
21. **Анахов, С. В.** Методики расчета и проектирования плазмтронов для резки металлов / С. В. Анахов, Ю. А. Пыкин, А. В. Матушкин // Сварочное производство. — 2019. — № 4. — С. 22-28.

22. **Карцев, С. В.** Мобильная плазменная установка для нанесения износостойких покрытий / С. В. Карцев, И. Н. Кравченко, В. Ю. Гладков // Технологии ремонта, восстановления, упрочнения и обновления машин, механизмов, оборудования и металлоконструкций. — СПб. : СПбПУ, 2004. — С. 215–220.

23. **Кравченко, И. Н.** Мобильная плазменная установка / И. Н. Кравченко, С. В. Карцев, В. Ю. Гладков // ЖКХ и строительство. — 2005. — № 3. — С. 58.

24. **Пат. 66341 Российская Федерация, МПК С 23 С 4/00.** Установка для плазменного напыления / Карцев С. В., Кравченко И. Н., Гурцьев А. Ю. — № 2007113492/22; заявл. 11.04.2007; опубл. 10.09.2007, Бюл. № 25.

25. **Пат. 92238 Российская Федерация, МПК Н 01 J 1/02.** Плазматрон для плазменной наплавки / Карцев С. В. — № 2009123241/22; заявл. 18.06.2009; опубл. 10.03.2010, Бюл. № 7.

26. **Карцев, С. В.** Состав отработавших газов двигателя внутреннего сгорания / С. В. Карцев, В. Н. Варламов // Сборник научных трудов. Вып. 14. — Балашиха : Изд-во ВТУ при Спецстрое России, 2007. — С. 142–145.

27. **Карцев, С. В.** ДВС как источник горячих углеводородов для плазменных установок при упрочнении и восстановлении деталей машин / С. В. Карцев, И. Н. Кравченко, В. Н. Варламов // Ремонт. Восстановление. Модернизация. — 2008. — № 1. — С. 11–13.

28. **Амосов, В. М.** Электродные материалы на основе тугоплавких сплавов / В. М. Амосов, Б. А. Карелин, В. В. Кубышкин. — М. : Металлургия, 1976. — 223 с.

29. **Якименко, Л. М.** Электродные материалы в прикладной электрохимии / Л. М. Якименко. — М. : Химия, 1977. — 264 с.

30. **Гаврюшенко, Б. С.** Исследование электродов плазматронов / Б. С. Гаврюшенко, А. В. Пустогаров // Приэлектродные процессы и эрозия электродов : сборник. — Новосибирск : Ин-т теплофизики СО АН СССР, 1977. — С. 85–122.

31. **Жуков, М. Ф.** Электродуговые генераторы термической плазмы / М. Ф. Жуков, И. М. Засыпкин, А. Н. Тимошевский [и др.]. — Новосибирск : Наука. Сибирское отделение РАН, 1999. — 712 с.

32. **Карцев, С. В.** Эксплуатационные характеристики электродов плазматрона плазменной установки / С. В. Карцев // Ремонт. Восстановление. Модернизация. — 2008. — № 7. — С. 29–31.

33. **Кузнецов, В. Е.** Электроды однофазных плазматронов переменного тока и материалы для их изготовления / В. Е. Кузнецов, А. А. Киселев, Р. В. Овчинников, Ю. Д. Дудник // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. — 2012. — № 2 (146). — С. 100–104.

34. **Жуков, М. Ф.** Эрозия электродов / М. Ф. Жуков, А. С. Аныпаков, Г.-Н. Б. Дандарон // Приэлектродные процессы и эрозия электродов плазматронов : сборник. — Новосибирск : Ин-т теплофизики СО АН СССР, 1977. — 123 с.

35. **Рычков, А. Д.** Математическое моделирование процессов эрозии электродов в электродуговых генераторах низкотемпературной плазмы / А. Д. Рычков, В. В. Саломатов // Изв. Томского политехн. ун-та. — 2002. — Т. 305, вып. 2. — С. 61–66.

36. **Субботин, Д. И.** Исследование продуктов эрозии медного электрода плазматрона переменного тока / Д. И. Субботин, В. Е. Кузнецов, А. И. Литвякова [и др.] // Журнал технической физики. — 2017. — Т. 87, № 11. — С. 1637–1640. DOI: 10.21883/JTF.2017.11.45122.2064.

37. **Кузнецов, В. Е.** Исследование эрозии электродов в плазматронах постоянного и переменного тока / В. Е. Кузнецов, А. А. Сафронов, В. Н. Ширяев [и др.] // Прикладная физика. — 2019. — № 3. — С. 24–30.

38. **Клименко, Г. К.** Конструкции электродуговых плазматронов [Электронный ресурс] / Г. К. Клименко, А. А. Ляпин. — М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. — 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

39. **Дзюба, В. Л.** Повышение эффективности работы плазматрона для напыления / В. Л. Дзюба, К. А. Корсунов, В. С. Гаврыш // Современные технологии, материалы, машины и оборудование. — Могилев : МГТУ, 2002. — С. 48, 49.

40. **Виноградов, С. Е.** Исследование механизмов износа электродов плазматронов / С. Е. Виноградов, В. В. Рыбин, Ф. Г. Рутберг [и др.] // Вопросы материаловедения. — 2002. — № 2. — С. 52–59.

41. **Кузнецов, В. Е.** Исследование способов увеличения ресурса электродов стержневого типа и времени непрерывной работы высоковольтных электродуговых плазматронов переменного тока мощностью от 5 до 50 кВт / В. Е. Кузнецов, Р. В. Овчинников, В. А. Сподобин [и др.] // Изв. вузов. Физика. — 2007. — Т. 50, № 9-2. — С. 206–209. ■

Получено 02.07.20
© И. Н. Кравченко, С. В. Карцев,
Ю. А. Кузнецов, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ШЕСТОЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ФОРУМ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ

**НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ**

МОСКВА 23-26 НОЯБРЯ 2020



Москва, здание Президиума Российской
академии наук (Ленинский проспект, 32а)

n-materials.ru

**Долговечность керамических материалов
возрастом более 100 лет**

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

¹ ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева», г. Самара, Россия

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

УДК 666.3:678.019.3(460)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПОРИСТОСТИ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ВОЗРАСТОМ БОЛЕЕ ЧЕТЫРЕХСОТ ЛЕТ (ИСПАНИЯ)

Объект исследования — керамический материал, взятый из стен церкви Святой Марии (Испания). Поэлементный химический состав исследуемого материала показал повышенное содержание углерода (15,42 %). Это свидетельствует о введении в сырец топлива, что способствует равномерному спеканию и образованию пористости внутри образца керамики. В образце чаще всего встречаются поры трех типов: щелевидные, изометрические и поры овальной формы. Изометрические поры имеют вид каналов. Наличие пор изометрической формы и овальной закрытой пористости в исследуемом материале придают ему механическую прочность. Повышенное содержание в образце СаО (11,92 %) способствует образованию анортита, который повышает прочность изделий.

Ключевые слова: долговечность керамики, церковь Святой Марии, структура пористости, анортит, жидкая фаза.

ВВЕДЕНИЕ

В технологии керамических материалов вопросам фазовых превращений [1] и структуре пористости [2, 3] придается особое значение, так как именно они определяют главным образом эксплуатационные свойства изделий.

Калелья — удивительный испанский город, входящий в провинцию Барселона в составе автономного сообщества Каталония. Он привлекает туристов множеством своих достопримечательностей, одной из которых является церковь Святой Марии (рис. 1), строительство которой началось в середине XVI века в стиле барокко.

Первоначальный храм постройки XVI века (приходская церковь построена в 1564 г., и Калелья отделилась от прихода Пинеда-де-Мар), произведение архитектора Джозепа Морато (Josep Morató), имела 21 м в длину и 13 м в ширину и выполняла функции небольшой крепости. Башня колокольни находилась справа, а слева

располагался «комунидор» (маленькое здание, предназначенное для того, чтобы отгонять силой молитв эпидемии, бури и другие опасности). Башня имела амбразуры и площадку для двух



Рис. 1. Церковь Святой Марии (г. Калелья): а — центральный вход; б — общий вид; в — образец, взятый на исследование



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

Химический состав керамического образца, мас. %

Поэлементный состав										Оксидный состав						
C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O*	Δm _{прк}
15,42	46,15	1,1	1,02	7,91	17,42	1,77	5,42	3,88		49,06	14,84	9,64	11,92	1,1	3,7	9,74

*R₂O = Na₂O + K₂O.

бомбард (пушек). Так как колокольня была самым высоким сооружением города, то она использовалась для его защиты и была окружена стеной с двумя входами, по одному перед каждой дверью.

Цель настоящей работы — исследование современными методами анализа фазового состава и структуры пористости керамического материала, взятого из стен церкви Святой Марии г. Калелья.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования керамических образцов использовали современные методы химического анализа. Поэлементный анализ и электронные снимки керамических образцов получали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM 6390A с EDS-приставкой JED-2200 (Jeol, Япония). Основные технические характеристики микроскопа: разрешение до 3 нм; изображение во вторичных и в отраженных электронах;

5–300000-кратное увеличение; ускоряющее напряжение от 0,5 до 30 кВ; максимальный диаметр образца до 150 мм. Исследования проводили в соответствии с методикой СамГТУ «Методика определения химического состава твердых тел. Методика выполнения измерений с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрометра в составе растрового электронного микроскопа».

Качественный минеральный состав образцов исследовали на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с Cu K_α-излучением. Условия съемки дифрактограмм: U = 35 кВ, I = 20 мА, съемка в интервале углов 2θ от 10 до 60°, детектор 2 град/мин. Интерпретацию дифрактограмм проводили с использованием данных картотеки ICDD: базы порошковых дифрактометрических данных PDF2 (Powder Diffraction File) и дифрактограмм чистых от примесей минералов.

