

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт промышленной автоматизации и цифровизации имени
А. Буркитбаева

Кафедра электроники, телекоммуникации и космических технологии

Қашқынбай Дулат Такенұлы

СВ-синтез углеродсодержащих композитов аэрокосмического назначения на
основе концентрата циркония

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Специальность 6М074600 – «Космическая техника и технологии»

Алматы 2020

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт промышленной автоматизации и цифровизации имени
А. Буркитбаева

УДК

На правах рукописи

Қашқынбай Дулат Такенұлы

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Название диссертации «СВ-синтез углеродсодержащих композитов
аэрокосмического назначения на основе
концентрата циркония»

Направление подготовки 6М074600 «Космическая техника и технологии»

Научный руководитель

PhD, сеньор-лектор

 С. Төлендіұлы

«27»июля 2020 г.

Рецензент

PhD, СНС лаборатории

СВС-новых материалов

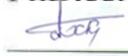
ИПГ

 К. Қамұнұр

«27»июля 2020 г.

Нормоконтроллер

PhD, сениор-лектор

 Хабай А.

«27»июля 2020 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

_____ И. Сыргабаев

« _____ » _____ 2020 г.

Алматы 2020

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт промышленной автоматизации и цифровизации имени
А. Буркитбаева

Кафедра Электроники, телекоммуникации и космических технологий
6M074600 – «Космическая техника и технологии»

УТВЕРЖДАЮ

Зав.кафедрой ЭТиКТ

И. Сыргабаев

« ____ » _____ 2020 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистрант Қашқынбай Дулат Такенұлы

Тема диссертационной работы: «СВ-синтез углеродсодержащих композитов аэрокосмического назначения на основе концентрата циркония»

Утверждена приказом *Ректора Университета №*

Срок сдачи законченной работы

Исходные данные к дипломной работе: *концентрат циркония из месторождения Обуховка, Северо-Казахстанской области*

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

а) Введение. Литературный обзор;

б) Исследовательская часть;

в) Заключение;

г) Список использованной литературы.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей): представлены ___ слайдов презентации работы.

Рекомендуемая основная литература:

1. Mebrahitom Asmelash G, Mamat O. Processing and characterisation of $Al_2O_3SiO_2ZrO_2$ composite material. International Journal of Microstructure and Materials Properties 2012, 7: 64–76.

2. Акишев А.Х, Фоменко С.М, Төлендіұлы С, Қашқынбай Д.Т, Рахым Н.Т Внутрискруктурное температурное напряжение – основной фактор разрушения огнеупоров металлургических печей Горение и плазмохимия 17 (2019) 33-39

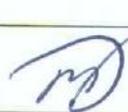
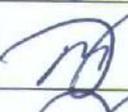
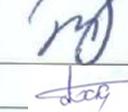
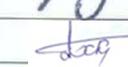
3. Rendtorff N.M., Garrido L.B., Aglietti E.F. Thermal shock resistance and fatigue of zircon–mullite composite materials. Ceram Int 2011, 37: 1427–1434

ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации

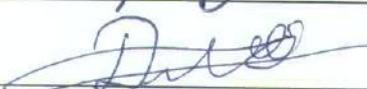
Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Теоретическая часть	15 ноября 2019 г.	Выполнено
Экспериментальная часть	01 апреля 2020 г.	Выполнено
Результаты и их обсуждение	30 июня 2020 г.	Выполнено

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименования разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Теоретическая часть	PhD С.Төлөндіұлы	15.11.2019	
Экспериментальная часть	PhD С.Төлөндіұлы	01.04.2020	
Результаты и их обсуждение	PhD С.Төлөндіұлы	30.06.2020	
Нормоконтролер	PhD, А.Хабай	27.07.2020	

Научный руководитель  С. Төлөндіұлы

Магистрант  Д.Т. Қашқынбай

«27» июль 2020, г.

АННОТАЦИЯ

В магистерской диссертации исследовалась огнеупорность, прочность на сжатие углеродсодержащегося материала на основе концентрата циркония путем СВ-синтеза, массовая доля диоксида циркония ZrO_2 в концентрате составляет 66,23%, с целью получения композиционного материала аэрокосмического назначения.

Исследованы химический, минералогический состав концентрата циркония полученных в результате обогащения руд месторождения Обуховка. Макро- и микроструктурные исследования показали, что интенсивные тепловые потоки и возникающие температурные напряжения способствует образованию структурных дефектов и разрыву межкристаллических связей.

В ходе исследований определены оптимальные значений содержания алюминия и углерода в составе.

АҢДАТПА

Бұл магистерлік диссертацияда аэроғарыштық мақсатқа арналған, ӨЖ-синтез әдісімен, концентрат құрамындағы массалық үлесі 66,23% құрайтын цирконий диоксиді негізінде көміртек қосылған материалдың отқа, қысымға төзімділігі зерттелді.

Обуховка кен байыту комбинатынан алынған цирконий концентратының химиялық және минералогиялық құрамы зерттелді. Макро - және микроқұрылымдық зерттеулер қарқынды жылу ағындары мен пайда болатын температуралық кернеулер, құрылымдық ақаулардың пайда болуы мен кристалларалық байланыстардың үзілуіне ықпал ететінін көрсетті

Зерттеу барысында алюминий мен көміртектің оптималды мәні анықталды.

ABSTRACT

The master's thesis investigated the refractoriness and compressive strength of a carbon-containing material based on zirconium concentrate by SH-synthesis, the mass fraction of zirconium dioxide ZrO_2 in the concentrate is 66.23%, in order to obtain a composite material for aerospace purposes.

The chemical and mineralogical composition of zirconium concentrate obtained as a result of ore dressing at the Obukhovka Deposit was studied. Macro- and microstructural studies have shown that the intense heat fluxes and emerging temperature stresses contribute to the formation of structural defects and rupture of intergranular bonds.

In the course of research, the optimal values of the aluminum and carbon content in the composition were determined.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	9
1 Литературный обзор	10
1.1 Углеродсодержащие огнеупоры в аэрокосмической отрасли	10
1.2 Керамика на основе оксида циркония, их структуры и механические свойства	13
1.3 Способы формования оксидных порошков	25
2 Экспериментальная часть	26
2.1 Минералогический и химический состав концентрата циркония	26
2.2 Пробоподготовка образцов и СВ-синтез композиционного материала	27
2.3 Исследование условий синтеза и самоспекания огнеупорных материалов и определение их физико-технических характеристик	28
Заключение	35
Перечень сокращений	36
Список использованной литературы	37
Приложение А. Оттиски опубликованных статей	39

ВВЕДЕНИЕ

К углеродсодержащим огнеупорам относятся изделия, в состав которых входит углерод и его соединения. Они отличаются высокой термической и эрозионной стойкостью, высокой теплопроводностью. В практике выполнения футеровок современных металлургических агрегатов широко используются ряд специальных огнеупоров. К специальным огнеупорам относятся материалы, обладающие высокой огнеупорностью и рядом специальных физико-химических свойств, в частности стойкостью к воздействию различных агрессивных расплавов. Специальными огнеупорными материалами являются в том числе, углеродсодержащие, циркониевые, хромистые, высокоглиноземистые, а также различные нитриды, бориды, карбиды.

Актуальностью данной магистерской диссертации является рассмотрение возможности использования огнеупорных материалов в аэрокосмической отрасли использованием отечественного сырья.

Целью магистерской диссертации является получение композиционного огнеупорного материала на основе концентрата циркония методом СВС.

Объектом исследования синтезированный композиционный материалы на основе концентрата циркония.

Для достижения поставленных целей необходимо было решить следующие задачи:

- ознакомиться методом СВС, а также принципом работы измерительных устройств;
- подбор оптимального соотношения компонентов и связующего;
- получение полезных соединений и МАХ-фаз системы алюминий – углерод – концентрат циркония путем экзотермических процессов.

Научная новизна работы заключается в использовании отечественного сырья (концентрата циркония полученного из месторождения Обуховка, Северо-Казахстанской области), получения МАХ-фаз

Практическая значимость заключается в изыскании оптимального состава связующих нанокomпонентов.

1 Литературный обзор

1.1 Углеродсодержащие огнеупоры в аэрокосмическом отрасли

На сегодняшний день современная аэрокосмическая техника невообразима без композиционных материалов. Новые композитные материалы выдерживают нагрузки космических полетов (высокие температуры и давления, вибрационные нагрузки на начальном этапе, экстремальные перепады температур, глубокий вакуум, радиационное излучение, воздействие микрочастиц и т. д.) и имеют сравнительно небольшую массу.

В отличие от наиболее подходящих металлических сплавов (алюминий и титан) углеродные композиты легче и прочнее по физическим свойствам. В зависимости от конструктивных особенностей применение композиционных материалов позволяет снизить вес изделия (ракеты, космический аппарат) от 10% – до 50% и следовательно снизить расход топлива при одновременном повышении надежности.

Композиты которые обладают очень высокой удельной прочностью, стойкостью к воздействию высоких температур, магнитных волн, радиации, стойкостью к вибрационным нагрузкам и малый удельный вес делают их привлекательными в космическом материаловедении. Благодаря использованию КМ появляется возможность:

- снизить массу конструктивных узлов;
- минимизировать расход топлива;
- сократить эксплуатационные затраты;
- повысить безопасность полётов.

Экстремальные условия космического пространства требуют использования специальных узлов, которые не будут выходить из строя при очень высоких нагрузках. Элементы изготовлены из немагнитных материалов и не выделяют токсичных газов.

Углеродные композиты являются основным материалом для производства современных ракет-носителей и теплозащитных экранов космических аппаратов. Они также используются в изготовлении антенных отражателей, траверс космических аппаратов, адаптерных модулей и соединений. В свою очередь, композитные материалы для космонавтики обширно используются при производстве деталей интерьера.

Композитные детали разрушаются гораздо меньше под напряжением, чем металлические детали. Небольшая трещина в металлической части может превратиться в большую дыру за считанные минуты. Волокнистые материалы, благодаря своей сложной структуре, перераспределяют внутренние напряжения и блокируют расширение мелких трещин.

Композиционные материалы для космической промышленности все чаще разрабатываются специально для конкретных потребностей

производителей космических аппаратов. Но композиты в этом отношении являются идеальным материалом.

Для извлечения желаемых химических и механических свойств вполне достаточно перемешать подходящие исходные материалы.

Огнеупоры – это материал с высокой температурой плавления, обладающий свойствами, которые делают они подходят для того, чтобы выступать в качестве жаростойких барьеров между зонами высоких и низких температур. Огнеупорные материалы могут быть использованы в горячих секциях спутника, космического челнока, ракеты, дозвуковые и сверхзвуковые самолеты (рисунок 1.1).



Рисунок 1.1 – Камера сгорания Миг – 21 [1]

Огнеупоры полезны при создании специфичных для применения высоких температур области / поверхности. О стоимости огнеупоров судят не только по стоимости самого материала, но и по его стоимости. по характеру работы и / или ее выполнению в конкретной ситуации. В частности, производительность огнеупора зависит от его качеств и количеств в трех фазах-твердой, стекло / жидкость и поры-которые определяют конечные свойства огнеупорного материала.

"Зеленая связь" образуется путем смешивания различных размеров аналогичного огнеупорного материала обладая некоторыми прочностями и свойствами, которые изменяются при обжиге / термообработке в ходе службы. Таким образом, свойства огнеупоров зависят от их химического состава, физические, минералогические и термические свойства.

Огнеупорные материалы в основном используются в сверхвысоких температурных зонах, а наиболее подверженной высокой температуре областью на ракетах является область горла сопла, поэтому проводится

много исследований по разработке ракетного сопла, снижающего скорость эрозии с использованием огнеупорных материалов.

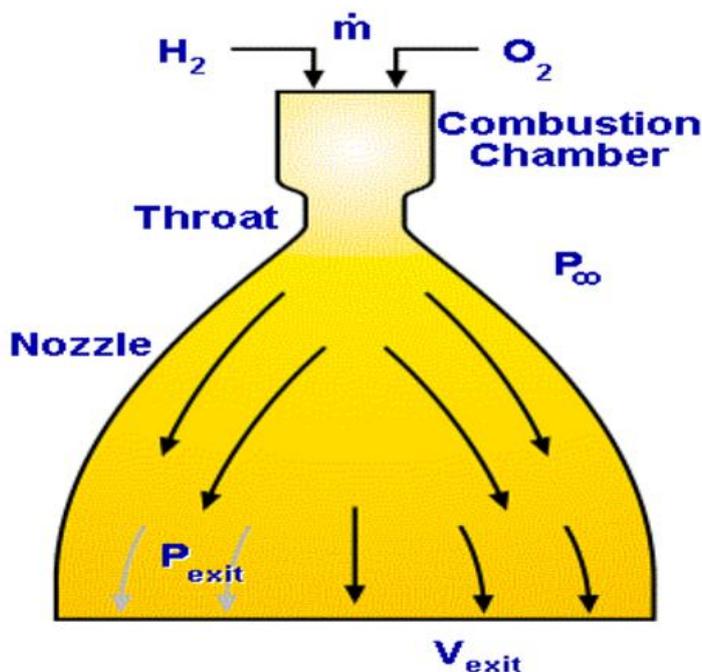


Рисунок 1.2 – Упрощенная схема ракетного двигателя [2]

Ракетные сопла широко используются для механической части, такой как тактическая ракета и спутник погоды и наблюдения. Такое ракетное сопло работает при высокой температуре, потому что огромное количество выхлопных газов, содержащих высокую температуру, образующуюся при сгорании, проходит через горловину, которая является наименьшей площадью поперечного сечения. Поэтому материал для ракетного сопла должен обладать хорошими механическими свойствами, такими как высокая температура плавления, хорошая устойчивость к тепловому удару и низкий коэффициент теплового расширения для сохранения двигательных характеристик. В целом графит и углерод–углеродные композиты широко используются в качестве сопловых материалов для снижения скорости эрозии горловины. Однако скорость эрозии этих материалов недостаточна для поддержания тяги[2].

В космических аппаратах вес является важным фактором экономических и технических аспектов ' используются керамические материалы. Спутники рассчитаны на более длительный срок, начиная от (10 до 30) лет при этом свойстве свойств, доступных в керамических материалах, как показали испытания, скорость ползучести очень мала по сравнению с металлами.

Выставленные турбинные двигатели используются в самолетах для регулярного теплопередачи где-то короткое время и именно это делает

настоятельной необходимостью настройки полного знания всех коэффициентов теплового расширения.