ИК-спектры поглощения получены на спектрофотометре Spekord-75JR. Образцы готовили в виде суспензии порошка с вазелиновым маслом. Интегральные и дифференциальные порограммы образцов получены с помощью ртутного поромера П-3М. Принцип работы поромера основан на фиксировании емкостным датчиком изменения объема ртути при вдавливании в поры в зависимости от ее размера. Сигналы емкостного датчика обрабатывались на микро-ЭВМ прибора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1, в показан образец, который по цвету идентичен керамическим материалам, находящимся в стенах церкви Святой Марии. По-видимому, керамические материалы принадлежат к одной партии изготовления. Поэлементный и оксидный химические составы образца приведены в таблице.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектр керамического образца показаны на рис. 2 и 3, электронно-микроскопические снимки, а также интегральные и дифференциальные порограммы — на рис. 4 и 5.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из таблицы видно, что керамический образец содержит повышенное количество углерода. Возможно, что в качестве глинистого материала использовали глину с повышенным содержанием органики или в шихту добавляли выгорающие добавки; например уголь, так как

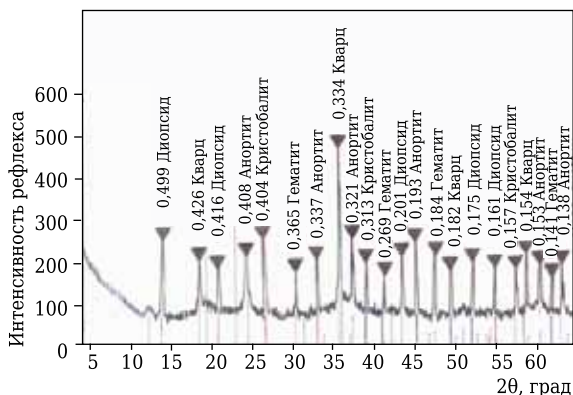


Рис. 2. Рентгенограмма керамического образца

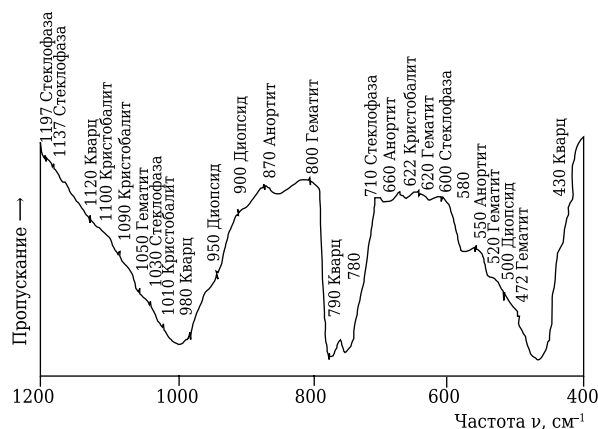


Рис. 3. ИК-спектр керамического образца

по общим запасам угля (каменный 3,5 млрд т, бурый 1,7 млрд т) Испания занимает одно из ведущих мест среди стран Западной Европы. Добавленный в шихту уголь создает восстановительную среду в обжигаемом керамическом материале. Благодаря этому железистые оксиды переходят в закиси, обладающие высокой реакционной способностью, что способствует интенсивному образованию железистых стекол и интенсифицирует процессы спекания и упрочнения керамического материала. Кроме того, введение топлива в сырец не только повышает пористость изделий, но и способствует равномерному спеканию керамики. Выгорание органики в керамических материалах имеет зональный характер. В процессе обжига по мере диффузии кислорода зона выгорания непрерывно перемещается внутрь изделия, повышая при этом местную температуру.

Повышенное содержание органики в керамическом образце связано, по-видимому, с тем, что она не полностью выгорела при обжиге изделия. Температура обжига стеновой керамики и черепицы находится, как правило, в интервале 1000–1100 °С (чаще 1000–1050 °С). Если в качестве выгорающей добавки использовали бурый уголь с температурой горения 1900 °С, а возгорание происходило при 250 °С, то возможно присутствие в керамическом материале остатков несгоревшей органики. При использовании каменного угля, температура горения которого может достигать 2100 °С (а возгорание происходит при 400 °С), тем более возможно присутствие остатков углерода в керамическом материале.

В керамическом образце имеется также повышенное содержание оксида кальция (см. таблицу). Известно, что CaO несмотря на высокую температуру плавления в глиносодержащих массах является сильным плавнем вследствие образования с Al_2O_3 и SiO_2 сравнительно легкоплавких соединений [4, 5]. При температуре около 1000 °С взаимодействие между CaO и глинистыми веществами еще незначительно, а при более высоких температурах реакции интенсифицируются и способствуют образованию уплотняющих легкоплавких соединений, эвтектики и стекла. Повышенное содержание в керамической массе оксидов щелочей ($R_2O > 3\%$) и оксида железа ($Fe_2O_3 > 5\%$) способствует образованию жидкой фазы в интервале 950–1000 °С [6, 7]. Присутствие стеклофазы видно на ИК-спектре керамического образца по характерным полосам поглощения 1195, 1137, 1030, 710 и 600 cm^{-1} (см. рис. 3).

Результаты РФА показали присутствие в образце гематита (линии 0,141, 0,184, 0,269 и 0,365 нм, см. рис. 2), что подтверждается также на ИК-спектре характерными для гематита полосами поглощения 472, 520, 620, 800 и 1050 cm^{-1}

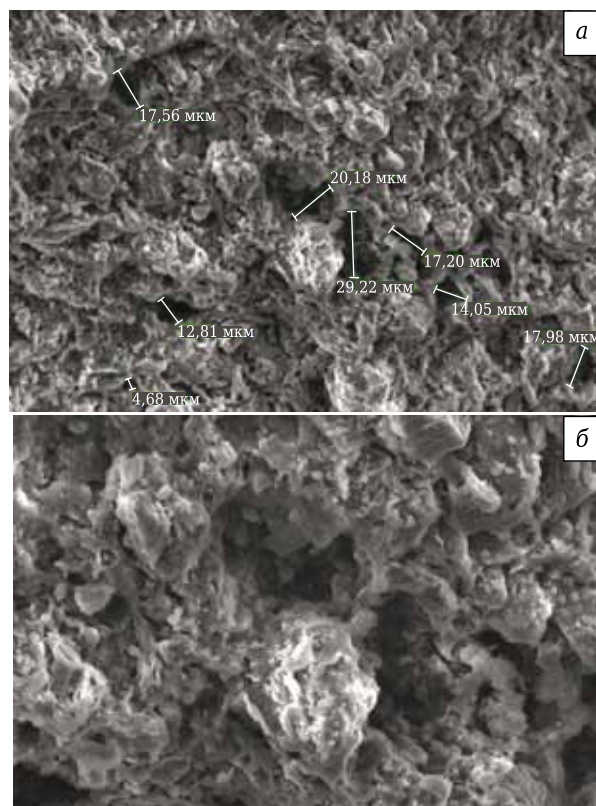


Рис. 4. РЭМ-фотографии керамических образцов: а — $\times 500$; б — $\times 1000$

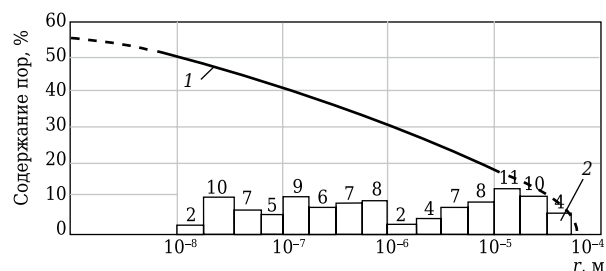


Рис. 5. Порограммы керамических образцов: 1 — интегральная (сумма объема пор 0,155 cm^3/g); 2 — дифференциальная (содержание пор, %, радиусом r)

(см. рис. 3). У оксида железа имеются полиморфные модификации: устойчивая модификация $\alpha-Fe_2O_3$, или гематит, и неустойчивая β -модификация — магнетит Fe_3O_4 [3]; $\alpha-Fe_2O_3$ образуется при нагревании Fe_3O_4 в окислительной среде при 220 °С. Установлено, что при этом магнитные свойства и кристаллическая решетка исходного магнетита остаются неизменными [1, 2, 6, 8]. Гематит в керамических материалах, как показано в публикациях [1, 2, 6, 8], способствует образованию железистого стекла, которое упрочняет керамический материал, а при 1100 °С и выше инициирует образование структурно несовершенного муллита. Муллит в керамическом образце отсутствует, значит, температура его обжига, возможно, не превышала 1050 °С.

На рентгенограмме порошка керамического образца отмечаются характерные интенсивные линии кристобалита (0,157, 0,313 и 0,404 нм, см. рис. 2), что подтверждается характерными для кристобалита полосами поглощения на ИК-спектре (622, 1010, 1090 и 1100 см^{-1} , см. рис. 3). Кристобалит снижает механическую прочность изделия. Объемный эффект при переходе α -кварца в α -кристобалит составляет 15,4 %, что способствует разрыхлению поверхности кристаллической решетки [9, 10]. В разрыхленных и дефектных, а также аморфных структурах твердофазные реакции протекают быстрее благодаря ускоренной само- и гетеродиффузии [9, 10].

На рентгенограмме порошка керамического образца отмечаются также характерные интенсивные линии анортита (0,138, 0,153, 0,193, 0,321, 0,337 и 0,408 нм, см. рис. 2), что подтверждается на ИК-спектре характерными для анортита полосами поглощения (550, 650 и 870 см^{-1} , см. рис. 3). Анортит — полевой шпат $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, являющийся конечным членом плагиоклазов, обладает всеми свойствами, присущими полевошпатовым минералам, и в составе неметаллических материалов встречается только в устойчивой модификации [10–12]. Процессы формирования кристаллических новообразований анортита и его влияние на рост прочности при обжиге керамических материалов в литературе описываются крайне редко [10–12]. В публикациях [9, 13] приведены данные о влиянии золошлаковых материалов на рост прочности керамического материала, полученного на основе традиционных природных глин при обжиге в интервале 1000–1100 °С. Рост прочности керамического материала авторы связывают с образованием анортита.

Результаты РФА показали присутствие в керамическом образце диопсида (линии 0,161, 0,175, 0,201, 0,416 и 0,499 нм, см. рис. 2), что подтверждается на ИК-спектре характерными для диопсида полосами поглощения (500, 900 и 950 см^{-1} , см. рис. 3). Диопсид — минерал группы пироксенов, кристаллизуется в моноклинной сингонии, химическая формула $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$. Обычно диопсид включает примеси железа, марганца, алюминия, хрома, ванадия, титана. Твердость диопсида по шкале Мооса 5,5–6, плотность 3,25–3,55 г/см^3 , огнеупорен, не плавится до 1300–1400 °С. Авторы статьи [14] при сравнении микроснимков композиции на основе легкоплавкой глины и диопсида, обожженной при 900 и 1050 °С, установили, что края частиц диопсида в образце, обожженном при 1050 °С, оплавлены. Следовательно, диопсид на данной стадии реагирует с продуктами дегидратации глинистого вещества. При температуре обжига композиции 900 °С диопсид еще не вступает во взаимодействие с продуктами распада гли-

нистых масс и существует как отдельная фаза. Опыт применения диопсидовых пород в производстве строительной керамики показал эффективность их использования в массах для строительных материалов разного применения [14]. Применение в композиции с легкоплавкими глинами диопсида способствует формированию при температуре обжига 1050 °С высокопрочных керамических материалов, отвечающих высоким требованиям.

Поры в керамическом материале изучали на свежих сколах образцов при 500- и 1000-кратном увеличении (см. рис. 4). Размер пор от минимального 4,62 мкм до максимального 29,22 мкм показан на рис. 4, а. Видно, что в керамическом образце чаще всего встречаются поры трех типов: щелевидные, изометрические и поры овальной формы. Изометрические поры встречаются в виде каналов. Наличие пор, а следовательно, и неоднородность материала неблагоприятно сказываются на свойствах керамических изделий, причем вредное влияние на механическую прочность вытянутых (щелевидных) пор оценивается приблизительно в 5 раз больше, чем округлых [15]. Кроме того, присутствие щелевидных пор предполагает неполное завершение процессов спекания [15]. Интегральная и дифференциальная порограммы образцов, полученные методом ртутной порометрии, показали, что суммарный объем микропор размерами от 10^{-4} до 10^{-8} м составляет 0,155 $\text{см}^3/\text{г}$ (см. рис. 5). Дифференциальное распределение микропор в зависимости от их размера, %: 10^{-4} – 10^{-5} м 25, 10^{-5} – 10^{-6} м 21, 10^{-6} – 10^{-7} м 30, 10^{-7} – 10^{-8} м 24.

В микропорах керамических материалов размерами менее 10^{-7} м (0,1 мкм) содержится связанная вода, которая не переходит в лед даже при очень низких температурах (до -70 °С), поэтому такие поры не оказывают заметного влияния на физико-механические показатели изделий [3, 16–18]. Содержание таких «безопасных» микропор (10^{-7} – 10^{-8} м) в исследуемом образце 24 % (см. рис. 5). К безопасным относятся также резервные микропоры, которые при насыщении заполняет вода, но не удерживается в них [3, 16–18]. К резервным относятся микропоры размерами 10^{-4} – 10^{-5} м, содержание которых в образце составляет 25 %. Наиболее «опасными» являются сообщающиеся между собой капилляры диаметром более 10^{-4} м (200 мкм и выше) [3, 16–18]. Опасными порами в керамическом материале являются также поры размерами 10^{-6} – 10^{-7} м. Содержание опасных микропор в керамическом образце составляет 30 %, в стеновой керамике в пределах 40–60 % [3, 16–18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования показали, что керамический образец, взятый из стены церкви Святой Марии,

содержит повышенное количество углерода. Возможно, в качестве глинистого материала использовали глину с повышенным содержанием органики или в шихту добавляли выгорающие добавки, например уголь. Добавленный в шихту уголь создает восстановительную среду в обжигаемом керамическом материале. Благодаря этому железистые оксиды переходят в закиси, обладающие высокой реакционной способностью. Это способствует интенсивному образованию железистых стекол и интенсифицирует процессы спекания и упрочнения керамического материала.

Выявлено повышенное содержание оксида кальция в керамическом образце. Известно, что CaO несмотря на высокую температуру плавления в глиносодержащих массах является сильным плавнем вследствие образования с Al_2O_3 и SiO_2 сравнительно легкоплавких соединений. При температурах около 1000 °C взаимодействие между CaO и глинистыми веществами еще незначительно, а при более высоких темпе-

ратурах реакции интенсифицируются и способствуют образованию уплотняющих легкоплавких соединений, эвтектики и стекла.

В керамическом образце выявлены повышенное содержание оксидов щелочей ($R_2O > 3\%$) и оксида железа ($Fe_2O_3 > 5\%$), которые, как известно, способствуют образованию жидкой фазы в интервале 950–1000 °C, а также присутствие анортита, гематита, стеклофазы и диоксида, которые способствуют улучшению технических свойств керамических материалов и повышению их долговечности.

Поры в керамическом материале изучали на свежих сколах при 500- и 1000-кратном увеличении. Показано, что в образцах чаще всего встречаются поры трех типов: щелевидные, изометрические и поры овальной формы. Изометрические поры встречаются в виде каналов. Интегральная и дифференциальная порогаммы образцов показали, что суммарный объем микропор размерами от 10^{-4} до 10^{-8} м составляет 0,155 см³/г.

Библиографический список

1. **Абдрахимов, В. З.** Фазовый состав клинкерного кирпича на основе отходов цветной металлургии Восточного Казахстана / В. З. Абдрахимов // Химическая технология. — 2019. — № 9. — С. 406–413.
2. **Абдрахимов, В. З.** Структура пористости пористого заполнителя на основе горелой породы, глиежей и жидкостекольных композиций / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Химическая технология. — 2019. — Т. 20, № 8. — С. 354–360.
3. **Belyakov, A. V.** Effect of adding porcelain on properties of porous ceramic based on electromelted corundum / A. V. Belyakov, Zaw Ye Maw Oo, N. A. Popova, Ye Aung Min // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 609–613.
4. **Беляков, А. В.** Влияние добавки фарфора на свойства пористой керамики на основе электроплавленного корунда / А. В. Беляков, Зо Е Мо У, Н. А. Попова, Йе Аунг Мин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 11. — С. 43–47.
4. **Яценко, Н. Д.** Фазовый состав и свойства строительной керамики в зависимости от содержания карбоната кальция и оксидов железа / Н. Д. Яценко, Е. А. Яценко, С. Г. Закарлюк // Стекло и керамика. — 2016. — № 9. — С. 7–10.
5. **Сергеенкова А. А.** Фазовые превращения в золокерамическом материале / А. А. Сергеенкова, И. А. Акулова // Сборник научных трудов 8-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием ; ответственный редактор А. А. Горохов. — Курск : Изд-во Юго-Западного гос. ун-та. — 2018. — С. 205–214.
6. **Abdrakhimov, V. Z.** Study of the distribution of iron oxides in intershale clay and oil sludge porous filler with mossbauer spectroscopy / V. Z. Abdrakhimov, E. S. Abdrakhimova // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. — 2019. — Vol. 53, № 4. — P. 703–707.
7. **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.

Абдрахимова, Е. С. Процессы, происходящие при обжиге глинистой части хвостов гравитации цирконильменитовых руд / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2009. — № 3. — С. 13–19.

8. **Погодин, Р.** Кирпичные острова / Р. Погодин. — М. : Речь, 2015. — 144 с.

9. **Кайракбаев, А. К.** Влияние различных отходов углеобогащения на физико-механические показатели и фазовый состав теплоизоляционных материалов / А. К. Кайракбаев, Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Стекло и керамика. — 2017. — № 2. — С. 23–28.

10. **Муртазина, С. А.** Технология развития керамических изделий и материалов / С. А. Муртазина // Вестник технол. ун-та. — 2015. — Т. 18, № 16. — С. 169–172.

11. **Столбоушкин, А. Ю.** Керамические стеновые материалы матричной структуры на основе неспекающегося малопластичного техногенного и природного сырья / А. Ю. Столбоушкин, Г. И. Бердов, В. И. Верещагин, О. А. Фомина // Строительные материалы. — 2016. — № 8. — С. 19–23.

12. **Абдугалиева, Г. Ю.** Электронно-микроскопические исследования фазовых превращений керамзита на различных этапах обжига / Г. Ю. Абдугалиева, А. К. Кайракбаев, В. З. Абдрахимов, М. К. Имангазин // Изв. национальной академии Республики Казахстан. Серия геологии и технических наук. — 2017. — № 5. — С. 283–288.

13. **Левицкий, И. А.** Исследование процессов спекания поликомпонентной сырьевой смеси на основе минерального сырья Республики Беларусь / И. А. Левицкий, О. Н. Хоружик // Труды БГТУ. — 2018. — Серия 2, № 2. — С. 140–145.

14. **Верещагин, В. И.** Безусадочный облицовочный керамический материал на основе диопсидового сы-

ря / В. И. Верещагин, А. Е. Бурученко, В. К. Меньшикова // Современные проблемы науки и образования. — 2015. — № 1. — С. 18–25.

15. **Абдрахимова, Е. С.** Химические, фазовые составы и структура пористости плинфы Белой башни (Греция) возрастом более 450 лет / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Стекло и керамика. — 2019. — № 4. — С. 40–43.

16. **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, № 1. — P. 5–10.

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.

17. **Kairakbaev, A. K.** Study of the effect of Al_2O_3 on acid and thermal shock resistance of acid-resistant

refractories using a regression analysis method / A. K. Kairakbaev, V. Z. Abdrakhimov, E. S. Abdrakhimova, A. V. Kolpakov // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 276–280.

Кайракбаев, А. К. Исследование влияния Al_2O_3 на кислотостойкость и термостойкость кислотоупоров с применением регрессионного метода анализа / А. К. Кайракбаев, В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова, А. В. Колпаков // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 58–62.

18. **Беляков, А. В.** Влияние содержания выгорающих добавок на свойства пористой проницаемой керамики из электроплавленного корунда (ЭПК) с различными упрочняющими связками / А. В. Беляков, Зо Е, Мо У, Н. А. Попова, Йе Аунг Мин // Техника и технология силикатов. — 2017. — № 2. — С. 18–22. ■

Получено 06.05.20
© Е. С. Абдрахимова,
В. З. Абдрахимов, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ





International
Colloquium on
Refractories

**63-й Международный коллоквиум
по огнеупорам 2020**

«Огнеупоры для высокотемпературных технологий»

16–17 сентября 2020 г.

г. Аахен, Германия

Тематика коллоквиума включает следующие разделы:

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

www.ic-refractories.eu

Д. т. н. **В. Н. Соков**¹ (✉), д. т. н. **А. А. Кулибаев**²

¹ ФГБОУ ВО НИУ «Московский государственный строительный университет», Москва, Россия

² Инженерная академия Республики Казахстан, Алматы, Республика Казахстан

УДК 666.3-127:621.3.014

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПЕНОТЕХНОЛОГИИ ЭНЕРГИЕЙ ЭЛЕКТРОГИДРОТЕПЛОСИЛОВОГО ПОЛЯ. Часть 2. Закономерности оптимизации структуры пенолегковесного материала под воздействием ЭГТСП*

Формирование структуры пенолегковесного материала определяется протеканием сложных процессов трехфазной гетерогенной системы. Изучен управляющий фактор — электропрогрев, обеспечивающий принудительное снижение влагосодержания пеномассы с ускорением процессов структуризации. Предложена модель газовой поры с векторами сил. Проанализированы внутренние и внешние факторы, влияющие на воздушную пору в ходе электропрогрева. Рассмотрены термодинамические изменения в пеносистеме и явления тепло- и массопереноса в ней. Состояние пеносистемы определяется переменными: температурой, избыточным давлением и электрическим напряжением. За счет комплексного воздействия на пеномассу ЭГТСП исключаются каверны, расслоения и достигается однородность макроструктуры. Обоснован выбор пенообразователя по рН и электропроводности раствора ПАВ.

Ключевые слова: электропрогрев, электрогидротеплосиловое поле (ЭГТСП), модель газовой поры, векторы сил, межпоровые перегородки, коалесценция, поверхностно-активные вещества, стерический эффект.

ВВЕДЕНИЕ

Формирование структуры пенолегковесного материала определяется протеканием сложных физико-химических процессов создания трехфазной гетерогенной системы взаимодействующих континуумов (газового, жидкого и твердого). При этом важными факторами основных показателей структуры являются: согласованность устойчивости пенной структуры и изменение реологических и структурных характеристик формовочной массы.

В части 2 статьи изучается эффективный управляющий фактор — электропрогрев в замкнутой перфорированной форме, обеспечивающий принудительное снижение влагосодержания формируемой массы с ускорением процессов структуризации, снижая тем самым влияние фактора стойкости пены. Проанализированы

внутренние и внешние факторы, влияющие на воздушную пору в ходе электропрогрева. Соотношение растягивающих и сжимающих воздействий на межпоровую перегородку, а также факторов, влияющих на них при электрообработке, изменяется во времени. При электрообработке пеномассы в ней протекают термодинамические изменения и явления тепло- и массопереноса, влияющие на ее температуру и объем газовой составляющей. По окончании обработки изменение газовой компоненты и увеличение ее объема будет фиксировано сформированными межпоровыми перегородками. Иными словами, степень поризации пеномассы до набора структурной прочности мембраны — функция температуры смеси и давления внутри газовых пузырьков.