1.2 Керамика на основе оксида циркония, их структуры и механические свойства

Цирконий (символ Zr) блестящей с исключительной коррозионной стойкостью элемент переходного металла, атомный номер 40, атомный вес 91,22, плотность 6,49 г / см³, температуру плавления 2,128 К (1855 ° С или 3371 ° F) и кипение 4 682 К (4409 ° С или 7968 ° F). Чистый цирконий существует в кристаллической форме в виде белого и пластичного металла и в аморфной форме в виде голубого черного порошка. Цирконий занимает 18-е место среди элементов земной коры, однако в чистом виде он встречается не в природе, а только в сочетании с оксидами силикатов (ZrO₂ и SiO₂) или в форме свободный оксид (ZrO₂). Диоксид циркония (ZrO₂) представляет собой белый кристаллический оксид циркония, присутствующий в минералах бадделеит (ZrO₂) и цирконе (ZrO₂). ZrO₂ имеет полиморфизм. Диоксид циркония существует в 3 кристаллических формах: моноклинной, тетрагональной и кубической. При атмосферном давлении в зависимости от температуры нелегированный диоксид циркония может быть обнаружен в 3 кристаллографических формах. При комнатной температуре и при нагревании до 1170 ° С он считается моноклинным. При температуре между 1170 и 2370 ° С она является тетрагональной и выше 2370 ° С, а до температуры плавления она является кубической. При охлаждении переход от тетрагональной фазы (t) к моноклинной фазе (m) характеризуется значительным увеличением объема (примерно 4,5%), достаточным для катастрофического разрушения. Это превращение происходит при температуре 950 ° С и является обратимым [4].

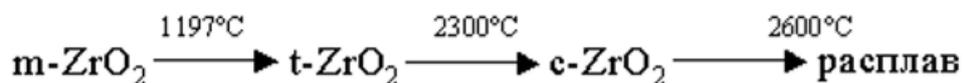


Рисунок 1.3 – Изменение структуры ZrO₂ при нагревание [4]

Моноклинная модификация ZrO₂, которая стабильна при низких температурах, становится тетрагональной и стабильной при нагревании до температуры около 1200 ° С только при высоких температурах. Также увеличение объема и уменьшение плотности соответственно. Модификационное преобразование ZrO₂ связано с обрывом действующих связей в решетке. Это происходит относительно медленно, и температура перехода не регистрируется точно. Если присутствуют примесей, которые оказывают буферное действие на перегруппировку решетки, температурный диапазон увеличивается на 50 – 100 ° С в направлении снижения температуры. Моноклинная ZrO₂ имеет следующие параметры при

кристаллической решетке: $a=0,527$ нм, $b=0,527$ нм, $c=0,531$ нм, $\beta=80^\circ 9'$. В моноклинной решетке плотность ZrO_2 равно $5,56$ г/см³ (пикнометрическая), твердость по минералогической шкале равно 6,6. Плавенная температура ZrO_2 около $2700^\circ C$ и немного зависит от содержания различных примесей. Температура кипения ZrO_2 почти $4300^\circ C$. При $2000^\circ C$ упругость паров, определяющая степень летучести вещества, для ZrO_2 равна 80 Па, при $3000^\circ C$ равна 2,14 кПа. Удельная теплоемкость при нормальных условиях 6 кДж/(кг \times °C). Тетрагональной ZrO_2 имеется кристаллическая решетка, близкая к типу флюорита. Отношение длин всей элементарной ячейки $a:c$ в тетрагональной модификации близка к кубической, так тетрагональной модификации иногда называют псевдокубической. Параметры решетки тетрагональной ZrO_2 : $a=0,5176$ нм, $c=0,5263$ нм.

Истинная плотность (рентгено-графическая) $6,12$ г/см³. Область существования от $1000 - 2300^\circ C$ [4]. Кубический ZrO_2 образуется при $2300^\circ C$ без заметных объемных изменений и представляет собой обратимой формой. Кубические формы в охлажденном ZrO_2 не происходят и не имеют практические значения в технологии. На рис. 1.4 можно четко наблюдать полиморфизм ZrO_2 в экспериментальных дилатометрических кривых (расширения-сжатия), так что температурные области прямого и обратного переходов не совпадают с нагревом и охлаждением. Ход теплового расширения чистого диоксида циркония является своим родом петли. Для сравнения представлены стабилизированного и частично стабилизированного кривые расширения-сжатия ZrO_2 . ZrO_2 сужен в частично стабилизированной петле. По мере стабилизации петля продолжает сужаться.

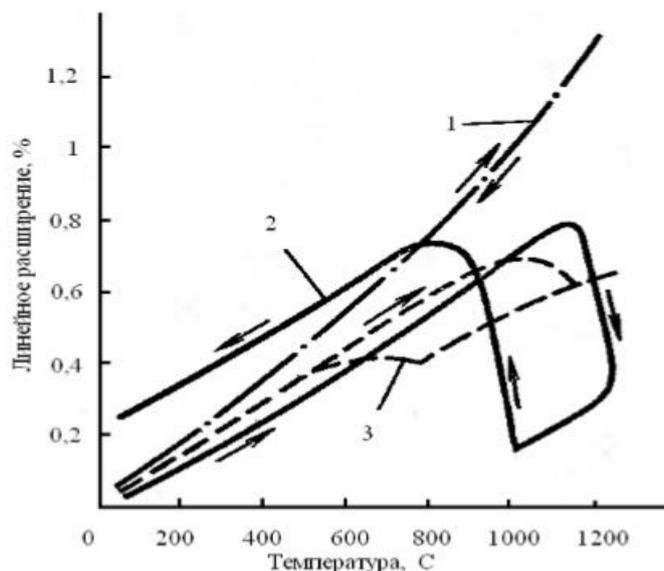


Рисунок 1.4 – Тепловое (термическое) расширение ZrO_2 : 1 – стабилизированный ZrO_2 , 2 – нестабилизированный ZrO_2 , 3 – частично-стабилизированный ZrO_2 [4]

Стабилизация ZrO_2 . В керамике диоксид циркония является обратимым в процессе модификационного превращения, при обжиге которое

сопровождает переменные ее сжатия и расширения, а также последующие охлаждения, длительный процесс является препятствием для производства изделий из диоксида циркония. Следствие обратимого перехода одной в модификации ZrO_2 в другую является растрескивание обожженных изделий. Найден способ, который позволил избежать обратного перехода нестабильной высокотемпературной тетрагональной модификации ZrO_2 в моноклинную. Данный способ называют стабилизацией диоксида циркония. С точки зрения химической стабилизация диоксида циркония состоит в том, что кристаллические решетки ZrO_2 приобретают прочные устойчивые связи, которые не могут разрушиться при термообработке вплоть до температуры плавления [5]. При всех температурах ZrO_2 стабилизируется путем преобразования тетрагональной решетки в моноклинную решетку. Некоторые оксиды являются стабилизаторами ZrO_2 . Такие твердые растворы с ограниченной растворимостью образуют ряд оксидов. Бинарное соединение, цирконат кальция $CaO - ZrO_2$, образуется в системе $ZrO_2 - CaO$ и плавится при $2300^\circ C$. Это соединение имеет большое значение в технологии изготовления изделий из ZrO_2 . В системе $ZrO_2 - MgO$ образуют твердые растворы (до 40% MgO) в кубической решетке, которые не обладают полиморфными превращениями. Стабилизированный оксид циркония, который является твердым раствором стабилизирующего оксида ZrO_2 . Тем не менее, следует помнить, что это не чистый оксид циркония. Почти для стабилизации ZrO_2 , используют чистые оксиды CaO , MgO и Y_2O_3 , но это допустимо, чтобы ввести соответствующий катион через соль ($CaCO_3$, и т.д.). Зависимости степени стабилизации ZrO_2 от вида стабилизатора, и его количества, температуры стабилизированного обжига, количества примесей, содержания диоксида циркония, и других причин. Конечно, на предотвращение возможной дестабилизации, т.е. распада твердого раствора. [6]

Механизмы стабилизации ZrO_2 после введения различных добавок различны. Твердые растворы в системе $ZrO_2 - CaO$ образуются в два этапа. Во-первых, при температуре около $1000^\circ C$ появляется цирконат кальция. Затем, с дальнейшим повышением температуры, цирконат кальция реагирует с массой ZrO_2 , в результате чего получается твердый раствор CaO в ZrO_2 . В системе $ZrO_2 - MgO$ образуются твердые растворы постепенно. Образование твердых растворов MgO в ZrO_2 начинается при температуре $1000 - 1250^\circ C$ и на практике заканчивается при температуре $1500^\circ C$. Для того, чтобы завершить процесс стабилизации, независимо от того, что тип стабилизирующей добавки, так называемый стабилизирующий обжиг происходит при температуре $1700 - 1750^\circ C$. Наиболее распространенной стабилизацией Y_2O_3 , иногда в сочетании с CaO . Также при электрофорезе ZrO_2 вместе со стабилизатором достигается практически полная стабилизация. Этот метод широко используется для получения стабилизированного ZrO_2 в виде порошков разных размеров зерна, используемых для производства циркониевых огнеупоров гранулированной

структуры[3]. Согласно Полингу, устойчивость структуры флюоритового типа CaF_2 , которая соответствует $c\text{-ZrO}_2$. По мере снижения температуры происходит диффузионный переход $c\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2$. Тетрагональный ZrO_2 также имеет структуру флюоритового типа. При дальнейшем уменьшении температуры, когда диффузия практически прекращается, и ионы кислорода останутся более ограниченными, мартенситное превращение происходит как $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ [7]. Расширение положения кислорода, что стимулирует формированию устойчивой структуры флюорита в широком диапазоне температур, может быть достигнуто либо путем замены части ионов Zr^{4+} на ионы большего радиуса (Ce^{4+} , Th^{4+}), либо путем создания вакансий в анионной подрешетке путем замены Zr^{4+} на меньшие ионы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} , Sc^{3+}). В то же время в анионной подрешетке образуется кислородная вакансия, которая имеет положительный заряд $2+$. Такие комплексы при механической нагрузке материала могут приводить к неупругой релаксации путем диффузии энергосберегающих положений и дополнительной устойчивости структуры флюорита. Следует отметить, что не все вакансии в анионной подрешетке связаны с примесными ионами таких комплексов, а сами комплексы становятся нестабильными при повышенных температурах. Таким образом, оптимальные условия для стабилизации ZrO_2 находится в соответствии комбинации трехвалентного характера введенного катиона и достаточной близости его радиуса к радиусу Zr^{4+} ($0,87\text{\AA}$). Это положение обоснован примером стабилизации ZrO_2 оксидом иттрия (Y^{3+} , $0,106\text{\AA}$). Помимо обеспечения стабильности фторированной структуры, добавки Y_2O_3 и CeO_2 препятствуют испарению и значительно расширяют зону гомогенности тетрагонального твердого раствора ZrO_2 , что дает возможность получать спеченную керамику. Содержащий более 90% $t\text{-ZrO}_2$, который является наиболее перспективным среди всех циркониевых керамик. [4]. На рисунке 1.5 приведена равновесная диаграмма состояния системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. Из-за очень низкой диффузии ионов Zr^{4+} , Y^{3+} , O^2 практический фазовый коэффициент, который соответствует приведенной выше диаграмме, не реализуется. Высокотемпературные фазы с некоторыми добавками Y_2O_3 и режимы охлаждения могут существовать при низких температурах без распада. Линия T_0 является геометрическим местом температур, при которых свободных энергий $m\text{-ZrO}_2$ и $t\text{-ZrO}_2$ одинаковы. Приведенные диапазоны температур являются условными и сильно зависят от скорости охлаждения твердых растворов и размеров зерна.

В производстве высокопрочной керамики используется еще один способ стабилизации высокотемпературной модификации $t\text{-ZrO}_2$. После спекания механической консистенции оксида алюминия и диоксида циркония (рис 1.5) объемным содержанием диоксида циркония менее 30% образуются жесткие корундовые матрицы, которые удерживают дисперсные включения $t\text{-ZrO}_2$. Это связано с высоким модулем упругости корунда, который меньше по сравнению с тепловым расширением ZrO_2 , в результате чего частицы $t\text{-ZrO}_2$ находятся в области сжимающих напряжений и остаются

стабильными после остывания спеченного материала[4]. Устойчивость частиц $t\text{-ZrO}_2$ также зависит от их размера: нелегированные зерна $t\text{-ZrO}_2$ в матрице корунда преобразуются в $m\text{-ZrO}_2$ при температуре 20°C , если их размер превышает $0,6\ \mu\text{м}$. При повышенных температурах крупные зерна трансформируются по сравнению с небольшими зернами.