Все описанные ниже явления применимы для раннего этапа формирования структуры, когда межпоровые перегородки еще не набрали структурной прочности.

Для анализа влияния электрообработки на пеносистему предложена модель газовой поры с векторами сил (рис. 1). Природа факторов роста поры как функции давления рассмотрена в части 1 статьи, но необходимо рассмотреть и причины, сдерживающие рост поры.

Исходя из термодинамических постулатов, пеномасса является неустойчивой и относитель-

* Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 5 за 2020 г.



В. Н. Соков
E-mail: sersok_07@mail.ru

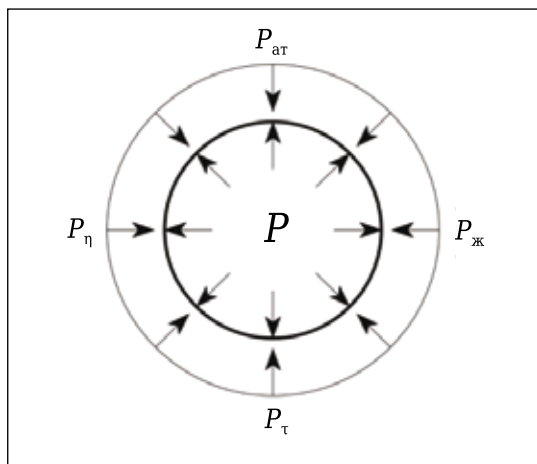


Рис. 1. Схема сил, влияющих на единичную пору: P_t — давление, обусловленное упруго-вязкими свойствами уплотняемого материала; P_p — сопротивление среды при взаимном движении ее частей; P_{at} — атмосферное давление; P_j — давление жидкости; P — избыточное давление в поре пузыря

но легко переводится в новые организованные состояния путем увеличения энтропии. Состояние сложной системы определяется переменными: температурой, давлением и внешним фактором — электрическим напряжением. Еще один фактор сопротивления росту поры — механическая прочность матрицы, характеризующая

предельным напряжением сдвига: $P_t = 4\pi\tau_0$, где P_t — давление, обусловленное упруго-вязкими свойствами уплотняемого материала; τ_0 — предельное напряжение сдвига.

Таким образом, можно утверждать, что $\lim_{i \rightarrow \infty} P_{n(t)} = P_{max}$. Причем $P_{max} = f(d, \alpha, K, \sigma, \delta, \nabla t, \varphi_{cp}, U)$, а $\lim_{d \rightarrow 0} P_{max} = 0$, где d — размер ячейки в поперечнике; α — коэффициент использования пенообразователя; K — выход пор (отношение объема пены к массе пенообразователя); σ — поверхностное натяжение жидкой фазы; δ — толщина межпоровой перегородки; ∇t — градиент подводимой температуры; U — величина подводимого вольтажа.

Согласно теории Лапласа давление в поре тем больше, чем больше ее радиус. И если двум расположенным рядом порам разных диаметров одинаково сообщать тепло, газ под действием перепада давления между ними диффундирует через перегородку из меньшей в большую, пока она совсем не исчезнет. То есть микропоры (до $d = 0,2$ мм) разрушаются при меньшем давлении, чем поры больших размеров. Разрушаясь, они коалесцируют и объединяются в более крупные. Их размер в поперечнике близок к размеру большинства пор всего образца. Вместе с тем соседние поры аналогично модифицируются таким образом, что встречное давление соседних ячеек (рис. 2), воздействуя на сольват-

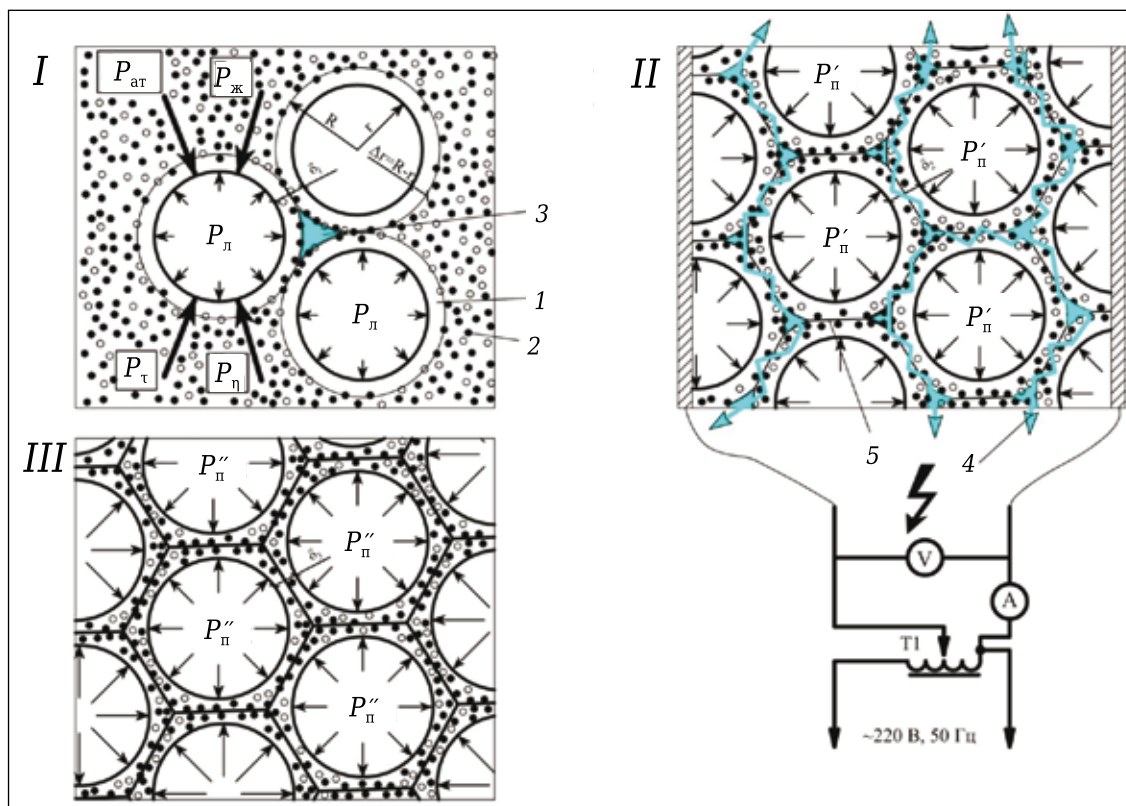


Рис. 2. Модель процесса самоуплотнения пеномассы в ЭГТСП: I — равновесное состояние формовочной массы; II — при воздействии ЭГТСП; III — после отключения электрического напряжения; P_l — давление Лапласа; P'_n и P''_n — давление внутри поры в момент времени t_1 и t_2 соответственно; $\delta_1 > \delta_2 > \delta_3$ — толщина межпоровых перегородок; остальные обозначения — в тексте

ную оболочку 1, сближает между собой минеральные частицы 2 в ней, вынуждая двигаться физически связанную жидкость 3 по каналам Плато в зону пониженного давления макрообъема 4 (за пределы формы через перфорацию). Ячейки подвергаются деформации 5.

В результате комплекса перечисленных явлений достигается однородность макро-

структуры и исключаются дефекты (каверны и расслоение), а из-за повышения сплошности минерального компонента возрастает прочность изделий. Положение о частотном распределении пор подтверждается результатами исследований образцов, обработанных электрическим током на стадии формования до температур 30, 40, 50 и 60 °С, при сравнении их с контрольным образцом, отформованным при 22 °С без самоуплотнения.

Исследования проводили путем линейного замера 200 пор на микроскопе. Максимальный размер пор принят равным 1,5 мм, так как более крупные носят единичный характер. Результаты эксперимента приведены в таблице и показаны на рис. 3, 4.

По результатам сравнения микро- и макропористости видно, что основной объем пор пенолегковесного материала по разработанному методу приходится на поры в интервале от 0,6 до 1,1 мм. Таким образом, можно утверждать,



Рис. 3. Фото образцов, изготовленных по классической технологии (а) и в ЭГТСП (б)

Зависимость макропористости пенолегковесного материала от температуры электропрогрева пеномассы в замкнутой форме

Показатели	Содержание пор, %, при максимальной температуре прогрева, °С				
	22	30	40	50	60
Размер пор, мм:					
0,2	8	0	0	0	0
0,3	21	2	1,5	0	0
0,4	24	26	11	8	9
0,5	19	29	26	21	18
0,6	10	17	23	18	19
0,7	7	11	17	16	18
0,8	4,5	7	8	16	22
0,9	3	3	5	9	4,5
1,0	1,5	2	4	6	6
1,1	1	1	2	1,5	2
1,2	0,5	1	1	4	1
>1,5	0,5	1	1,5	0,5	0,5
d_{cp} , мм	0,48	0,58	0,64	0,70	0,69
Дисперсия	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04
Среднеквадратичное отклонение	0,21	0,20	0,21	0,21	0,19
Коэффициент вариации, %	44,10	34,10	32,43	29,90	27,87

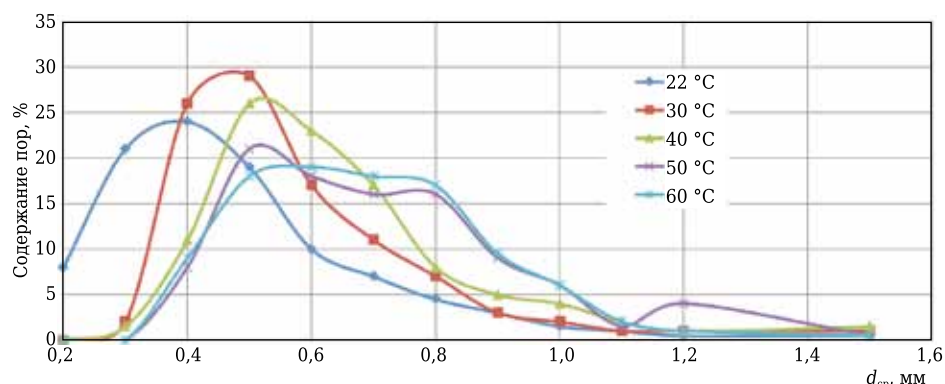


Рис. 4. Влияние температуры электропрогрева на частотное распределение макропористости при самоуплотнении пеномасс; d_{cp} — средний размер пор

что уплотненная в ЭГТСП пеномасса более однородна и содержит минимальные отклонения от сплошности пористой системы.

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЯ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ САМОУПЛОТНЯЮЩИХСЯ ПЕНОМАСС В ЭГТСП

В качестве пенообразователей выступают поверхностно-активные вещества (ПАВ), оказывающие двойственное влияние на пеносистему: при малых концентрациях невозможно создать необходимый объем пены, при высоких — молекулы ПАВ, адсорбируясь на частицах глины, сдерживают их коагуляцию.