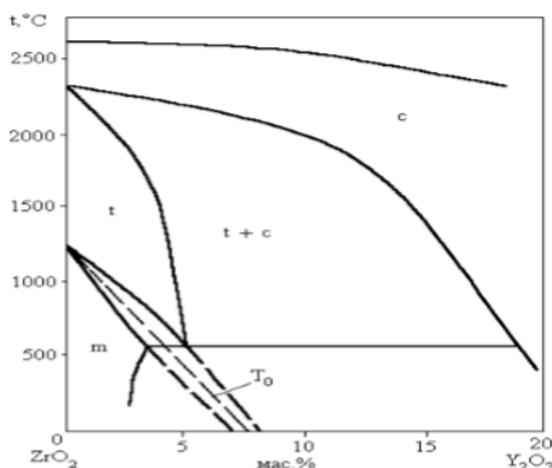


Рисунок 1.5 - Диаграмма состояния системы $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$: T_0 – температура перехода $m\text{-ZrO}_2 \leftrightarrow t\text{-ZrO}_2$ [7]

В дополнение к корундовой матрице могут быть использованы другие материалы. Свойства спеченных продуктов ZrO_2 связаны со степенью стабилизации количеством добавленного стабилизатора. Именно по этой причине данные, представленные в литературе, сильно отличаются друг от друга, и, принимая их во внимание, всегда необходимо учитывать условия и степень стабилизации. [4]. Спеченный ZrO_2 имеет очень высокую прочность при нормальных температурах и, самое главное, сохраняет высокую прочность до $1300\text{-}1500^\circ\text{C}$. Для работы при высоких температурах это свойство диоксида циркония позволяет применить его в качестве конструкционного материала. При нормальной температуре прочность на изгиб составляет $190 - 240\ \text{МПа}$, модуль упругости составляет $180\ \text{ГПа}$, а при $1200\text{-}1400^\circ\text{C}$ он уменьшается примерно до $100\ \text{ГПа}$. Все механические характеристики восстановления почти линейны с увеличением пористости. Теплота вещества ZrO_2 равна $1,08\ \text{МДж/моль}$. Удельная теплоемкость повышается с температурой и показана на таблице 1.1

Таблица 1.1 – Удельная теплоемкость вещества ZrO_2 [8]

Температура, К	273	873	1273	1473	1673
Удельная теплоемкость, Дж/г	1	0,6	0,71	0,82	0,73

По сравнению с другими оксидными материалами, теплопроводность ZrO_2 значительно ниже. Низкая теплопроводность является особенностью

ZrO₂. С ростом температуры теплопроводность всех оксидных материалов уменьшается, а теплопроводность ZrO₂ остается почти постоянной, незначительно возрастающей. Низкая теплопроводность и относительно высокий коэффициент линейного расширения вызывают низкую термостойкость продуктов. Термическая стабильность продуктов циркония может быть значительно увеличена, если добавка (10-15%) добавляется к композиции моноклинного ZrO₂, который имеет более низкий коэффициент. В этом случае из-за присутствия ZrO₂ различных модификаций, обладающих различными коэффициентами линейного расширения, микротрещины образуют более свободное смещение зерен с изменением температуры. Повышенная термостойкость имеют продукты, изготовленные из электроплавленного циркония. Температура начальной деформации под нагрузкой изделий ZrO₂ очень высокая. Продуктов плотной спеченной структуры, изготовленной из чрезвычайно чистого ZrO₂, она составляет 2400-2450 °С, оксид промышленного оксида составляет около 2200 °С. Цирконий, в отличие от других оксидов (Al₂O₃, MgO, BeO и др.) не представляет собой хорошим изолятором. Даже при умеренных температурах (1000-1200°С) теряются изоляционные свойства ZrO₂. Твердыми растворами ZrO₂ со стабилизированными оксидами RO и R₂O₃ обладают ионная (кислородоанионной) проводимость. Благодаря образованию что кислородные вакансии при замещении ионов Zr⁴⁺ ионами R²⁺ и R³⁺. По мере того, как нарушения стехиометрии возрастают при повышенных температурах и в вакууме, электропроводность возрастает. Максимум электропроводности происходит в композиции, при которой достигается полная стабилизация. Проводимость уменьшается с увеличением содержания примесей и в случае дестабилизации [13]. Ионная проводимость твердых растворов ZrO₂, позволяет использовать его в качестве твердых электролитов для работы при высоких температурах. Одно из применений – в топливных элементах, где температура повышается до 1000-1200 °С. Керамика ZrO₂ служит токосъемником для таких высокотемпературных химических источников энергии. Высокотемпературные нагреватели ZrO₂ разработаны и используются для нагрева в печах до 2200 °С. Почти полное отсутствие смачиваемости стали ZrO₂ и низкая теплопроводность привели к ее успешному использованию при очистке стальных литейных оболочек и различных огнеупоров в процессе непрерывного литья. В некоторых случаях диоксид циркония применяется для нанесения защитных покрытий на корунд или огнеупорный материал с высоким содержанием глинозема. Цирконий часто используется для изготовления тиглей для плавки платины, осмия, родия, палладия, иттрия, цирконий металлический и т.д. Некоторые приложения из ZrO₂ было найдено в атомных реакторах. Свойство ZrO₂ для сохранения большой прочности при высоких температурах позволяет использовать его в качестве конструкционного материала. Возможность получения высокой прочности циркониевой керамики связано с открытием так называемой трансформации упрочнения эффект за счет фазового

перехода контролируемой $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$. способные превращаться в $m\text{-ZrO}_2$. Трещины, возникающие при загрузке распространяются в материале, пока есть частицы в их переднем $t\text{-ZrO}_2$ [5]. С открытием усиливающего эффекта фазового $t \rightarrow m$ -перехода циркониевая керамика подвергается многочисленным исследованиям. Циркониевая керамика, из-за их способности образовывать различные оксиды добавками и используемыми режимами отверждения и отжига, часто называют «керамическими сталями». Ниже приведены основные категории керамики циркония, их прочностные характеристики и отрасль применения. CSZ (Cubic Stabilized Zirconia, рисунок 1.6 а) Стабилизированный диоксид циркония: кубический твердый раствор на основе ZrO_2 . Чтобы реализовать это материал, добавок имеются MgO , CaO . У стабилизированного диоксида циркония имеются плохие механические характеристики: $\sigma_{\text{изг}}$ не более 250 МПа и K_{Ic} до 4 МПа \times м^{0,5} и применяются как огнеупорные материалы, или для технологий продукции твердых электролитов. ZTC (Zirconia Toughened Ceramic) упрочненная диоксид циркония: дисперсные частицы $t\text{-ZrO}_2$ распределяются в керамической матрице и стабилизируются с помощью сжимающего напряжений. Наибольшее техническое значение имеют состав $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ (ZTA: Zirconia Toughened Alumina рисунок 1.6 б), которые используются, в первую очередь, в качестве инструментальные материалы[5]. 3. (Partially Stabilized Zirconia, рисунок 1.6 в) Частично стабилизированный диоксид циркония PSZ. Сформированный путем добавления в ZrO_2 оксидов Mg , Ca , Y и т.д. При спекании гомогенностей кубической фазы образуются крупные зерна кубического циркония. Тетрагональные частицы образовывается в двухфазной области, когерентно связанной с инкубационной фазой вслед за отжигом. В системах $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$ величина кубических частиц должны быть менее чем 0,25 мкм. Объемное содержание t -фазы почти около 40 %. Благодаря высокой вязкостью (K_{Ic} до 10 МПа \times м^{0,5}) и прочности ($\sigma_{\text{изг}}$ до 1500 МПа) применяются широко в машиностроении (Tetragonal Zirconia Polycrystals, рисунок 1.6 г). Тетрагональный диоксид циркония TZP: Этот материал имеется в системах $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3(\text{CeO})$ и состоит только из тетрагональных, стабилизированных зерен. Спекание имеет место в части гомогенности t -фазы, и затем сопровождается закалка.

При превращении фазы упрочнения в ТЗП рассеяния (диссипация) энергии заметно высока и приводит к благоприятной структуре, к весьма высоким механическим параметрам. В различных странах с TZP проводились большое количество испытаний в разных областях машиностроения и применяется для производства конструкционных изделий и инструментальных продукции [9].

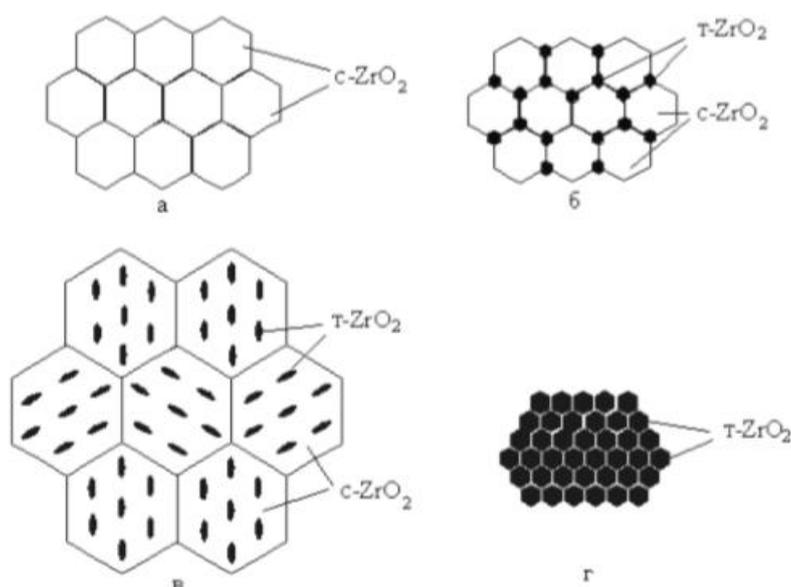


Рисунок 1.6 – Типичные структуры керамик: а – CSZ, б – ZTA, в – PSZ, г –TZP [9]

В металлургической промышленности для производства деталей или для плавки металлов широко используется керамика на основе ZrO_2 . В настоящее время одним из наиболее перспективных керамических материалов конструкционного и инструментального назначения является циркониевая керамика, и используется в технологии по

лучения деталей для газовых турбин и дизельных двигателей, узлов трения, уплотнительных колец насоса, элементов клапанов, сопел распылительной камеры, устройства для зачистки проводов, режущие инструменты. К расплавом шлака и жидких металлических сплавов нашла применение в различных отраслях техники. Этот огнеупорный материал используется в плавильных агрегатах.

Согласно этим данным единственное соединение, образующееся в системе, – циркон $ZrSiO_4$ – разлагается на составляющие его оксиды при $1676\text{ }^\circ\text{C}$. Эвтектика вблизи кремнезема содержит 97 мол. % SiO_2 и имеет температуру плавления $1687\text{ }^\circ\text{C}$. Торопов и Галахов [7] установили в системе $ZrO_2 - SiO_2$ при $2250\text{ }^\circ\text{C}$ область существования двух расплавов при содержании 58 – 77 мол. % SiO_2 , исчезающую при $2430\text{ }^\circ\text{C}$.

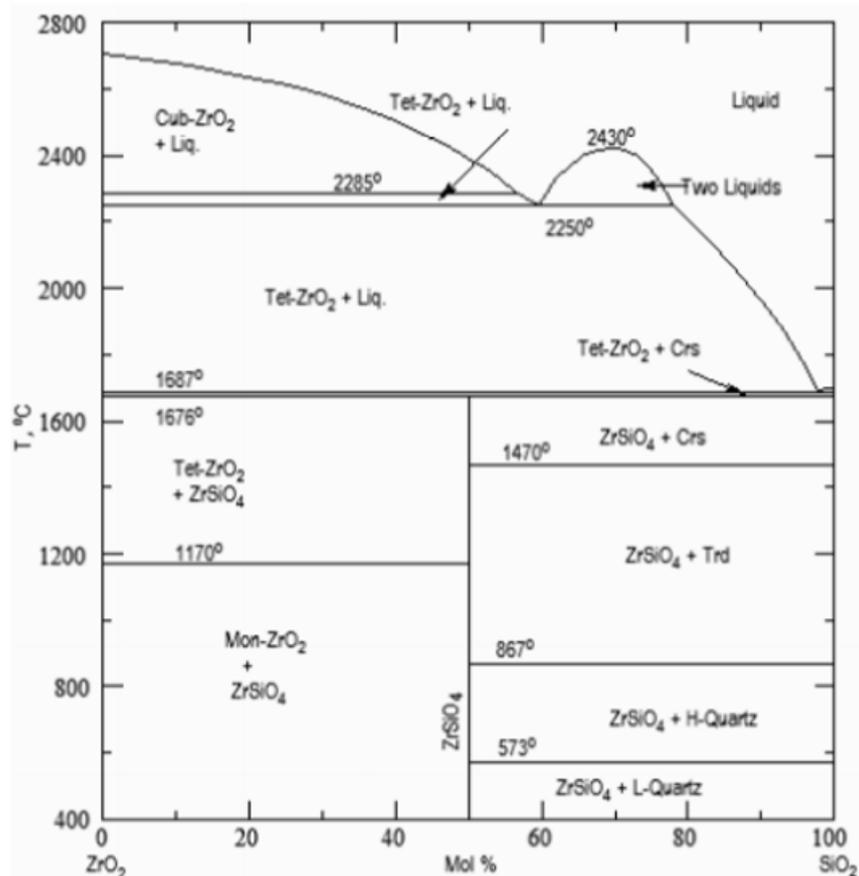


Рисунок 1.7 – Диаграмма состояния системы ZrO_2 - SiO_2 [9]

В системе отсутствуют твердые растворы SiO_2 в ZrO_2 , что согласуется с данными авторов [9], которые сообщают, что количество твердого раствора в фазах ZrO_2 не превышает 0,1 мол. %. Минерал циркон широко распространен в природе, на его долю приходится >95 % мировой добычи циркониевых руд. Что обуславливает координацию между [8] и [9]. Этим, по-видимому, объясняется относительно невысокая температура диссоциации циркона.

Таблица 1.2 – Инвариантные точки системы $ZrO_2 - SiO_2$

№	Сосуществующие фазы	Процесс	Состав, мас. %		Температура, °C
			ZrO_2	SiO_2	
1	$ZrO_2 \cdot SiO_2 + ZrO_2$ (тв. раствор) + SiO_2	разложение	67,2	32,8	1540
2	ZrO_2 + две жидкости	ликвация	59,0	41,0	2250
3	ZrO_2 + две жидкости	ликвация	38,0	62,0	2250
4	ZrO_2 (тв. раствор) + SiO_2 + жидкость	эвтектика	5,0	95,0	1675

Единственным кристаллическим соединением является ортосиликатциркония $ZrO_2 - SiO_2$. Одна из особенностей его диссоциация на составляющие оксиды при нагревании до высоких температур. Форма изменения показана здесь



Эта диссоциация является не только обратимой и так происходит при температуре около $1800\text{ }^\circ\text{C}$ (последовательные данные о температуре диссоциации $ZrO_2 - SiO_2$), при котором ZrO_2 высвобождается в виде скрытокристаллического и SiO_2 находится в аморфной форме. Так как циркон находится в определенном температурном диапазоне, зависит от степени чистоты $ZrSiO_4$, разлагается на составные оксиды, он не имеет определенную температуру плавления. Добавки, такие как CaO , FeO , резко понижают температуру диссоциации циркона. Вместе с тем что циркониевые продукты имеют огнестойкость около $2000\text{ }^\circ\text{C}$, циркон имеет очень хорошие теплофизические показатели. У циркона термическая стабильность хорошо и превышает термостойкость муллита и корунда циркония. Циркон обладает хорошими электроизоляционными свойствами. У изделий из циркона механическая прочность достаточно высока. Циркон не был широко использован в технике, связи с ограниченным производством и высокой стоимости. Однако он широко используется в качестве добавок в массах, например, в специальных видах фарфора, авто- и радиоволн, в глазури, покрытия[7] .

Большинство огнеупорных изделий показывают радикальное снижение механических свойств, таких как прочность на изгиб и модуль упругости после теплового удара, выше критической разницы температур (ΔT_c). Это резкое падение механических свойств после теплового удара ограничило их широкое применение при высоких температурах. С целью устранения этих явлений ведутся обширные исследования неметаллической и неоксидной керамической арматуры, используемой для улучшения механических и термических свойств [14]. Когда огнеупорные композиционные материалы подвергаются внезапному температурному градиенту, переходные тепловые напряжения, создаваемые вокруг огнеупорного тела, вызывают тепловой удар, который приводит к образованию микротрещин, снижающих прочностные характеристики. [15]. Улучшение механических и термических свойств направлено на увеличение стойкости к возникновению и распространению трещин. Экспериментально изучены термостойкость и усталость композитов $ZrSiO_2 - 3Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ с различным составом и микроструктурой для сравнения с теоретическими параметрами трещиностойкости и разупрочнения при воздействии критической разницей температур (ΔT_c). В каждом случае было отмечено, что улучшение термических свойств достигается за счет улучшения механических свойств. Введение графита в огнеупор позволяет повысить теплопроводность, тем

самым повысить термостойкость по сравнению с просто оксидным огнеупором. С увеличением доли графита уменьшается термическое расширение материала, что также положительно влияет на термостойкость огнеупора [16].

Идея добавления углерода в огнеупор первоначально возникла из наблюдения, что углерод хорошо противостоит воздействию расплавам шлаков и металлов за счет низкой смачиваемости. Таким образом, одной из основных функций углерода является предотвращение попадания жидкого агрессивного расплава в тело кирпича и последующего его разрушения [17].

Устойчивость к шлаку из циркониево-графитового материала является очень важным свойством. Из литературных источников известно, что в инертной атмосфере при температуре 1550°C взаимодействие циркониево-графитового материала со шлаком (шлакообразующей смесью) не происходит, а в окислительной среде процесс происходит уже в 1450°C .

Многие преимущества углеродсодержащих материалов, такие как отличная коррозионная стойкость, высокое сопротивление тепловому удару, хорошая механическая прочность при высоких температурах, и проницаемость привлекли внимание потребителей в различных отраслях промышленности. Но с другой стороны, низкая стойкость к окислению этих огнеупорных кирпичей при высоких температурах ограничивает их применение. Кроме того имеет место проникновение расплавленного шлака и металла в тело огнеупора за счет увеличения пористости при термическом воздействии. С целью устранения негативных высокотемпературных процессов в работах [5,6] было исследовано влияние добавок нано- ZrSiO_4 на микроструктуру и характеристики углеродсодержащих огнеупоров. Исследования показали, что добавление наноциркона привело к улучшению свойств углеродсодержащего материала, за счет преобразования свободного графита в фазу с высокой стойкостью к окислению (ZrC). Образуется плотная матрица путем синтеза фазы с низкой температурой плавления, которая уменьшает пустоты и пористости (предотвращает пути проникновения кислорода в матрицу), покрывает свободную графитовую фазу и защищает ее от окисления.

Улучшению механических и эрозионных свойств способствуют добавки некоторых соединений бора. Анализ полученных моделей показывает, что добавки карбида бора [7, 8] повышают предела прочности при изгибе, а нитрида бора эффективно снижает процесс растворения графита в стали [9]. Введение графита и крупной фракции $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ ведет к снижению прочности материала. Увеличение прочности материала за счет введения карбида бора можно объяснить частичным окислением B_4C . Уменьшение прочности при введении графита связано с тем, что слои в чешуйчатом графите слабо связаны между собой. Для снижения растворения углеродистой составляющей огнеупора в стали углерод вводят в виде аморфного углерода (сажи) [10]. Исследователями [11] также определено, что углерод из огнеупора может расходоваться на восстановление оксидов

железа, марганца, содержащихся в шлаке. В работе [12] подробно изучены процессы взаимовлияния диоксида циркония и основных компонентов металлургических шлаков, стабилизированным в высокотемпературной кубической модификации полностью или частично различными оксидами. Определен характер термического старения материалов на основе ZrO_2 в присутствии металлургических шлаков и их основных компонентов.

С целью уменьшения окисления углеродного компонента в огнеупор часто вводят антиоксиданты: кремний, карбид кремния, карбид бора. Образующийся при окислении графита монооксид углерода окисляет карбид кремния, образующийся монооксид кремния диффундирует по порам взаимодействует с монооксидом углерода с образованием диоксида кремния, который при отложении увеличивается в 3,7 раза и таким образом уменьшает размер поры. Уменьшение пор приводит к снижению окисления [13]. Поведение других карбидов аналогично поведению карбида кремния, разница только в парциальном давлении паров. Повышение устойчивости огнеупора к окислению и упрочнение керамической связки, формирующейся по мере выгорания углеродистого каркаса можно достичь путем введения в углеродсодержащий огнеупор на основе циркона антиокислительную добавку, металлический алюминий, кристаллический кремний, сплавы алюминия с кремнием и алюминия с магнием, карбид бора и диборид циркония [14,15]. Положительный результат заключается в повышении плотности огнеупорной керамики на основе циркона за счет исключения стеклофазы

В этой ситуации необходимо все больше прибегать к циркониевым огнеупорам. Основным компонентом этих огнеупоров является диоксид циркония (ZrO_2) с температурой плавления $2710^\circ C$, кислотным характером, низкой теплопроводностью, хорошей устойчивостью к смачиванию жидких металлов и высокой термостойкостью. Но при температуре $1000-1200^\circ C$ протекает трансформация от моноклинной кристаллической системы к кубической системе. Когда идет данный процесс происходит 3 – 4 %-ное объемное разбухание и усадка. Вследствие этого, в качестве огнеупорного сырья желательно использовать стабилизированную двуокись циркония с кубической кристаллической системой, причем с соответствующими добавками.[2]

Помимо стабилизированного диоксида циркония в сырье (электроплавленном и др.), Существует также высокопористый пенный цирконий. Для изготовления огнеупорных теплоизоляционных изделий пенопласт циркон обладает необходимыми свойствами, способных выдерживать самые высокие температуры. [3]

Характерный пример химического состава стабилизированной двуокиси циркония, производимой в Японии: 93,5 % ZrO_2 ; 0,7 % SiO_2 ; 0,4 % TiO_2 ; 0,5 % Al_2O_3 ; 0,2 % Fe_2O_3 ; 4,5 % CaO ; 0,3 % MgO ; 0,07 % Na_2O , следы K_2O .

1.3 Способы формирования оксидных порошков

Прессование – формирование порошкообразных металлов - одна из трудоемких операций порошковой металлургии, которая приводит к применению приложенной силы из бесформенного свободно текучего порошка для получения относительно сильного прессования тела, близкого по форме и размеру к форму и размеры готового продукта, принимая во внимание изменения размеров в процессе спекания. Прессование порошковых материалов основано на приготовлении смеси порошков заданного химического и гранулометрического состава, дозировке и заполнении смеси в форме, в частности прессовании, прессовании сырых кусков и контроле качества. Условиях прессование (давление, схема, холодный, горячий и т.д.) определяет физико-химические и механические свойства готовых изделий, их эксплуатационной цели. Зависимость давления прессования от плотности уплотнений. Увеличение плотности прессовки за счет увеличения давления является неравномерным. На первом этапе прессования как показано на рисунке 1.8, наибольшее увеличение давления уже вызывается значительными увеличениями плотности прессовки, и с последующим прессованием, наоборот, также очень высокое давление приводит лишь к незначительному увеличению плотности [15].

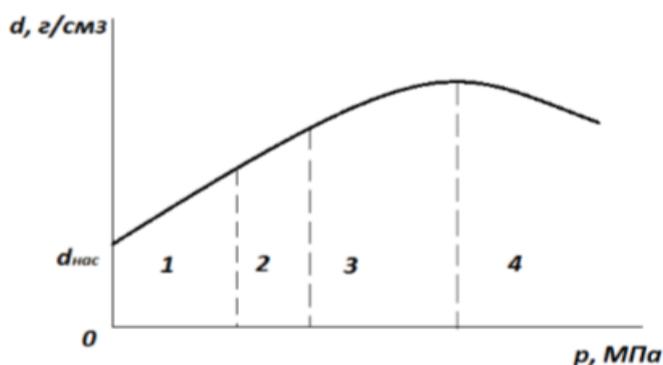


Рисунок 1.8 – Диаграмма зависимости плотности прессовок от давления прессования: 1 - 4 - стадии прессования [15]

Эта зависимость объясняется рядом последовательных стадий уплотнения, каждый из которых может быть визуально представлен с использованием моделей Зеелига (рисунок 1.8).

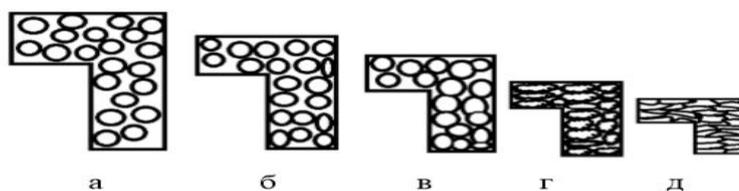
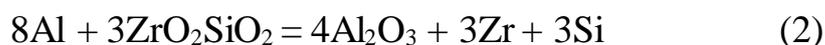


Рисунок 1.9 – Этапы прессования закрытых форм: а - засыпка порошка; б, в - разрушение лингвистики; г - начало деформации частиц; д - конец прессования [15]

2 Экспериментальная часть

2.1 Минералогический и химический состав концентрата циркония

Наиболее привлекательная сторона СВС, определяющая постоянный интерес к этому явлению, состоит в возможности получения ценных продуктов химических реакций в виде порошков или готовых формованных изделий в одну стадию непосредственно в процессе СВС. Синтез углеродсодержащих огнеупорных материалов заключается в проведении алюмотермического твердофазного горения оксидов металлов в режиме СВС в присутствии углерода [17,18]. При высоких температурах синтеза порядка 1300 – 1500 °С восстановленный металл взаимодействует с углеродом с образованием тугоплавких карбидов и оксикарбидов. В нашем случае это будет происходить по следующим реакциям:



Углеродные графитовые частицы менее стойки к окислению чем образующиеся карбиды переходных металлов, которые покрывают их плотной пленкой, что значительно увеличивает эрозионные свойства огнеупоров. Используя в качестве окислителей оксиды циркония и кремния, можно получить химически стойкие, высокоогнеупорные углеродсодержащие материалы. Представляет особый интерес использования цирконового концентрата, вместо чистого оксида циркония, который очень дорог. Циркон – это минерал общей химической формулы ZrO_2SiO_2 . Его содержание в цирконовом концентрате достигает 96%. Он предназначен для производства огнеупорных материалов и изделий, работающих в экстремально жестких условиях.

Для более точной диагностики минералов составляющих концентрата циркония полученного из месторождения Обуховка, Северо-Казахстанской области проведен комплексонометрический, фотометрический, гамма-спектрометрический анализы, результаты которых приведены ниже (таблица 2.1)

Таблица 2.1 – Минералогический и химический состав концентрата циркония

Показатель	Содержание, %	Метод анализа	Шифр методики
Массовая доля двуокиси	66,23	Комплексонометрический	ГОСТ 25702.17-83*

циркона ZrO ₂			
Массовая доля двуокиси титана TiO ₂	0,37	фотометрический, КФК-3-01 – ЗОМС	ГОСТ 25702.14-83*
Массовая доля пятиокси фосфора P ₂ O ₅	0,33	фотометрический, КФК-3-01 – ЗОМС	ГОСТ 25702-15-83*
Массовая доля окиси хрома Cr ₂ O ₃	–	фотометрический, КФК-3-01 – ЗОМС	ГОСТ 25702-16-83*
Массовая доля окиси алюминия Al ₂ O ₃	1,52	фотометрический, КФК-3-01 – ЗОМС	ГОСТ 25702-1-83*
Массовая доля окиси железа Fe ₂ O ₃	0,06	фотометрический, КФК-3-01 – ЗОМС	ГОСТ 25702-4-83*
Массовая доля двуокиси кремния SiO ₂	26,55	фотометрический, КФК-3-01 – ЗОМС	ГОСТ 25702-7-83*
Массовая доля влаги не более	0,5	высушивания, SNOL 67/350	ГОСТ 22939.2 или ГОСТ 14180
Удельно-эффективная активность	до 8000 Бк/кг	гамма-спектрометрический	

2.2 Пробоподготовка образцов и СВ-синтез композиционного материала

Для СВ-синтеза углеродсодержащих композиционных материалов были взяты следующие реагенты: алюминиевый порошок марки ПА-4 (чистота 99%), циркониевый концентрат, углерод в виде электродного графита (чистота 95 %), порошок кремния (чистота 98,5 %). В качестве связующего были использованы золь кремнезема и 15% водный раствор MgSO₄. Золь кремнезема готовили путем гидролиза этилсиликата марки ЭС-40 слабым раствором (5%) серной кислоты.

Были проведены эксперименты по определению оптимального соотношения компонентов для получения композиционных материалов.

Температура СВ-синтеза регистрировалась при помощи высокоточного пирометра Raytek 3I.

2.3 Исследование условий синтеза и самоспекания огнеупорных материалов и определение их физико-технических характеристик

Смесь исходных компонентов тщательно перемешивалась в агатовой ступке и для получения плотного материала компактировалась в пресс-форме диаметром 20 мм в виде таблетки при помощи прессы с усилием 30 кН. Затем, образцы оставляли на специальном столе для естественной сушки при комнатной температуре 18–22 °С в течение 24 часов. Для СВ-синтеза образцы помещались в предварительно разогретую до 950 °С муфельную печь.

Фазовый состав полученных материалов определяли с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре «Дрон-4М» с использованием кобальтового K_{α} -излучения. Полнота реакции определялась по фазовому составу продуктов синтеза. Состав опытных образцов приведен в таблице 4.