Одним из основных требований к пенам является ее стойкость, которая характеризуется высотой разрушения столба пены за единицу времени. Устойчивость пены напрямую зависит от прочности пленок. Несущая способность пены характеризуется тем, что при введении в нее частиц огнеупорного компонента они должны оставаться на поверхности адсорбционного слоя, сохраняя ее целостность. При недостаточной ее прочности и устойчивости пленки разрываются, вызывая осаждение пеномассы, рост ее плотности и разрушение строения.

Устойчивость пены обуславливает кинетический фактор, характеризующий способность реагировать на локальное изменение толщины и сплошности восстановлением ослабленного участка. Это объясняется поверхностным течением жидкости из области низких поверхностных натяжений в область высоких. Понижение поверхностного натяжения наблюдается при утончении пленки (эффект Марангони). Пена с ячейками многогранной формы близка к равновесному состоянию, поэтому она более устойчива. Однако при росте температур стойкость пены снижается, а кратность принимает максимальные значения при 20 °С.

Соотношение вода : пена влияет не только на плотность пеномассы, но и на ее реологические свойства. Каждой величине поризации пеномассы соответствует оптимальная влажность. При ее превышении пеномасса начинает вытекать из формы, при недоборе необходимого значения влажности теряется подвижность пеномассы и в ходе укладки образуются дефекты. Интервал оптимального влагосодержания расширяется с повышением степени поризации. Для упрощения и обеспечения технологических процессов желательна получение пены, сохраняющей форму при действии собственного веса и обладающей высокодисперсной структурой.

Для определения пенообразователя с наименьшим разрушающим воздействием на пеномассу проведены предварительные исследования наиболее популярных пенообразователей.

Выбор по pH. При значительной разнице pH растворной смеси глины и водного раствора ПАВ влияние стерического эффекта возрастает, что обуславливает разрушение пеномассы, поэтому pH должен быть близок к фоновому.

Не менее важным фактором, влияющим на выбор пенообразователя, является *электропроводность получаемого раствора ПАВ*. Выявлено, что скорость роста электропроводности снижается при достижении критической концентрации мицеллообразования. Увеличение концентрации ПАВ выше данного показателя нецелесообразно, поскольку это сопровождается снижением прочности и плотности сырца.

Повышенная устойчивость пеномассы на белковых пенообразователях обуславливается тем, что длинные разветвленные молекулы ПАВ образуют на поверхности воздушных пор высоковязкие растворы, препятствующие их взаимному сближению (структурно-механический барьер). Синтетические пенообразователи образуют на границе раздела фаз газ-жидкость мономолекулярные адсорбционные слои, а часть молекул находится в равновесном состоянии в межпленочной жидкости. Вместе с тем вязкость низкомолекулярных синтетических ПАВ значительно ниже, чем у высокомолекулярных белковых.

Из результатов исследований поверхностного натяжения пенообразователей разной природы следует, что пеномассы на природных ПАВ характеризуются большей устойчивостью к внешним факторам, к которым можно отнести также воздействие ЭГТСП. При использовании низкомолекулярных синтетических ПАВ вследствие меньшей работы по образованию поверхностей раздела фаз и снижения избыточного давления (Лапласа) внутри пор устойчивость пеномассы ниже.

Таким образом, результаты анализа литературы по данной тематике, а также предварительные эксперименты показали, что наиболее оптимальными пенообразователями для применения в технологии самоуплотнения в ЭГТСП являются природные высокомолекулярные ПАВ. ■

Получено 26.04.20

© В. Н. Соков,

А. А. Кулибаев, 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 666.3:546.28'171]:621.914.22

КОМПЬЮТЕРНАЯ ИНЖЕНЕРИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ШЛИФОВАННОЙ Al_2O_3 –TiC-КЕРАМИКИ. СИЛОВОЙ АНАЛИЗ

С использованием базовых положений компьютерной инженерии установлены закономерности изменения интенсивности напряжений в поверхностном слое шлифованной Al_2O_3 –TiC-керамики под действием силовой нагрузки. Выявлено образование микроструктурных концентраторов напряжений на границе пластически деформированного слоя с исходной керамикой, которые могут являться причиной зарождения эксплуатационных дефектов и последующей деградации структуры керамики.

Ключевые слова: компьютерная инженерия, Al_2O_3 –TiC-керамика, поверхностный слой, напряженное состояние, интенсивность напряжений, концентратор напряжений, эксплуатационный дефект, разрушение.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение процесса трансформации структуры керамики на разных стадиях жизненного цикла инструментов важно для обеспечения их эксплуатационной надежности [1–7]. Установлены [8, 9] основные закономерности формирования поверхностного слоя (ПС) на Al_2O_3 –TiC-керамике при шлифовании, характеризующегося особыми структурой и свойствами. Однако при исследовании работоспособности и надежности керамических инструментов факт образования этого модифицированного ПС и его влияния на их износ не учитывался [10–12]. Отсутствие достоверных сведений по этому вопросу не позволяет объяснить высокую интенсивность износа керамических инструментов на этапе приработки и повышенную вероятность их внезапных отказов на начальном этапе нормальной работы. Поэтому изучение разных аспектов влияния ПС шлифованной Al_2O_3 –TiC-керамики на состояние инструментов при эксплуатации является актуальной задачей. Важные аспекты этой задачи — изучение напряженного состояния инструментов под действием силовой нагрузки и выявление возможных изменений в структуре керамики [14–18].

Этот подход положен авторами в основу создания керамических инструментов нового поколения [14–18].

Цель настоящей работы — изучение напряженного состояния ПС шлифованной Al_2O_3 –TiC-керамики под действием силовой нагрузки с использованием базовых положений компьютерной инженерии.

МЕТОДИКА ЧИСЛЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На базе основных положений компьютерной инженерии ПС шлифованной керамики выполнены численные эксперименты с использованием расчетной схемы № 1 и автоматизированной системы термopрочностных расчетов KS-SL v.1.0 [19]. Исследовали характер изменения интенсивности напряжений σ_i в структурных элементах, образующих ПС шлифованной Al_2O_3 –TiC-керамики четырех систем: системы № 1 — Al_2O_3 (зерно)–MgO (межзеренная фаза)– Al_2O_3 (матрица)/ Al_2O_3 (слой); системы № 2 — Al_2O_3 –MgO– Al_2O_3 /TiC; системы № 3 — TiC–MgO– Al_2O_3 /TiC; системы № 4 — TiC–MgO– Al_2O_3 /TiC. ПС нагружали сосредоточенной силой ($F = 0,02 \text{ Н}$, $\beta = 45^\circ$) и распределенной силовой нагрузкой $P = 5 \cdot 10^8 \text{ Па}$. По результатам расчетов определяли следующие статистические характеристики для σ_i в КТ каждой поверхности: наименьшие $\sigma_{\min}$, наибольшие $\sigma_{\max}$, средние $\sigma_{\text{ср}}$ и стандартное отклонение s для σ_i . Статистический анализ данных выполняли с использованием программного комплекса Statistica.

Для сравнительной оценки интенсивности напряжений σ_i использовали метод контрольных точек (КТ) [20]. Выделенные КТ располагались в по-



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

верхности: зерна, примыкающей к межзеренной фазе (поверхность C1 — КТ1–КТ18); межзеренной фазы, примыкающей к зерну (поверхность C2 — КТ19–КТ34); межзеренной фазы, примыкающей к матрице (поверхность C3 — КТ35–КТ50); матрицы, примыкающей к межзеренной фазе (поверхность C4 — КТ51–КТ66); зерна, межзеренной фазы и матрицы, примыкающих к пластически деформированному слою (поверхность C5 — КТ67–КТ82); слоя, примыкающего к зерну, межзеренной фазе и матрице (поверхность C6 — КТ83–КТ98).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Схема деформации ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики системы № 1 под действием сосредоточенной и распределенной силы показана на рис. 1, а. Эту схему вдавливания, принципиально не изменяющуюся для других трех систем, характеризует высокая локальность упругих деформаций с хорошо различимой границей, в пределах которой перемещаются все КТ. В качестве примера стрелкой показано направление перемещения точки 0 (точка приложения сосредоточенной силы) из исходного положения в точке 0^1 . Видно, что точка 0 имеет наибольшие горизонтальные u и вертикальные v перемещения; величины u и v для выделенных КТ уменьшаются при увеличении расстояния между ними и точкой 0. Результаты расчетов u и v для одинаковых КТ в ПС керамики разных систем существенно различаются.

Поле интенсивности напряжений σ_i в ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики системы № 1 под действием сосредоточенной и распределенной силы имеет достаточно простой вид (рис. 1, б). Наибольшие напряжения формируются в слое и локальном объеме поверхности зерна, находящегося на траектории действия сосредоточенной силы. Видно, что в этих локальных объемах σ_i изменяется от 966 до 1903 МПа, а во всех других областях — от 0 до 966 МПа.

Характер изменения σ_i в КТ поверхности C1 керамики систем № 1–4 под действием силовой на-

грузки показан на рис. 2, а. Видно, что все кривые имеют однотипную форму; в КТ1 зафиксированы наибольшие σ_i , в КТ12 — наименьшие. В поверхности C1 керамики системы № 1 σ_i изменяются от 426 ($\sigma_{\min}$) до 780 МПа ($\sigma_{\max}$) при $\sigma_{\text{ср}} = 562,2$ МПа и $s = 116,9$; системы № 2 — от 415 до 739 МПа при $\sigma_{\text{ср}} = 539$ МПа и $s = 107,7$; системы № 3 — от 450 до 823 МПа при $\sigma_{\text{ср}} = 590,3$ МПа и $s = 125,9$; системы № 4 — от 439 до 783 МПа при $\sigma_{\text{ср}} = 569$ МПа и $s = 115$. Наибольшими значениями $\sigma_{\text{ср}}$ и s характеризуется система № 3, наименьшими — система № 2. Системы № 1 и 4 имеют практически одинаковые значения $\sigma_{\text{ср}}$ и s . Коэффициенты корреляции, значимые на уровне 0,05, для σ_i разных систем имеют значения не менее 0,998, что свидетельствует о высокой степени связи между системами.

Характер изменения σ_i в КТ поверхности C2 керамики систем № 1–4 под действием силовой нагрузки показан на рис. 2, б. Видно, что в центральной области этой поверхности (КТ23–КТ29) форма кривых для всех систем является идентичной, а на периферийных участках для систем № 1 и 2 заметно отличается от кривых для систем № 3 и 4. В поверхности C2 керамики системы № 1 σ_i изменяются от 416 до 679 МПа при $\sigma_{\text{ср}} = 504$ МПа и $s = 89,2$; системы № 2 — от 407 до 644 МПа при $\sigma_{\text{ср}} = 486,5$ МПа и $s = 80,6$; системы № 3 — от 367 до 591 МПа при $\sigma_{\text{ср}} = 482$ МПа и $s = 81$; в поверхности C1 керамики системы № 4 — от 358 до 564 МПа при $\sigma_{\text{ср}} = 465,9$ МПа и $s = 73,8$. Приведенные показатели σ_i в поверхности C2 керамики систем № 1–4 под действием силовой нагрузки показывают, что наибольшими значениями $\sigma_{\text{ср}}$ и s характеризуется система № 1, наименьшими — система № 4. Системы № 2 и 3 имеют практически одинаковые значения $\sigma_{\text{ср}}$ и s . Наибольшим коэффициентом корреляции (0,999), значимым на уровне 0,05, для σ_i разных систем характеризуется связь систем № 1 и 2, наименьшим (0,885) — систем № 2 и 3.