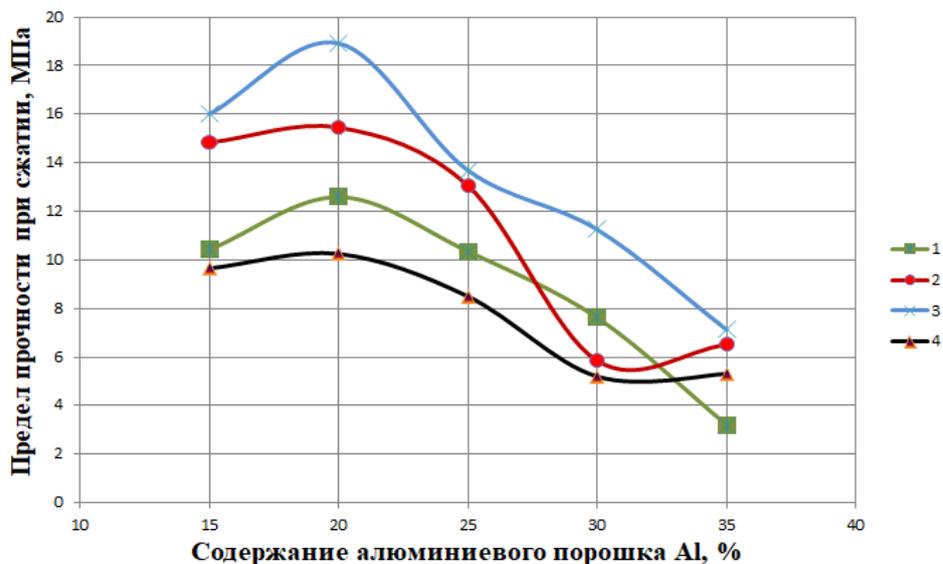
Таблица 2.2 – Состав опытных образцов и их характеристики после синтеза

	Связующее	Содержание, %					Характеристики синтеза			
		Al	Si	C	ZrSiO ₄	CaF	T, °C	P, МПа,п осле	ρ , г/см ³ , до	ρ , г/см ³ , после
1	Сульфат магния	19	8	25	46	2	1201	5,08	1,555	1,588
2	-	19	8	26	45	2	1134	4,04	1,562	1,571
3	-	19	8	27	44	2	1190	2,74	1,679	1,578
4	-	21	8	25	44	2	1141	3,08	1,552	1,573
5	-	19	8	22	49	2	1249	9,82	1,648	1,610
6	-	19	8	23	48	2	1190	11,98	1,479	1,505
7	-	19	8	24	47	2	1084	3,51	1,507	1,520
8	-	21	8	25	44	2	1116	4,86	1,509	1,531
9	Золь кремнезема	19	8	25	46	2	1077	3,13	1,645	1,623

10	-	19	8	26	45	2	-	3,78	1,555	1,536
11	-	19	8	27	44	2	-	3,99	1,560	1,536
12	-	19	8	35	36	2	-	5,46	1,520	1,461
13	Сульфат магния	23	6	26	43	2	1475	5,94	1,388	1,395
14	-	24	6	27	41	2	1681	6,08	1,389	1,411
15	-	22	6	25	45	2	1164	20,68	1,389	1,877
16	Золь кремнезема	20	8	10	60	2	-	-	3,288	3,327
17	-	25	8	10	55	2	1824	-	2,227	2,168
18	-	30	8	10	50	2	1661		2,123	-
19	-	35	8	10	45	2	1924		1,818	-
20	-	20	8	20	50	2	1402		1,714	1,630
21	-	25	8	20	45	2	1620		1,712	-
22	-	30	8	20	40	2	1628		1,709	-
23	-	35	8	20	35	2	1704		1,629	-
24	---	20	8	30	40	2	1425		1,548	1,396
25	---	25	8	30	35	2	1618			-
26	---	30	8	30	30	2	1618			
27	---	35	8	30	25	2	1691			
28	---	20	8	40	30	2	-			
29	---	25	8	40	25	2	-			
30	---	30	8	40	20	2	-			
31	---	35	8	40	15	2	-			

Как видно из таблицы, были исследованы условия синтеза углеродсодержащих композитов в широком диапазоне соотношения компонентов с применением двух видов связующих и изучены характеристики синтезированных материалов. Установлены оптимальные содержания алюминия и углерода для получения наиболее прочных

образцов. На рисунках 2.1, 2.2 приведены зависимости прочностных характеристик от содержания алюминиевого порошка и углерода в виде электродного графита.



1 – C=10%, 2 – C=20%, 3 – C=30%, 4 – C=40%

Рисунок 2.1 - Зависимость прочностных характеристик от содержания Al

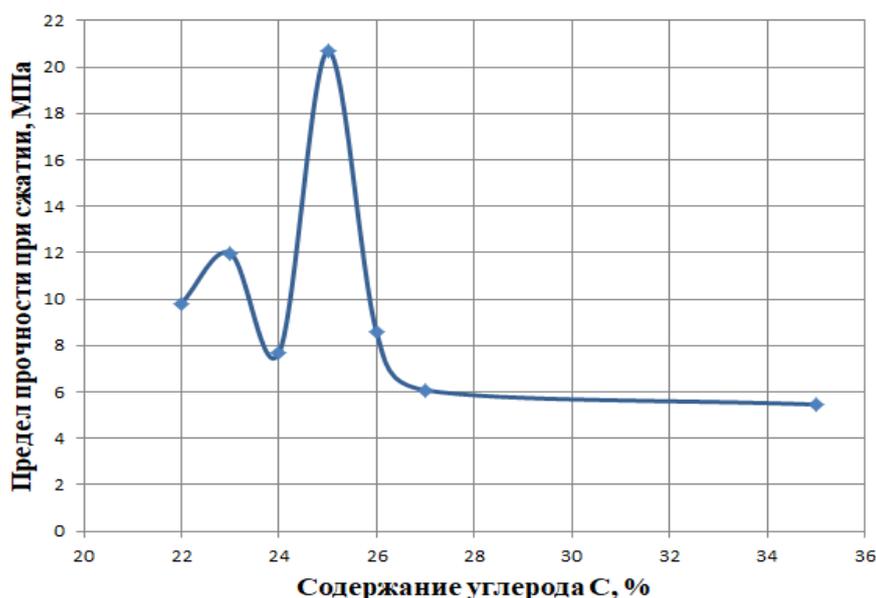


Рисунок 2.2 – Зависимость прочностных характеристик от содержания C

Прочностные свойства образцов определяли при помощи испытательной машины YES 2000 Туре. Прочностные характеристики образцов изменяются в зависимости от содержания углерода и алюминия в составе. Было определено, что образцы, содержащие углерод в пределах 20 –

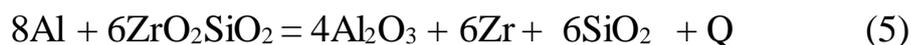
25 % и алюминия 20% по массе показали наиболее лучший результат около 20 МПа. После температурного воздействия (1400 °С) показатели прочности для всех образцов оказались значительно выше. Вероятно, при термообработке происходит дальнейшее межфазовое спекание, которое способствует упрочнению композита (Таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Прочностные характеристики образцов в зависимости от содержания графита

Содержание углерода в смеси, %	Прочность на сжатие после СВС, МПа	Прочность на сжатие после термообработки при температуре 1400 °С, МПа
10	8,1	12,2
20	19,1	23,9
30	7,6	8,9
40	4,8	8,6

Из рисунков 2.1, 2.2 следует, что при содержании графита 25% и алюминиевого порошка 20% наблюдается максимум прочности синтезированного огнеупора.

Рентгенофазовый анализ синтезированных углеродсодержащих образцов (таблица 2.3) показал, что конечный продукт состоит в основном из оксида алюминия и содержит в небольшом количестве полезные фазы силицид, а также карбид циркония, что способствует улучшению прочностных и эрозионностойких характеристик. Выделившееся тепло при окислении алюминиевого порошка цирконом способствует образованию карбида и силицида циркония. Вероятно, оксид циркония, как более сильный окислитель первым вступает в реакцию с алюминием и восстанавливается до металлического циркония, который вступает в реакцию с углеродом с образованием карбида циркония. Образование карбидов кремния в данных условиях, к сожалению, не наблюдалось.



Было установлено, что при использовании в качестве связующего водного раствора сульфата магния во время СВ-синтеза за счет испарения формируется более пористая структура, незначительно уступающая по прочности образцам с кремнезолом. Применение золя кремнезема в качестве связующего вносит в систему новый эффект – гетерокоагуляцию золя. Явление гетерокоагуляции золя обеспечивает образование в системе ультрадисперсного кремнезема с размерами частиц 20 – 30 нм и менее.

Важным следствием гетерокоагуляции золя является то, что за счет блокирования поверхности частиц графита значительно подавляется его способность к окислению кислородом воздуха при высоких температурах. Следует заметить, что более доступным и дешевым связующим по сравнению с золом кремнезема является сульфат магния[24]

Таблица 2.4 – Результаты РФА продуктов синтеза

Индекс образца	Содержание фаз, %									
	ZrSiO ₄	ZrSi ₂	ZrC	ZrO ₂	ZrO	SiO ₂	Si	Al ₂ O ₃	Al _{3,21} SiO _{0,47}	C
1	6,3	22,6	1,2	7,2	-	7,4	6,7	48,5	-	-
2	-	21,4	1,0	6,1	10,4	5,6	4,9	50,5	-	-
3	-	20,0	1,2	4,9	-	17,5	3,2	53,2	-	-
4	15,7	15,8	1,9	7,6	-	10,5	9,3	39,2	-	-
5	4,3	22,0	-	6,9	6,9	-	3,1	54,6	-	2,2
6	1,9	15,0	-	7,5	9,7	-	3,6	58,8	-	3,6
7	70,5	11,9	0,8	7,2	-	-	9,0	48,6	11,7	3,2
8	15,6	15,8	1,8	7,6	-	-	9,1	47,3	-	2,8
9	3,2	17,4	1,8	2,7	-	-	11,6	52,8	7,2	3,3
10	38,1	3,5	-	-	-	-	10,7	22,1	16,5	9,1
11	17,4	4,0	1,5	-	-	-	16,3	30,6	26,0	4,0
12	25,1	4,0	0,9	2,5	-	-	13,5	25,8	21,7	6,5
13	-	18,8	7,6	3,4	-	9,4	-	60,7	-	-
14	-	22,0	3,8	3,3	-	11,1	-	54,6	-	-

На рисунке 2.3 представлены микрофотографии синтезированного образца при различном увеличении отчетливо видны кубические кристаллы оксида алюминия и циркона. По краям зерен и между ними, а также на их поверхности наблюдается графит и продукты взаимодействия (карбиды, силициды). Материал обладает значительной пористостью за счет изменения плотности фаз в процессе синтеза [25].

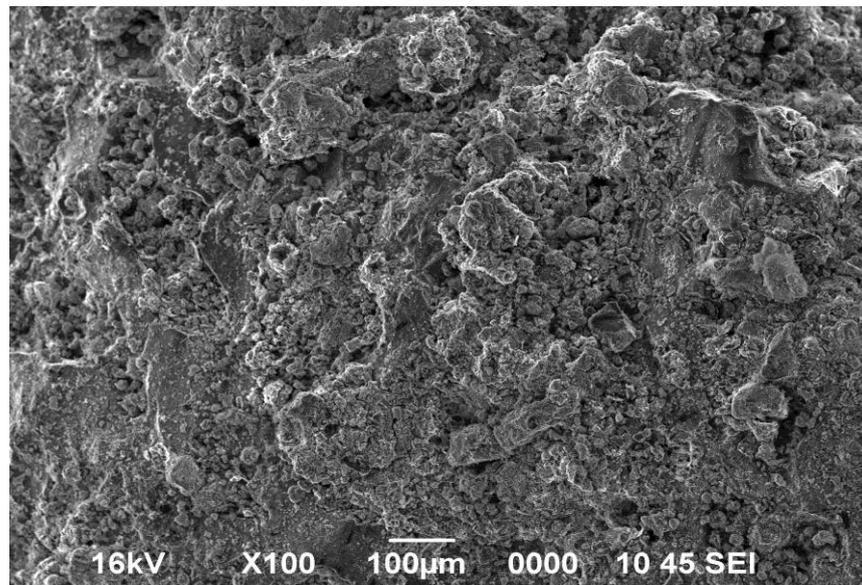
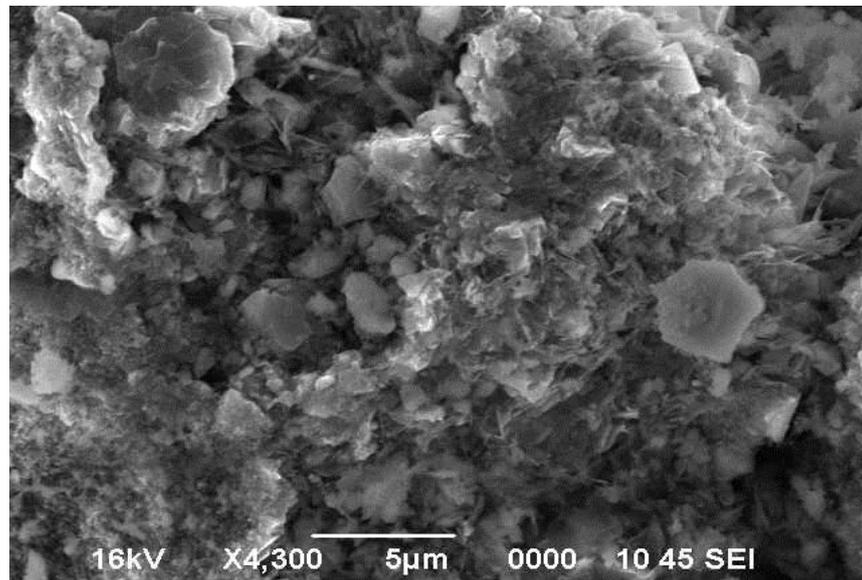


Рисунок 2.3 – Микрофотографии образца при различном увеличении с золом кремнезема в качестве связующего

Thin Film Standardless Standard Quantitative Analysis

Fitting Coefficient : 0.9774

Element	(keV)	mass%	Counts	Error%	At%	Compound	mass%	Cation	K
O K (Ref.)	0.525	52.47	3614.30	0.23	84.93				1.0000
C	6.398	8.75	164.01	13.57	4.06				3.6766
Zr L*	2.042	38.78	743.59	3.01	11.01				3.5920
Total		100.00			100.00				

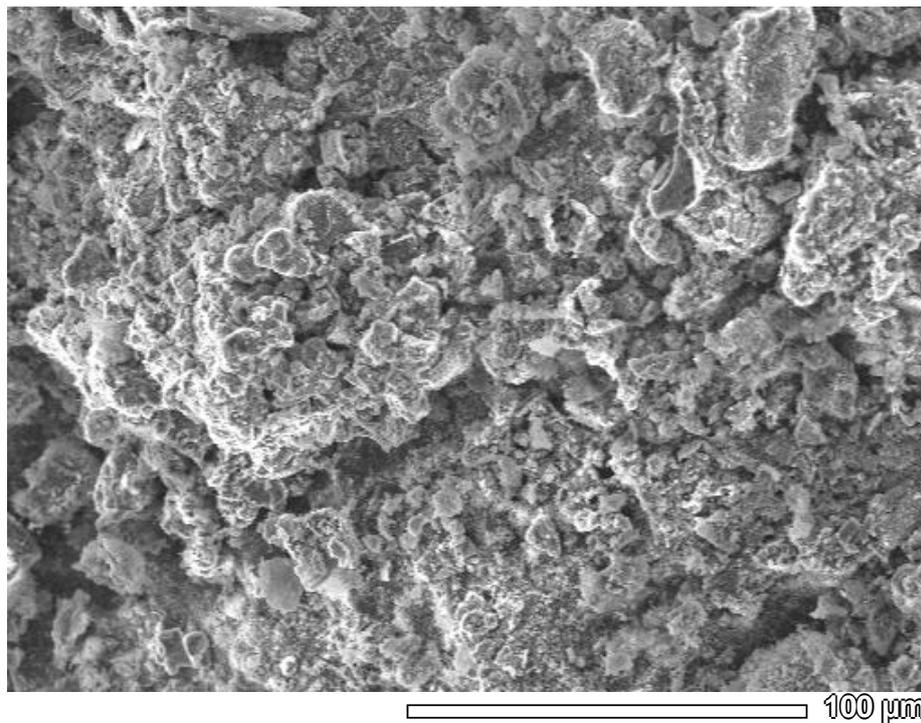
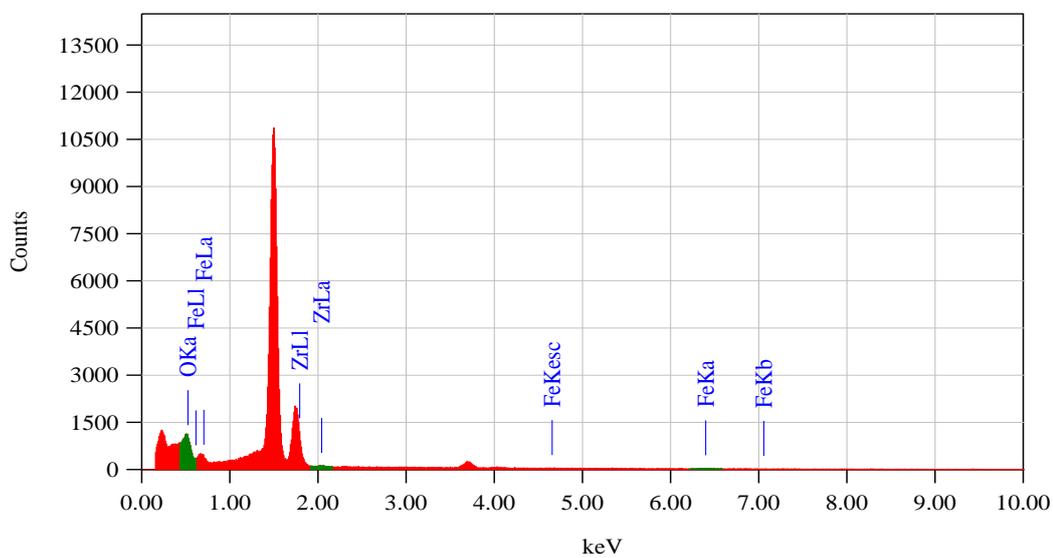


Рисунок 2.4 – Элементный состав образца с золом кремнезема в качестве связующего

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были подобраны оптимальные соотношения и условия СВ-синтеза углеродсодержащих композитов на основе цирконового концентрата с использованием в качестве связующего золь кремнезема и водный раствор сульфата магния. Определен состав продуктов синтеза и его свойства в зависимости от соотношения компонентов и природы связующего.

Установлено, что наиболее привлекательным связующим для синтеза углеродсодержащих композитов является золь кремнезема, который способствует иницированию СВС при относительно невысоких температурах нагрева систем до 850–900 °С за счет образующихся наноразмерных частиц ультрадисперсного оксида кремния.

Перечень сокращений

СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез

КМ – композиционный материал

РФА – рентгено-фазовый анализ

ZrO₂ – диоксид циркония

SiO₂ – диоксид кремния

ZrSiO₄ – силикат циркония

Al₂O₃ – окись алюминия

CaF₂ – фторид кальция

TiO₂ – диоксид титана

Fe₂O₃ – оксид железа

CaO – оксид кальция

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ahmed Kamal Babeker Hassan, S.O.M.A., Mohi Eldeen Ismael Adam, Design of Ceramic Turbine Engine. 2013.
- 2 Callister, W.D. and D.G. Rethwisch, Materials science and engineering. Vol. 5. 2011: John Wiley & Sons NY.
- 3 Park, D.Y., et al., Development of non-eroding rocket nozzle throat for ultra-high temperature environment. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014. 42: p. 205-214.
- 4 Mebrahitom Asmelash G, Mamat O. Processing and characterisation of $Al_2O_3SiO_2ZrO_2$ composite material. International Journal of Microstructure and Materials Properties 2012, 7: 64–76.
- 5 Rendtorff N.M., Garrido L.B., Aglietti E.F. Thermal shock resistance and fatigue of zircon–mullite composite materials. Ceram Int 2011, 37: 1427–1434
- 6 Кащеев, И.Д. Оксидноуглеродистые огнеупоры / И.Д. Кащеев. – М.:Интернет-инжиниринг, 2000. – 265 с.
- 7 Tianbin Zhu, Yawei Li, Shaobai Sang, et al. Mechanical behavior and thermal shock resistance of MgO-C refractories: Influence of graphite content. Ceramics International. 2017, Vol.43, No.9, p.7177.
- 8 Rendtorff N.M., Garrido L.B., Aglietti E.F. Thermal shock resistance and fatigue of zircon–mullite composite materials. Ceram Int 2011, 37: 1427–1434
- 9 Суворов, С.А. Устойчивость оксидных и карбонированных огнеупоров к воздействию расплавов ШОС / С.А. Суворов, В.В. Козлов, Е.А. Вихров // Новые огнеупоры. – 2013. – №3. – С.89-90.
- 10 Яговцев, А.В. Исследование влияния состава цирконистографитового материала на его свойства / А.В. Яговцев, Н.В. Обабков, И.Д. Кащеев // Новые огнеупоры. – 2013. – №10 – С.17-20.
- 11 Яговцев, А.В. Исследование шлакоустойчивости цирконистографитовых огнеупорных материалов / А.В. Яговцев, В.А. Перепелицын, Н.В. Обабков [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. – №6.
- 12 L. Hongxia, Y. Bin, Y. Jinshong, and L. Guoqi, “Improvement on Corrosion Resistance of Zirconia-Graphite Material for Powder Line of SEN”, UNITECR 2003, Osaka, Japan, 2003, C.588-591.
- 13 Очагова, И.Г. Совершенствование глиноземографитовых погружных стаканов для УНРС в Японии / И.Г. Очагова // Новости черной металлургии за рубежом. – 1995. – №4. – С.150-159.
- 14 Очагова, И.Г. Механизмы коррозии оксидцирконийуглеродистых огнеупорных материалов шлаком в присутствии стали / И.Г. Очагова // Новости черной металлургии за рубежом. – 2010. – №1. – С.90-93.

15 Сакулина И.В.Иванова И.В., Страхов В.И. О взаимодействии кубического ZrO_2 с оксидами магния, алюминия, кремния П Новые огнеупоры. - 2005. - № 9. -С. 40-44.

16 Yamaguchi, A. The Effect and Behavior of Additives for Carbon-Containing Refractories / A. Yamaguchi // Taikabutsu Overseas. – 2010. – №4. – С.282

17 Пат. 2 151 124. Российская Федерация, УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЙ ОГНЕУПОР / Можжерин В.А. Сакулин В.Я., Мигаль В.П., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Аксельрод Л.М., Штерн Е.А., заявл. 98118178/03, 1998.10.02, опубл. 2000.06.20

18 Пат. 2 394 004. Российская Федерация, ШИХТА НА ОСНОВЕ ЦИРКОНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛОТНОЙ ОГНЕУПОРНОЙ КЕРАМИКИ Анциферов В.Н. (RU), Кульметьева В. Б. (RU), Порозова С. Е. (RU), Красный Б. Л. (RU), Красный А. Б. (RU), Тарасовский В, П. (RU), заявл.2009118565/03, 2009.05.18, опубл. 2010.07.10

19 К вопросу об испарении циркониевой керамики/ Д.С. Рутман, И.Л. Щетникова, Е.И. Келарева и др. //Огнеупоры. 1968, № 1.- С. 49-52.

20 Полубояринов Д.Н., Лукин Е.С. Высокоогнеупорные материалы: Под ред. Полубояринова Д.И., Рутмана Д.С. М.: Металлургия. - 1966. - С. 5-20.

21 Морозов А.П., Самарова Г.С., Школьников Г.Н. Эффективность использования циркониевой продукции. М.: ЦНИИ цветметинформация. - 1980.-28 с.

22 Whitley E.D. Phase transformations in zirconia//J. Amer. Ceram. Soc. 1962. - V. 45, № 12.-P. 612-613.

23 Suzuki H. Yos hi da H.H. Kimura S. Influence of preparation on stability of zirconia//Bull. Tokyo inst. Technol. 1971, № 102. P. 69 - 77.8.

24 Акишев А.Х, Фоменко С.М, Төлөндүлү С, Қашқынбай Д.Т, Рахым Н.Т Внутроструктурное температурное напряжение – основной фактор разрушения огнеупоров металлургических печей Горение и плазмохимия 17 (2019) 33-39.

25 Tolendiuly S., Fomenko S. M., Akishev A., Rakhym N., and Kashkynbai D. Obtaining carbon-containing composites based on ilmenite and chrome concentrate by SHS / XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 16-20 September 2019, Moscow, Russia. P. 565-567.

ПРИЛОЖЕНИЯ А. Оттиски опубликованных статей

ГОРЕНИЕ И ПЛАЗМОХИМИЯ

ТОМ 17

№ 1

2019

СОДЕРЖАНИЕ

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОГЕНЕРИРУЮЩЕГО ПИРОТЕХНИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ УГЛЕВОДОРОДОВ А.Т. Әбіш, Д.А. Байсейтов, Ш.Е. Габдрашова, Б.У. Рахимова, М.И. Тулепов.....	3
CARBON BASED NANOCOMPOSITE MATERIAL FOR CO ₂ CAPTURE TECHNOLOGY A. Zhumagaliyeva, V. Gargiulo, F. Raganati, Z. Mansurov, Ye. Doszhanov, M. Alfà.....	9
PLASMA IGNITION OF DUST-COAL FLAME V.E. Messerle, A.B. Ustimenko, K.A. Umbetkaliev.....	14
ТРЕХФАЗНЫЙ УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕАКТОР ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В.Г. Лукьященко, В.Е. Мессерле, А.Б. Устименко, С.Х. Акназаров, К.А. Умбеткалиев.....	23
ВНУТРИСТРУКТУРНОЕ ТЕМПЕРАТУРНОЕ НАПРЯЖЕНИЕ – ОСНОВНОЙ ФАКТОР РАЗРУШЕНИЯ ОГНЕУПОРОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПЕЧЕЙ А.Х. Акишев, С.М. Фоменко, С. Телендіұлы, Д.Т. Қашқынбай, Н.Т. Рахым.....	33
CONVERSION OF BIOETHANOL OVER OXIDE CATALYSTS G.Y. Yergaziyeva, S. Tayrabekova, M. Mambetova, S.Ozganbayeva, S.Smagulova.....	40
ОКИСЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ И МОДИФИКАТОРОВ Е.К. Онгарбаев, А.Б. Жамболова, Е. Тилеуберди, Е.И. Иманбаев, Е.А. Акказин, З.А. Мансуров.....	47
CATALYSTS FOR HYDROCARBON HYDROGENATION PROCESSES A.N. Aitugan, S.K. Tanirbergenova, Ye. Tileuberdi, Ye.K. Ongarbayev, Z.A. Mansurov.....	57
PREPARATION OF SILVER NANOPARTICLES WITH CONTROLLED SIZE OF PARTICLES K. Askaruly, S. Azat, A.R.Kerimkulova.....	65
СИНТЕЗ TiO ₂ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНОДИРОВАНИЯ А.Н. Темиргалиева, М.А. Елеуов, Н.А. Мамытбеков, Б.Т.Лесбаев.....	73

Внутриструктурное температурное напряжение – основной фактор разрушения огнеупоров металлургических печей

А.Х. Акишев¹, С.М. Фоменко¹, С. Төлөндүлү^{1,2}, Д.Т. Қашқырбай^{1,2}, Н.Т. Рахым²

¹ Институт проблем горения, ул. Вавилова батыра, 172, Алматы, Казахстан

² Saibayev University, ул. Сапатаева, 22а, Алматы, Казахстан

Дата поступления:

4 Марта 2019

Принято на печать:

28 Марта 2019

Доступно онлайн:

6 Мая 2019

УДК 669.04.666.76

АННОТАЦИЯ

Работа посвящена изучению возникающих температурных напряжений при градиенте температур при воздействии тепловых потоков на огнеупорные материалы. На разработанной экспериментальной установке исследованы микро- и макроуровневые структурные процессы, происходящие в материале. В работе исследовано воздействие тепловых импульсных потоков в периклазовых огнеупорах на возникновение векторных напряжений в прибрежных слоях от рабочей поверхности и внутренних структурных элементах. Макро- и микроструктурные исследования показали, что интенсивные тепловые потоки и возникающие температурные напряжения способствует образованию структурных дефектов и разрыву межкристаллических связей. Температурные напряжения и переменные нагрузки, возникающие во время этого процесса, образуют сложные элементы структуры в материале в виде разноразмерных блоков, разделенных порами.

Приведены результаты электронно-микроскопических исследований структурных и фазовых изменений при воздействии тепловых импульсных потоков. Показано послойное изменение внутренней структуры и фазового состава при температурах от 500 до 1500 °С и скорости нагрева в интервале от 5 до 45 °С/мин. Изменение фазового состава в межкристаллических и межзерновых контактах материала накладывается на термонапряжения, возникающие при знакопеременных нагрузках, которое может снижать напряжения или их увеличивать в зависимости от температуры. Установлено, что изменение температурных напряжений зависит от фазовых изменений при тепловом воздействии на огнеупор.

Ключевые слова: Удельный тепловой поток, периклазовый огнеупор, термическое напряжение, структура огнеупора.

Введение

Стойкость огнеупорных материалов к знакопеременным тепловым нагрузкам является наиболее важной проблемой при футеровке современных металлургических печей. В результате изменения температурного режима на изделиях провоцируется образование трещин, которые приводят к быстрому износу и разрушению материала [1].

Разрушение структуры огнеупорного изделия происходит в результате возникающих напряжений в межкристаллических и межзерновых связующих компонентах материала. Основными факторами являются: быстрый нагрев и охлаждение футеровки, а также проникновение шлака и расплава металла внутрь огнеупора. Одной из актуальных и нерешенных проблем является неравномерное распределение теплового потока по гипотетическим слоям [2,

3], и установление достоверности температурных напряжений, возникающих в комплексных элементах структуры в виде связанных спеченных блоков с коллоидными микропорами. Известной особенностью структуры огнеупорных материалов является разнородность по гранулометрическому составу контактирующих кристаллических материалов с включенными или граничными с порами различной канальной направленности и размерами, а также их фазовым составом [4, 5]. Минеральный состав контактирующих частиц кристаллов, образованных в результате высокотемпературного обжига и диффузионных процессов, формируют на микроуровне в огнеупорном материале подвижные фазы, которые при температурном воздействии становятся более активными.