Характер изменения σ_i в КТ поверхности C3 керамики систем № 1–4 под действием силовой нагрузки показан на рис. 2, в. Видно, что большая

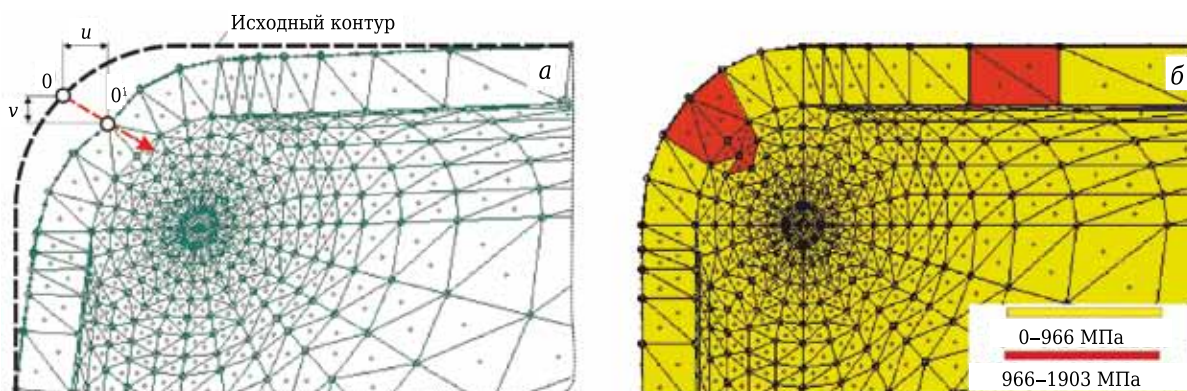


Рис. 1. Схема деформации и поле интенсивности напряжений σ_i в ПС шлифованной Al_2O_3 -TiC-керамики под действием силовой нагрузки на примере системы № 1

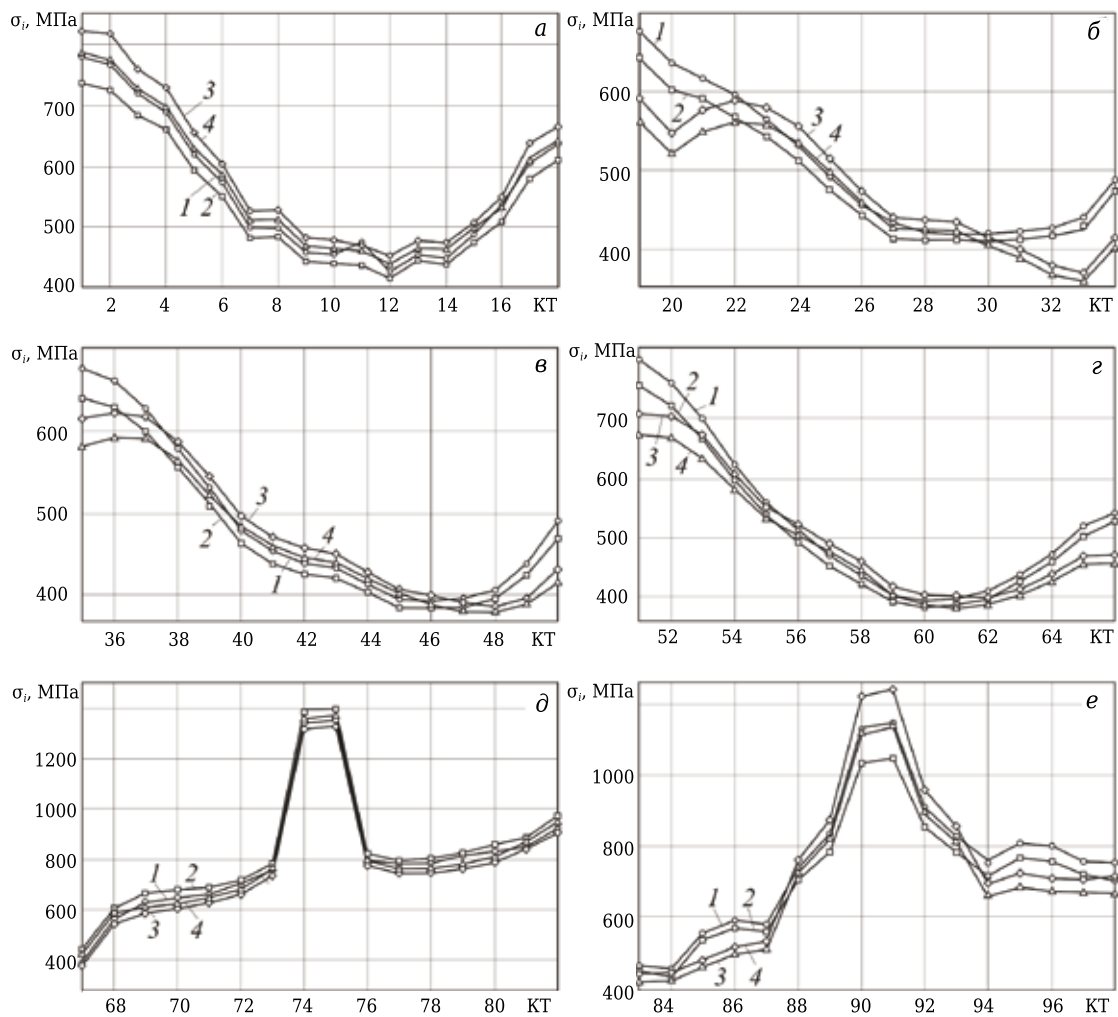


Рис. 2. Характер изменения σ_i в поверхностях C1 (а), C2 (б), C3 (в), C4 (г), C5 (д) и C6 (е) керамики систем № 1–4 (1–4) под действием силовой нагрузки

часть кривых от $KT38$ до $KT48$ имеет одинаковую форму, а их периферийные участки несколько различаются, причем в $KT35$ фиксируется наибольшая разница σ_i между разными системами. Наибольшие σ_i в этой поверхности формируются в $KT1$ и $KT2$, наименьшие — в $KT46$ – $KT48$. В поверхности C3 керамики системы № 1 σ_i изменяются от 390 до 677 МПа при $\sigma_{ср} = 487,5$ МПа и $s = 99$; системы № 2 — от 382 до 640 МПа при $\sigma_{ср} = 470,6$ МПа и $s = 89,4$; системы № 3 — от 383 до 623 МПа при $\sigma_{ср} = 480,7$ МПа и $s = 88,9$; системы № 4 — от 377 до 592 МПа при $\sigma_{ср} = 464,7$ МПа и $s = 80,2$. Приведенные показатели σ_i в поверхности C3 керамики систем № 1–4 под действием силовой нагрузки показывают, что наибольшими значениями $\sigma_{ср}$ и s характеризуется система № 1, наименьшими — система № 4. Системы № 2 и 3 имеют промежуточные значения $\sigma_{ср}$ и s , причем у системы № 3 эти значения несколько выше, чем у системы № 2. Наибольшим коэффициентом корреляции (0,999), значимым на уровне 0,05, для σ_i разных систем характеризуется связь систем № 2 и 3, наименьшим (0,952) — систем № 1 и 4.

Характер изменения σ_i в KT поверхности C4 керамики систем № 1–4 под действием силовой нагрузки показан на рис. 2, г. Видно, что форма всех кривых является практически идентичной форме кривых для поверхности C3. В поверхности C4 керамики системы № 1 σ_i изменяются от 393 до 799 МПа при $\sigma_{ср} = 526,8$ МПа и $s = 131,2$; системы № 2 — от 384 до 758 МПа при $\sigma_{ср} = 508$ МПа и $s = 120,7$; системы № 3 — от 394 до 710 МПа при $\sigma_{ср} = 504,6$ МПа и $s = 108,2$; системы № 4 — от 386 до 674 МПа при $\sigma_{ср} = 488,9$ МПа и $s = 100,6$. Наибольшими значениями $\sigma_{ср}$ и s характеризуется система № 1, наименьшими — система № 4. Системы № 2 и 3 имеют промежуточные значения $\sigma_{ср}$ и s , причем у системы № 2 эти значения несколько выше, чем у системы № 3. Для σ_i разных систем наибольшим коэффициентом корреляции (0,999), значимым на уровне 0,05, характеризуется связь систем № 1 и 2, наименьшим (0,97) — систем № 2 и 3.

Характер изменения σ_i в KT поверхности C5 керамики систем № 1–4 под действием силовой нагрузки показан на рис. 2, д. Видно, что форма кривых отличается от формы кривых поверхно-

стей C1–C4 наличием пика, характеризующего резкое увеличение σ_i в КТ73–КТ76. Образование микроструктурных концентраторов напряжений в этой поверхности вполне может быть причиной зарождения эксплуатационных дефектов и последующей деградации структуры керамики, приводящей к разрушению инструмента (детали).

Во всех КТ значения σ_i для разных систем имеют очень близкие значения. В поверхности C5 керамики системы № 1 σ_i изменяются от 375 до 1348 МПа при $\sigma_{cp} = 793,1$ МПа и $s = 250,9$; системы № 2 — от 433 до 1389 МПа при $\sigma_{cp} = 826,6$ МПа и $s = 251$; системы № 3 — от 367 до 1312 МПа при $\sigma_{cp} = 765,6$ МПа и $s = 247,9$; системы № 4 — от 420 до 1346 МПа при $\sigma_{cp} = 789,9$ МПа и $s = 248,9$. Наибольшими значениями σ_{cp} и s характеризуется система № 2, а наименьшими — система № 3. Системы № 1 и 4 имеют промежуточные значения σ_{cp} и s , причем у системы № 1 эти значения несколько выше, чем у системы № 4. Для σ_i разных систем наибольшим коэффициентом корреляции (0,998), значимым на уровне 0,05, характеризуется связь систем № 1 и 2, наименьшим (0,995) — систем № 1 и 4.

Характер изменения σ_i в КТ поверхности C6 керамики систем № 1–4 под действием силовой нагрузки показан на рис. 2, е. Видно, что форма кривых сходна с формой кривых поверхности C5 при значительно большей ширине основания пика, характеризующего резкое увеличение σ_i в КТ87–КТ94. В поверхности C6 керамики системы № 1 σ_i изменяются от 449 до 1147 МПа при $\sigma_{cp} = 754,5$ МПа и $s = 202,2$; системы № 2 — от 428 до 1047 МПа при $\sigma_{cp} = 711,6$ МПа и $s = 177,6$; системы № 3 — от 437 до 1246 МПа при $\sigma_{cp} = 745,8$ МПа и $s = 247,1$; системы № 4 — от 426 до 1144 МПа при $\sigma_{cp} = 704,9$ МПа и $s = 221,3$. Наибольшими значениями σ_{cp} и s характеризуется система № 1, наименьшими — система № 4; наибольшими значениями s характеризуется система № 3, наименьшими — система № 2. Для σ_i разных систем наибольшим коэффициентом корреляции (0,999), значимым на уровне 0,05, характеризуется связь систем № 3 и 4, наименьшим (0,977) — систем № 2 и 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием основных положений компьютерной инженерии ПС шлифованной керамики, автоматизированной системы термочислотных расчетов KS-SL v.1.0 и метода КТ изучен характер изменения интенсивности напряжений σ_i в поверхности: зерна, примыкающей к межзеренной фазе (C1); межзеренной фазы, примыкающей к зерну (C2); межзеренной фазы, примыкающей к матрице (C3); матрицы, примыкающей к межзеренной фазе (C4); зерна, межзеренной фазы и матрицы, примыкающих к слою (C5); слоя, примыкающего к зерну, межзеренной фазе и матрице (C6).

Установлено, что под действием силовой нагрузки происходит локальное вдавливание материала, причем область упругих деформаций имеет хорошо различимую границу, в пределах которой перемещаются все КТ. Результаты расчетов горизонтальных u и вертикальных v перемещений для одинаковых КТ в ПС керамики разных систем существенно различаются. Наибольшие напряжения формируются в пластически деформированном слое и локальном объеме поверхности зерна, находящихся на траектории действия сосредоточенной силы. Напряженные состояния поверхностей C1–C4 и C5–C6 керамики систем № 1–4, сформированные под действием силовой нагрузки, принципиально различаются. Характер изменения σ_i в КТ поверхностей C1–C4 описывается простой кривой, в соответствии с которой наименьшие σ_i фиксируются в ее центральной части, наибольшие — на начальном участке, средние — на конечном участке. Кривые, определяющие характер изменения σ_i в КТ поверхностей C5–C6, имеют более сложную форму из-за пика в ее центральной части, что свидетельствует об образовании мощных микроструктурных концентраторов напряжений в этих поверхностях.

Сравнительный анализ статистических характеристик напряженного состояния ПС шлифованной Al_2O_3 –TiC-керамики по классифицированным группам поверхностей показал их достаточно высокую стабильность. В первой группе поверхностей (C1–C4) σ_i изменяются от 358 (поверхность C2, система № 4) до 823 МПа (поверхность C1, система № 3) при среднем σ_i по 16 поверхностям 518 МПа, во второй группе поверхностей — от 358 (поверхность C5, система № 3) до 1389 МПа (поверхность C5, система № 2) при среднем σ_i по 16 поверхностям 761,5 МПа. В первой группе поверхностей наименьшее значение s (73,8) зафиксировано в поверхности C2 системы № 4, наибольшее (131,2) — в поверхности C4 системы № 1 при среднем s по 16 поверхностям 106,4. Во второй группе поверхностей наименьшее значение s (177,6) зафиксировано в поверхности C6 системы № 2, наибольшее (251) — в поверхности C5 системы № 2 при среднем s по 16 поверхностям 230,9.

Интерпретируя эти данные, можно с высокой вероятностью утверждать, что эксплуатационные дефекты в виде несплошностей в ПС детали из Al_2O_3 –TiC-керамики под действием силовой нагрузки образуются на границе керамики (поверхность C5) и пластически деформированного слоя (поверхность C6). На следующем этапе происходит деградация керамики, приводящая к внезапному отказу инструмента.

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

Библиографический список

1. **Волосова, М. А.** Закономерности изнашивания режущих пластин из оксидной и нитридной керамики / М. А. Волосова, В. В. Кузин // Металловедение и термическая обработка. — 2012. — № 1. — С. 40–46.
Volosova, M. A. Regular features of wear of cutting plates from oxide and nitride ceramics / M. A. Volosova, V. V. Kuzin // Metal Science and Heat Treatment. — 2012. — Vol. 54, № 1/2. — P. 41–46.
2. **Yin, Zengbin.** Friction and wear behaviors of Al₂O₃/TiC micro-nano-composite ceramic sliding against metals and hard materials / Zengbin Yin, Juntang Yuan, Chuanzhen Huang [et al.] // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42, № 1. — P. 1982–1989.
3. **Xing, Youqiang.** Fabrication and tribological properties of Al₂O₃/TiC ceramic with nano-textures and WS₂/Zr soft-coatings / Youqiang Xing, Jianxin Deng, Yonghui Zhou [et al.] // Surface and Coatings Technology. — 2014. — Vol. 258. — P. 699–710.
4. **Кузин, В. В.** Инструментальное обеспечение высокоскоростной обработки резанием / В. В. Кузин, С. Ю. Федоров, М. Ю. Федоров [и др.] // Вестник машиностроения. — 2005. — № 9. — С. 46–50.
Kuzin, V. V. Tooling for high-speed cutting / V. V. Kuzin, S. I. Dos'ko, V. F. Popov [et al.] // Russian Engineering Research. — 2005. — Vol. 25, № 9. — P. 20–25.
5. **Zhao, Jun.** Cutting performance and failure mechanisms of an Al₂O₃/WC/TiC micro-nano-composite ceramic tool / Jun Zhao, Xunliang Yuan, Yonghui Zhou // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. — 2010. — Vol. 28, № 3. — P. 330–337.
6. **Григорьев, С. Н.** Перспективы применения инструментов с керамическими режущими пластинами в современной металлообработке / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин // Стекло и керамика. — 2011. — № 8. — С. 17–22.
Grigoriev, S. N. Prospects for tools with ceramic cutting plates in modern metal working / S. N. Grigoriev, V. V. Kuzin // Glass and Ceramics. — 2011. — Vol. 68, № 7/8. — P. 253–257.
7. **Kuzin, V. V.** Effective use of high density ceramic for manufacture of cutting and working tools / V. V. Kuzin // Refract. Ind. Ceram. — 2010. — Vol. 51, № 6. — P. 421–426.
Кузин, В. В. Эффективное применение высокоплотной керамики для изготовления режущих и деформирующих инструментов / В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 12. — С. 13–19.
8. **Kuzin, V. V.** Correlation of diamond grinding regimes with Al₂O₃-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 Al₂O₃-TiC-керамики / В. В. Кузин, С. Ю. Федоров // Новые огнеупоры. — 2016. — № 9. — С. 63–68.
9. **Kuzin, V. V.** Features of Al₂O₃-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 Al₂O₃-TiC-керамики при алмазном шлифовании / В. В. Кузин, С. Ю. Федоров, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2017. — № 5. — С. 63–67.
10. **Кузин, В. В.** Особенности изнашивания и разрушения керамических режущих пластин / В. В. Кузин, В. Н. Аникин, С. Ю. Федоров [и др.] // Вестник машиностроения. — 2010. — № 11. — С. 50–56.
Kuzin, V. V. Wear and failure of ceramic cutting plates / V. V. Kuzin, V. N. Anikin, S. Yu. Fedorov [et al.] // Russian Engineering Research. — 2010. — Vol. 30, № 11. — P. 1116–1123.
11. **Кузин, В. В.** Работоспособность режущих инструментов из нитридной керамики при обработке чугунов / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2004. — № 5. — С. 39–43.
Kuzin, V. V. Effectiveness of the nitride ceramic cutting tools in machining the gray irons / V. V. Kuzin // Russian Engineering Research. — 2004. — Vol. 24, № 5. — P. 21–27.
12. **Кузин, В. В.** Износ инструментов из нитридной керамики при обработке никелевых сплавов / В. В. Кузин, М. А. Волосова, М. Ю. Федоров // Трение и износ. — 2013. — Т. 34, № 3. — С. 265–271.
Kuzin, V. V. Wear of tools from nitride ceramics when machining nickel-based alloys / V. V. Kuzin, M. A. Volosova, M. Yu. Fedorov // Journal of Friction and Wear. — 2013. — Vol. 34, № 3. — P. 199–203.
13. **Григорьев, С. Н.** Влияние силовых нагрузок на напряженно-деформированное состояние режущих пластин из оксидной керамики / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, А. Д. Батако [и др.] // Вестник машиностроения. — 2012. — № 1. — С. 67–71.
Grigor'ev, S. N. Influence of loads on the stress-strain state of aluminum-oxide ceramic cutting plates / S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin, A. D. Batako [et al.] // Russian Engineering Research. — 2012. — Vol. 32, № 1. — P. 61–67.
14. **Kuzin, V. V.** Stress Inhomogeneity in a ceramic surface layer under action of an external load. Part 1. Effect of complex mechanical loading / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, V. N. Ermolin // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 416–419.
Кузин, В. В. Неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики под действием внешней нагрузки. Часть 1. Влияние сложного механического нагружения / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, В. Н. Ермолин // Новые огнеупоры. — 2013. — № 10. — С. 47–51.
15. **Kuzin, V. V.** Stress inhomogeneity in a ceramic surface layer under action of an external load. Part 3. Effect of a distributed force load / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, V. N. Ermolin // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 55, № 1. — P. 36–39.
Кузин, В. В. Неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики под действием внешней нагрузки. Часть 3. Влияние распределенной силовой нагрузки / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, В. Н. Ермолин // Новые огнеупоры. — 2014. — № 1. — С. 42–46.
16. **Kuzin, V. V.** The stressed state of the boundary between ceramic and a coating under the effect of power loads / V. V. Kuzin, M. Y. Fedorov // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 2. — P. 192–198.
Кузин, В. В. Напряженное состояние границы между керамикой и покрытием под действием силовых нагрузок / В. В. Кузин, М. Ю. Федоров // Новые огнеупоры. — 2016. — № 4. — С. 38–44.
17. **Kuzin, V.** Designing of details taking into account degradation of structural ceramics at exploitation / V. Kuzin, S. Grigoriev, M. Volosova [et al.] // Applied Mechanics and Materials. — 2015. — Vol. 752/753. — P. 268–271.
18. **Kuzin, Valery V.** A new generation of ceramic tools / Valery V. Kuzin, Sergey N. Grigor'ev, David R. Burton [et al.] // Proc. of the 10th International Conference on Manufacturing Research ICMR 2012. — 2012. — P. 523–528.
19. **Кузин, В. В.** Основы компьютерной инженерии поверхностного слоя шлифованной керамики / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2020. — № 6. — С. 64–69.
20. **Kuzin, V.** Method of investigation of the stress-strain state of surface layer of machine elements from a sintered nonuniform material / V. Kuzin, S. Grigoriev // Applied Mechanics and Materials. — 2014. — Vol. 486. — P. 32–35. ■

Получено 07.06.20

© В. В. Кузин, С. Н. Григорьев,
М. А. Волосова, 2020 г.

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

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

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

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

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

- Список ресурсов

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

- Политика в отношении исследовательских данных

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

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

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

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

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

• List of Repositories

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

• Research Data Policy

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

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

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

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

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

ВНИМАНИЕ!