Материал, контактирующий с тепловым потоком, расширяется, вследствие этого возникают

*Совместительный автор

E-mail: sanat_tolenduly@mail.ru (С. Төлөндүлү).

реактивные силы сжатия [6, 7]. При равномерном нагреве эти реактивные силы незначительны и компенсируются самой структурой огнеупора, а на границе раздела нагретого и холодного слоев возросшие напряжения становятся недостаточными противостоять силам теплового воздействия на материал. На микроуровне это явление характеризуется появлением микротрещин на границах связей кристаллов, которые являются начальными релаксаторами напряжений материала. По мере продвижения фронта теплового потока и повышения температуры микротрещины могут заживать диффузионными процессами, а с появлением новой жидкой фазы перенос вещества ускоряется [8].

С понижением температуры жидкофазные минералы кристаллизуются, чаще всего с уменьшением объема и образованием новой структуры. Излучение воздействия тепловых потоков на огнеупорные материалы и возникающих температурных напряжений при градиенте температур проводили на микро-, макроструктурном уровне.

Результаты и обсуждение

Постановку экспериментов проводили путем измерений и регистрации температур при помощи приборов измерения температур UNI-TUT 320D на концах выводов термодпар, установленных в заданных точках от поверхности торца кирпича размером 65x115 мм.

Схема размещения термодпар в контрольных точках представлена на рисунке 1.

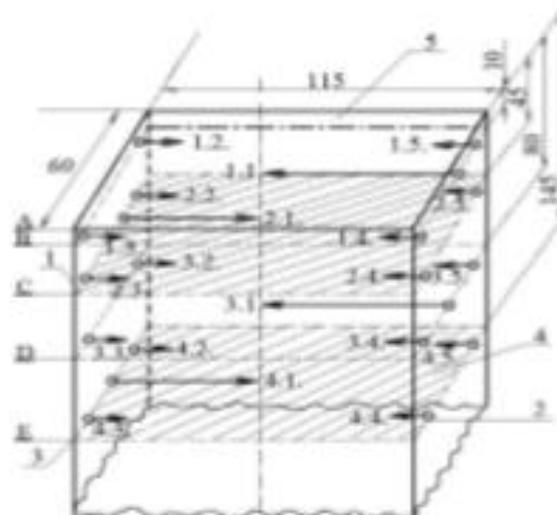
Исследование теплофизических процессов в огнеупоре осуществлялось при шокном нагреве нагреве торца кирпича в предварительно разогретой печи (а) и медленном нагреве (б) издалека вместе с печью.

Последное измерение температуры по длине кирпича позволило установить величину удаленных тепловых потоков (1) и температурных напряжений (2) на глубинах: 10, 45, 80 и 145 мм (рисунок 1).

Величина этих показателей (1 и 2) обусловлены возникновением полей градиентов температур и изменении свойств элементов структуры при термическом расширении, температуро- и теплопроводности минералов и модуля упругости издалека. Модуль упругости периклазовых издалека определили динамическим методом с использованием генератора ультразвуковых колебаний, а коэффициент Пуассона – стандартным методом на кубиках с размерами ребра 60 мм.

При расчете использовали данные изменения теплопроводности периклазовых издалека от фракционного, химического состава (таблица 1,2) и температуры.

Графические кривые изменений в координатах



1 – торец кирпича; 2 – отверстие для установки термодпар; 3 – глубина установки термодпар в кирпиче; 4 – выделенные исследуемые слои кирпича; 5 – торец кирпича. Обозначение точек: 1.1 + 1.5 – точки установки термодпар в исследуемом слое на глубине – 10 мм; 2.1 + 2.5 – 45 мм; 3.1 + 3.5 – 80 мм; 4.1 + 4.5 – 145 мм; А, В, С, D, Е – исследуемые слои издалека

Рис. 3. Схема установки термодпар в огнеупорном периклазовом кирпиче

температура – время удаленных тепловых потоков и температурных напряжений показано на рисунке 2 (а,б). Из рисунка 2а очевидно, что с повышением температуры от 500 до 1050° температурные напряжения уменьшаются синхронно снижению удаленного теплового потока.

Показатели рассчитанных величин показывают, что термические напряжения по времени выдержки снижаются в 3,5 – 5,7 раза, а удаленные тепловые потоки в 3,37 раза, которые обусловлены рассеиванием теплового потока в макроструктурном микропространстве издалека. Исследование слоя АЕ до глубины 145 мм (рисунок 2б) показало, что с увеличением температуры термонапряжения увеличиваются в 2,5 – 4 раза, а в некоторых структурных позициях до 7 – 9 раз, тогда как удаленный тепловой поток в этой зоне, напротив, снижается в 3 – 5 раз.

Это показывает, что термонапряжения концентрируются в глубинных слоях огнеупора, которое связано с понижением температур в этих зонах и, соответственно, с изменением теплофизических свойств материала.

Установлено [2], что с увеличением размера зерна во фракционном составе шихты повышается теплопроводность огнеупоров и изменяются параметры линейного расширения и взаимодействия макроструктурного и фазового состава материала

Таблица 1

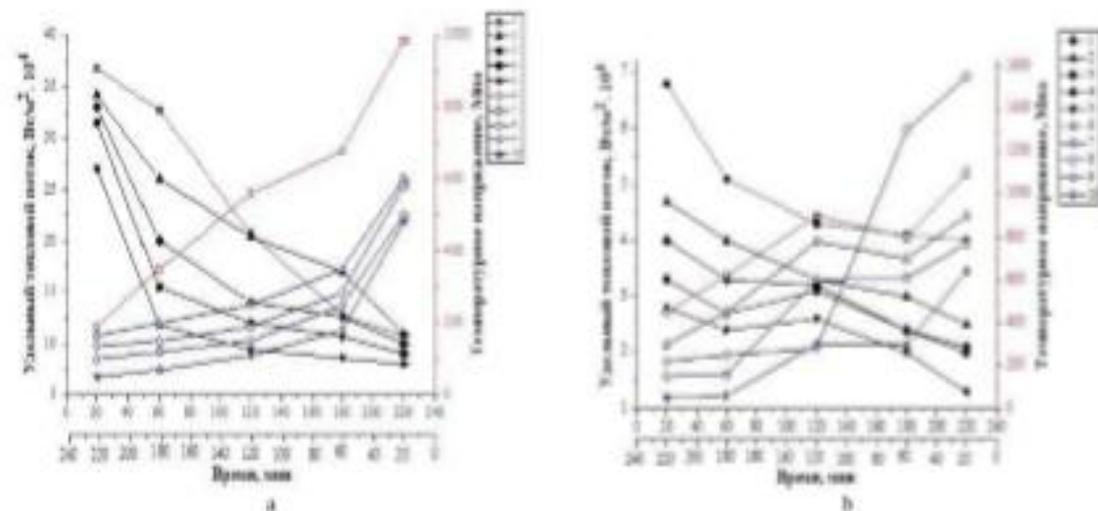
Исследуемые периклазовые изделия

Индекс массы	Наименование периклазовых огнеупоров	Размер зерен, (мкм), состав, %						
		7-5	5-3	3-2	3-0,5	1-0,5	1-0,063	<0,063
M-1	Малкозернистый	-	-	-	-	80	-	20
M-2	Среднезернистый	-	-	60	-	-	-	40
M-3	Крупнозернистый (1)	-	60	-	20	-	-	20
M-4	Крупнозернистый (2)	40	20	-	20	-	-	20
M-5	Промышленный П-91	-	-	-	-	-	100	-

Таблица 2

Химический состав исследуемых периклазовых изделий

Индекс массы	Содержание, %				
	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
M-1, M-2, M-3, M-4	98,5	0,1	0,1	1,07	0,58
M-5	94,5	2,09	1,49	1,64	-



а – в слое АВ до глубины 10 мм, б – в слое АЕ до глубины 145 мм

Рис. 2. Изменение удельных тепловых потоков (кривые 1 - 5) и температурных напряжений (кривые 6 - 10) в зернистых периклазовых огнеупорах в координатах температура - время

ла.

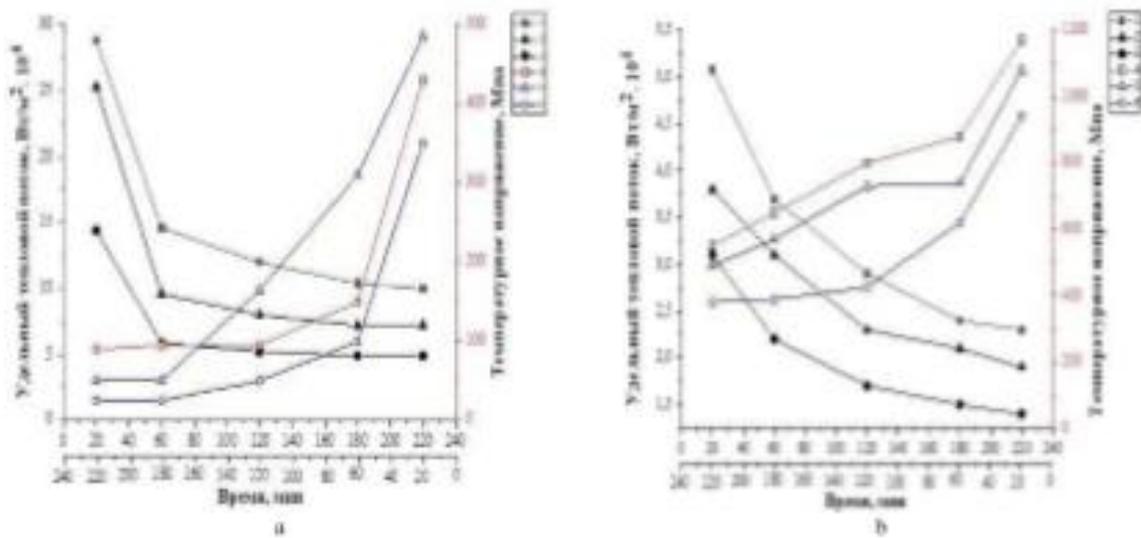
На рисунке 3 (а, б) показано, что температурные напряжения снижаются в приобъемном слое (АВ) на 30 %, а в удалении от поверхности (АЕ) на 22 %. В структуре огнеупора на уровне слоя АЕ температурные напряжения в начальной стадии увеличиваются в 6,7 – 8 раза, а по истечении времени этот показатель снижается в 2,7 – 2,9 раза.

Отсутствие синхронности между показателями удаленного теплового потока и температурными напряжениями огнеупора хорошо согласуется

с непостоянством температур и изменяющимися значениями коэффициентов теплопроводности и термического расширения материала от его гранулометрического и химического состава.

Результаты электронно-микроскопических исследований структурных изменений при воздействии тепловых импульсных потоков показали последное изменение внутренней структуры с появлением микротрещин, связанных с температурными напряжениями и преобразованными фазами.

В частности, приобъемный слой, подвергнутый



а – в слое АВ до глубины 10 мм, б – в слое АЕ до глубины 145 мм

Рис. 3. Изменение удельных тепловых потоков (кривые 1, 2, 3) и температурных напряжений (кривые 4, 5, 6) перекисных огнеупоров различного фракционного состава масс (таблица 1) в координатах температура – время. Обозначения: 1, 4 - М-2; 2, 5 - М-3; 3, 6 - М-4

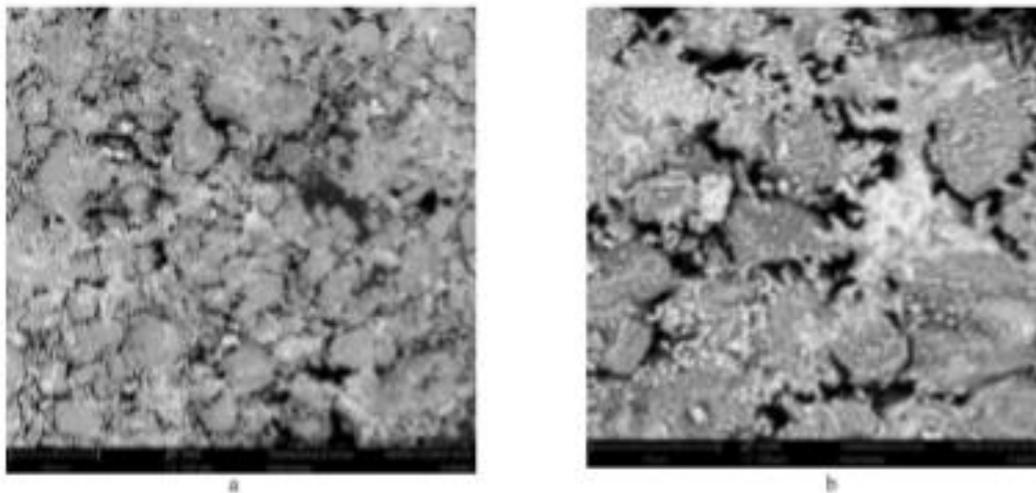


Рис. 4. Изменение удельных тепловых потоков (кривые 1 - 5) и температурных напряжений (кривые 6 - 10) в зернах перекисных огнеупоров в координатах температура - время

быстрому нагреву и медленному охлаждению (рисунок 4), имеет дисперсное выделение фаз оксида магния и примесей в свободном состоянии и в виде аморфных соединений CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 , FeO , которые в большей части концентрируются в полях микротрещинах и их разветвлениях.

Рассматривая структуру лицевой стороны поверхности огнеупора на рисунке 5 можно заметить, что она испещрена канальными порами, которые

образуют свободную сеть слабосвязанных фрагментированных структурных элементов. В удалении от поверхности в слое АЕ количество микротрещин снижается и процесса активного фазообразования не наблюдается.