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

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

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

Редакция



ABSTRACTS

UDC 666.76:669.162.21:69.057.4

Experience of using JSC BKO materials in the construction of hot blast stove of the Kalugin design (VNK)

Sakulin A. V., Gershkovich S. I., Iksanov F. R., Vitovsky A. V., Musevich V. A., Vikhrova N. V., Kalugina M. Ya., Prokofev B. N., Murzin Yu. A. // New Refractories. — 2020. — No 7. — P. 3–10.

The results of the application of products developed by Borovichi refractories plant (JSC BKO) for hot blast stoves of the Kalugin design (VNK, JSC «KALUGIN») are presented. The main trends of improving the technologies used in the reconstruction and construction of hot blast stoves, which radically increase the technical and economic indicators and efficiency of thermal units. Ill. 9. Ref. 4. Tab. 3.

Key words: JSC BKO, JSC «KALUGIN», PJSC «Severstal», JSC EVRAZ NTMK, hot blast stoves, blast furnace, project, reconstruction, refractory materials, production, acceptance, inspection, complex delivery, lining, installation, durability, service life.

UDC 666.76:669.162.212.017]:620.186.1

Mineralogy and microstructure of skull varieties in blast furnace № 6 JSC EVRAZ NTMK

Perepelitsyn V. A., Zemlyanoy K. G., Mironov K. V., Forshev A. A., Nikolaev F. P., Sushnikov D. V. // New Refractories. — 2020. — No 7. — P. 11–20.

The results of a comprehensive study of the material composition and microstructure of 20 skull samples taken after blowing out blast furnace № 6 of EVRAZ NTMK JSC are presented. More than 30 minerals and metal phases of different chemical classes were diagnosed in the samples of the skull. Unlike the skull of blast furnaces of other metallurgical plants (NLMK, ZSMK), the skull of NTMK blast furnaces has an abnormally high content of titanium, zinc, vanadium compounds, as well as heavy non-ferrous metals and sulfur. On the basis of a detailed petrographic analysis, 5 structural and genetic types (varieties in composition and origin) of the garnice were identified. The varieties of the garnish contain a large amount of grenal, which is dominated by refractory compounds of titanium and vanadium carbonitrides of the general formula (Ti, V) (C, N). Ill. 9. Ref. 18. Tab. 5.

Key words: skull, blast furnace EVRAZ NTMK, structural genetic analysis, grenal, titanium and vanadium carbonitride (KNTV), graphite, cementite, zincite, slag silicates.

UDC 666.762.1:666.974.2]:621.746.047

Selection of refractory concrete for batching nozzles of an intermediate ladle of continuous casting machine

Timofeeva A. S., Shishkin V. D., Morozova N. A. // New Refractories. — 2020. — No 7. — P. 21–24.

The paper presents experimental research on selection of refractory concrete for the glass dosing promote in continuous casting of steel. In the experiments we consider three types of refractory concrete determined by their basic thermal properties using standard methods and the selected refractory concrete with the best performance. The batcher glass was manufactured and tested in

production conditions, which showed good results in continuous casting of steel. Ill. 3. Ref. 7. Tab. 2.

Key words: glass dispenser, overgrowth, refractory concrete, aggregate.

UDC 666.762.1:666.974.2

Cement free castable. Part 5. CFC on alumina hydraulic binders

Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V. // New Refractories. — 2020. — No 7. — P. 25–35.

Cement free castables (CFC) based on alumina hydraulic binders by the hardening mechanism are similar to low-cement castables (LCC) and ultra-low-cement castables (ULCC). They are characterized by significant strengthening in the heat treatment temperature range of 200–300 °C and sharp softening in the 600–1000 °C range. By introducing silica sols or microsilica into their composition, it is possible not only to reduce or eliminate the softening effect, but also to increase their strength after firing due to the process of mullite formation. Compared to LCC, CFC based on alumina binders are characterized by improved thermomechanical properties. A comparative assessment of CFC based on hydraulic binders with other types of refractory concretes is given. Ill. 13. Ref. 33. Tab. 1.

Key words: low-cement (LCC), ultra-low-cement (ULCC), cement free castables (CFC), matrix system, alumina binder (AB), silica sol, microsilica (MS), thermomechanical properties.

UDC 666.3:661.687]:621.43(620)

Hot pressed Si₃N₄ ceramics using MgO–Al₂O₃ as sintering additive for vehicles engine parts

Attia Mohamed A. A., Ewais Emad Mohamed M. // New Refractories. — 2020. — No 7. — P. 36–44.

In an attempt to optimize a qualified ceramic material with enhanced and outstanding characteristics, the current work aims to study the processing of dense Si₃N₄ based ceramic composites by hot pressing method. The proposed material consists of an equimolecular mixture of α and β -Si₃N₄ with adding of variant amounts of MgO–Al₂O₃ spinel as sintering additive. Investigation of the different characteristics of the obtained ceramics with respect to densification parameters, hardness, fracture toughness, bending strength and cold crushing strength was performed and correlated to their microstructure behavior. Results indicated that dense well distributed structure of silicon nitride ceramics was attained by adding of variant amounts of the magnesium aluminate spinel structure. Moreover, insertion of MgO–Al₂O₃ mixtures to Si₃N₄ ceramics was established to enhance their grains growth demeanor, increased the elongated β -Si₃N₄ grains and their aspect ratio. Furthermore, it was revealed that, increasing MgO ratio relative to Al₂O₃ one in the spinel structure was responsible for enhancing the different properties of the produced nitride ceramics. Results suggested that the obtained hot pressed Si₃N₄ ceramics seeded with β -Si₃N₄ particles can be a successful candidate in automotive industry as alternative parts for the vehicle engines. Ill.4. Ref. 76. Tab. 3.

Key words: hot-pressed Si₃N₄ ceramics, spinel, microstructure, fracture toughness, hardness, bending strength, cold crushing strength.

UDC 666.798.2.017:[620.17+548.232.2

Investigation of physical-mechanical properties and structure of layered cermet Al–Al₂O₃–Al₄C₃

Ivanov D. A. // New Refractories. — 2020. — No 7. — P. 45–50.

Al–Al₂O₃–Al₄C₃ cermet with a layered structure was obtained by liquid-phase sintering in vacuum of powder blanks made of highly dispersed aluminum powder of the industrial brand PAP-2, consisting of flake particles of submicron thickness. The appearance of the liquid phase is associated with the formation of a eutectic melt Al/Al₄C₃ at a temperature of 630 °C as a result of the interaction of aluminum with its carbide. When the eutectic melt is cooled, Al₄C₃ lamellar nanoscale crystals are extracted from it, which perform the function of a dispersed hardener in an aluminum matrix. The formation of an aluminum oxide phase (δ-Al₂O₃), which increases the hardness of cermet, is achieved due to the interaction of aluminum with residual oxygen molecules in the air during sintering at a rarefaction in the furnace 10⁻⁵ mm Hg. The main properties of the resulting cermet: density 2,56–2,65 g/cm³, bending strength 300–500 MPa, crack resistance 9–15 MPa·m^{1/2}. For a material of the composition Al 80 %, Al₄C₃ 14 %, δ-Al₂O₃ 6 % high strength is achieved (200 MPa) at a temperature of 500 °C. Ill. 7. Ref. 16. Tab. 1.

Key words: layered cermet, liquid-phase sintering, dispersion hardening, nanoscale Al₄C₃ crystals, aluminum oxide phase δ-Al₂O₃.

UDC 621.793.74:621.436]:533.9.07

Application of hot hydrocarbons for a plasma installation in the application of wear-resistant coatings

Kravchenko I. N., Kartsev S. V., Kuznetsov Yu. A. // New Refractories. — 2020. — No 7. — P. 51–56.

The results of comprehensive research in the field of using exhaust gases from an internal combustion engine (ICE) as a source of hot hydrocarbons instead of propane-butane or natural gas to reduce oxidative processes are presented. It is shown that the introduction of hot hydrocarbons from the exhaust gases of a diesel engine significantly reduces the redox potential of the plasma jet of the plasmatron with respect to the sprayed material. An experimental mobile multifunctional plasma installation has been developed, which makes it possible to perform air-plasma spraying and melting of applied wear-resistant coatings. In this case, the exhaust gases of the internal combustion engine are used as the plasma-forming gas. Ill. 3. Ref. 41. Tab. 2.

Key words: hot hydrocarbons, internal combustion engine, plasma installation, plasma torch, resource-saving technologies, plasma spraying of coatings.

UDC 666.3:678.019.3(460)

Study of the phase composition and porosity structure of a ceramic material that is more than four hundred years old (Spain)

Abdrakhimova E. S., Abdrakhimov V. Z. // New Refractories. — 2020. — No 7. — P. 57–62.

The object of the study is a ceramic material taken from the church of St. Mary (Spain). The element-by-element chemical composition of the studied material showed

an increased carbon content (15,42 %) indicating the introduction of fuel into the raw material. The increased content of fuel in the raw material contributes to uniform sintering and porosity formation inside the ceramic sample. In the studied sample of the composition, three types of pores are most often found: slit-shaped, isometric and oval-shaped pores. Isometric pores are found in the form of «channels». The presence of isometric pores and oval closed porosity in the material under study give it mechanical strength. The increased content of calcium in the test sample (11,92 %) contributes to the formation of anorthite, which increases the strength of the products. Ill. 5. Ref. 18. Tab. 1.

Key words: durability ceramics, church Holy Mary, porosity structure, anorthite, liquid phase.

UDC 666.3-127:621.3.014

Intensification of foam technology by the energy of the electrohydrothermal power field. Part 2. Regularities of optimization of the structure of lightweight foam material under the influence of EHTPF

Sokov V. N., Kulibaev A. A. // New Refractories. — 2020. — No 7. — P. 63–66.

The formation of the structure of lightweight foam material is determined by the course of complex processes of a three-phase heterogeneous system. The article studies the control factor — electric heating, which provides a forced decrease in the moisture content of the foam mass with the acceleration of structuring processes. A model of a gas pore with force vectors is proposed. Internal and external factors affecting the air space during electric heating are analyzed. Thermodynamic changes in the foam system and the phenomena of heat and mass transfer in it are considered. The state of the foam system is determined by variables: temperature, overpressure and electric voltage. Due to the complex effect on the EHTPF foam mass, cavities and stratification are eliminated and the homogeneity of the macrostructure is achieved. The choice of the foaming agent according to the pH and electrical conductivity of the surfactant solution has been substantiated. Ill. 4. Tab. 1.

Key words: electric heating, electrohydrothermal power field (EHTPF), model of a gas pore, force vectors, inter-pore partitions, coalescence, surfactants, steric effect.

UDC 666.3:546.28'171]:621.914.22

Computational engineering of surface layer ground Al₂O₃–TiC ceramic. Force analysis

Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Volosova M. A. // New Refractories. — 2020. — No 7. — P. 67–71.

Regularities of changes in stress intensity in surface layer of ground Al₂O₃–TiC ceramic under influence of power load are established with using basic provisions of computational engineering. Formation of microstructural stress concentrators at interface of plastic-deformed layer with original ceramics are revealed, which can cause origin of operational defects and subsequent degradation of ceramic structure. Ill. 2. Ref. 20.

Key words: computational engineering, Al₂O₃–TiC ceramic, surface layer, stress state, stress intensity, stress concentrator, operational defect, degradation.