Рентгенографической, фазовой анализе и микроструктурными исследованиями илосма кирпича, не подвергнутого термообработке (рисунок 6) показали, что зерна периклаза (область 1) содержат

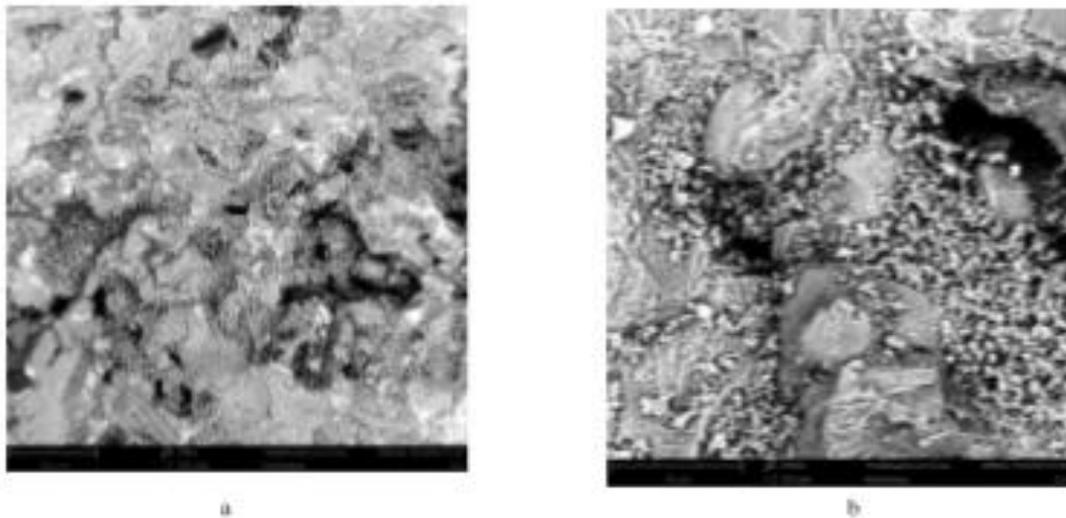


Рис. 5. Микроструктура лицевой поверхности периклазового огнеупора после термического импульсного воздействия. Увеличение: а) $\times 500$, б) $\times 2500$. Темное поле – поры

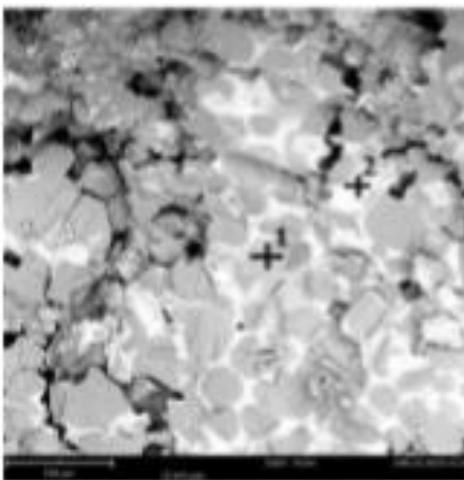


Рис. 6. Макроструктура шлама периклазового огнеупора, не подвергнутого термообработке. Увеличение: $\times 500$. Исследование минерального фазового состава в точке: 1 – периклазовая область, 2 – силикатные включения

MgO 96,35 %, растворенный в нем магнетиоферрит ($MgFe_2O_4$) 2,3 – % и небольшое количество силикатов в виде монтichelлита 1,35 %.

Область (2) представлена в виде силикатных включений, в которой обнаружены легкоплавкие минералы: монтichelлит ($CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$), гидратная форма алумосиликата ($Al_2Si_2O_7(OH)_2$), слэды свободного кварца и кристобалита.

Общий фазовый состав периклазового огнеупора составил, вес. %: MgO – 94,6, монтichelлит – 3,9, гидратная фаза – 0,4–0,8 %, магнетиоферрит – 1,8 %.

Заключение

Получены температурные характеристики нагрева огнеупоров, по которым рассчитаны удаленные тепловые потоки и температурные напряжения на поверхности и во внутренних слоях огнеупора на глубину – 10, 45, 80, 145 мм.

Установлены особенности изменений температурных напряжений в зависимости от фракционного состава и размера зерен шикты. Показано, что с повышением температуры температурные напряжения уменьшаются синхронно снижению удаленного теплового потока. С увеличением размера зерна в шикте снижение температурных напряжений снижается на 30 %.

При изучении тепловых процессов на значительном расстоянии от поверхности нагрева огнеупора наблюдается нарушение синхронности, которое показало, что с понижением удаленного теплового потока в этих слоях температурные напряжения возрастают.

Изменение фазового состава в межкристаллических и межзерновых контактах материала накладывается на термонапряжения, возникающие при знакопеременных нагрузках, которые могут снижать напряжения или их увеличивать в зависимости от температур, являющейся основным фактором появления новых соединений или твердых растворов, которые формируют межфазовые напряжения состоящих и как следствие изменяют прочность огнеупора. Умеренные термонапряжения и высокие температуры способствуют упрочнению материала в результате залечивания микродефектов. В процессе спекания образовались в результате диффузии химические соединения и твердые растворы

формирую межфазные напряжения с заданными физико-химическими свойствами. Настоящая работа выполнена при поддержке Комитета Науки МОН РК в рамках грантового финансирования научных исследований (проекта ИРН АР05134808).

Литература

- [1]. Кашев И.Д. Химическая технология огнеупоров. – М.: Интермет инжиниринг. – 252 с. (2007).
- [2]. Стрелов К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. – М.: Металлургия, – 606 с. (1996).
- [3]. Григорьев С.Н., Кузин В.В., Буртон Д., Батыко Н.Д. Влияние тепловых нагрузок на напряженно-деформированное состояние режущих пластин из керамики на основе оксида алюминия. // Вестник машиностроения. – С.68-71(2012).
- [4]. Sayel M.F., Ghazi S.A, Safiman, Q.A. Improvement of the Refractoriness under Load of Fire-Clay Refractory Bricks // *Adv. Theor. Appl. Mech.* – V, 5(4), -P.161-172(2012).
- [5]. Григорьев С.Н. Влияние свойств керамики на напряженно-деформированное состояние режущей пластины в условиях установившейся теплопроводности. // Вестник машиностроения. - №4. - С.76-80 (2012).
- [6]. Obokode O.S, Aiyedun P.O., Raheem D.M, Owoyoye F.T, Ayanwun B.U. Production and Characterization of Clay –Cow Dung Insulating Fire –bricks// *Global Advanced Research Journal of Engineering, Technology and Innovation.* – V.1 (7), - P.162-167 (2012).
- [7]. Перепечица В.А., Остриков Л.В., Острикова И.В. Генезис трещин в огнеупорах // *Новые огнеупоры.* - № 3. - С.17-18 (2015).
- [8]. Olatunwala J.O., Chikwendira P. Performance Evaluation of Refractory Bricks produced from locally sourced Clay Materials // *J. Appl. Sci. Environ. Manage.* - V.18, №2, - P.151-157 (2014).

Ішкі құрылымдық температуралық кернеу – металлургиялық пештердің отқа төзімділігінің бұзылуының негізгі факторы

А.Х. Ақиев¹, С.М. Фоменко¹, С. Толандыров^{1,2}, Д.Т. Қашқымбай^{1,2}, Н.Т. Рахым^{1,2}

¹Жану проблемалар институты, ул. Бөгенбай батыр көшесі, 172, Алматы, Қазақстан

²Satbayev University, Setebayev kosh., 22a, Almaty, K., Қазақстан

АНДАТПА

Жұмыс отқа төзімді материалдарда температура градиенті мен жылу агымы әсерінен пайда болатын

температуралық кернеулерді зерттеуге арналған. Материалда болып жатқан микро- және макродеңгейлік құрылымдық процестер өсірілген темір-балік қондырғыда зерттелді. Жұмыс бетінен және ішкі құрылымдық элементтермен шеткі қабатында векторлық кернеулердің пайда болуына периклазды отқа төзімді жылу импульстік агындардың әсері зерттелген. Макро- және микроқұрылымдық зерттеулер қарқынды жылу агындары мен пайда болатын температуралық кернеулер, құрылымдық ақаулардың пайда болуы мен кристаллдардың байланыстардың үзілуіне ақпарат ететінін көрсетті. Осы процесс кезінде пайда болатын температуралық кернеулер мен ауыспалы жүктемелер материалдағы ертүрлі өлшемдік блоктар түріндегі құрылымның күрделі элементтеріне қарайды.

Жылулық импульстік агындар кезіндегі құрылымдық және фазалық өзгерістердің электронды-микроскопиялық зерттеулер нәтижелері көрсетілген. 500-ден 1500 °C-ге дейінгі және қызығу жолдарының 5-тен 45 °C/с аралығындағы ішкі құрылымдық және фазалық құрылымдық қабатының өзгерісі көрсетілген. Материалдың кристаллдарлық және дендралық байланысындағы фазалық құрылымның өзгерісі, ауыспалы таңбаға не жүктемелер кезінде тұмандайтын терімділік кернеуге қосылады, бұл өз кезегінде температураға байланысты кернеуді төмендетеді немесе оны арттырады. Температуралық кернеулердің өзгеруі отқа төзімді материалға жылулық әсер ету кезіндегі фазалық өзгерістерге байланысты өкелі анықталды.

Түйінді сөздер: Мәніштікті жылу агымы, периклазды отқа төзімді материал, терімділік кернеу, отқа төзімді материалдың құрылымы.

Internal structural thermal stress is the main factor in the destruction of refractory for metallurgical furnaces

A.Kh. Akishev¹, S.M. Fomenko¹, S. Tolandiyev^{1,2}, D.T. Kaskymbayev^{1,2}, N.T. Rakhym^{1,2}

¹Combustion Problems Institute, 172 Bogenbai Street, Almaty, Kazakhstan

²Satbayev University, 22a Satpayev Street, Almaty, Kazakhstan

ABSTRACT

The work is devoted to the study of emerging temperature stresses at a temperature gradient under the influence of heat fluxes on refractory materials. The micro- and macro-level structural processes occurring in the material are investigated on the developed experimental setup. The paper studies are the effect of thermal impulse flows in periclase refractories on the occurrence of vector stresses in the coastal layers from

A graphic element for the SHS 2019 logo, consisting of a vertical stack of horizontal bars in shades of orange and yellow, topped with a crown-like shape.

SHS 2019

XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis

September, 16-20, 2019

Moscow, Russia



Contents

SH-SYNTHESIS OF POWDERS BASED ON TRANSITION METAL BORIDES R. G. Abdulkarimova, A. J. Seidualiyeva, K. Kamunur	1
RAPID-HEATING-TYPE COMBUSTION SYNTHESIS OF METALLIC IRON: EFFECTS OF TEMPERATURE AND ATMOSPHERE K. Abe, A. Kurniawan, M. Sanada, T. Nomura, T. Akiyama	4
SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF Fe_2VAl -BASED THERMOELECTRIC MATERIALS K. Abe, N. Okinaka, T. Akiyama	7
REACTIVE FLASH SPARK PLASMA SINTERING OF ALUMINA REINFORCED BY SILICON CARBIDE NANOCOMPOSITES: PHYSICO-CHEMICAL STUDY M. Abedi, D. O. Moskovskikh, A. S. Mukasyan	10
STRUCTURE AND PHASE FORMATION IN ALUMINUM OXYNITRIDE DURING SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS T. G. Akopdzhanyan, A. A. Kondakov, N. A. Kochetov, S. I. Rupasov, A. P. Kozlova, A. V. Bondarev	12
ISMAN: NEW RESULTS AND ACHIEVEMENTS M. I. Alymov, O. K. Kamynina	13
KINETIC MEASUREMENTS FOR SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS PROCESSES N. Amirkhanyan, S. L. Kharatyan, K. V. Manukyan	15
APPLICATION OF SHS FOR FABRICATION OF ALUMINUM-MATRIX NANOCOMPOSITES (REVIEW) A. P. Amosov, E. I. Latukhin, A. R. Luts, Yu. V. Titova, A. A. Kuzina, D. A. Maidan	17
FORMATION OF $Mo/Nb/Si/B$ CAST COMPOSITE BY SHS IN CONDITIONS OF ARTIFICIAL GRAVITY D. E. Andreev, Yu. S. Vdovin, V. I. Yukhvid	22
GRAVITY-ASSISTED METALLOTHERMIC SHS OF COMPOSITES BASED ON $Mo-Ti-Cr-Ni$ D. E. Andreev, K. V. Zakharov, D. M. Ikornikov, V. I. Yukhvid, N. Yu. Khomenko	25
ADAPTIVE COATINGS FOR HIGH TEMPERATURE APPLICATIONS S. M. Aouadi	27
THE KEY ROLE OF STRUCTURAL AND PHASE COMPOSITION FOR FORMATION GRADED MATERIALS BY SHS-COMPACTION TECHNOLOGY Z. Aslamazashvili, G. Oniashvili, G. Zakharov, G. Tavadze, M. Chikhradze	30
PRODUCTION OF ULTRAFINE-GRAINED POWDER COMPOSITES IN BN , B_4C , AND $B_2C_3N_2$ SYSTEMS BY SHS METHOD Z. Aslamazashvili, G. Zakharov, G. Mikaberidze, M. Chikhradze, G. Tavadze, G. Oniashvili	33
HEAT-RESISTANT COATINGS FORMED FROM SHS POWDER OF THE $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ SYSTEM FOR CARBON COMPOSITES A. N. Astapov, E. A. Levashov, I. P. Lifanov, Yu. S. Pogozhev, A. Yu. Potanin, M. V. Prokofiev	36
HARDMETALS WITH HIERARCHICAL AND EXTRA HOMOGENEOUS STRUCTURE FOR A NEW GENERATION MINING TOOLS E. N. Avdeenko, A. A. Zaitsev, I. Konyashin, E. A. Levashov, D. A. Sidorenko	40
EXPERIMENTAL STUDY OF THE EFFECT OF ATTACKING METAL PARTICLES ON MAGNESIUM, BORON, ALUMINUM, MOLYBDENUM OXIDES A. N. Baideldinova, S. Tolendituly, L. V. Mukhina, G. I. Ksandopulo	42

STRUCTURE AND PROPERTIES OF ANTIBACTERIAL YET BIOCOMPATIBLE Ag-DOPED MULTICOMPONENT COATINGS OBTAINED BY PULSED ELECTROSPARK DEPOSITION USING SHS-ELECTRODES	556
E. I. Zamulaeva, A. Yu. Potanin, A. N. Sheveyko, N. A. Gloushankova, N. V. Shvindina, S. G. Ignatov, E. A. Levashov, D. V. Shtansky	
HARD-MAGNETIC MATERIAL FROM A MECHANOACTIVATED SPHERICAL POWDER OF THE ALLOY 25XK150B	558
V. A. Zelensky, V. S. Shustov, A. B. Ankudinov, I. M. Milyaev, M. I. Alymov	
SOLID-STATE REACTIONS IN Al-BASED MULTILAYER NANOSYSTEMS	561
S. M. Zharkov, R. R. Altunin, E. T. Moiseenko	
COMBUSTION SYNTHESIS OF COMPOSITION ALLOYS	563
M. Kh. Ziatdinov	
OBTAINING CARBON-CONTAINING COMPOSITES BASED ON ILMENITE AND CHROME CONCENTRATE BY SHS	565
S. Tolendiuly, S. M. Fomenko, A. Akishev, N. Rakhym, D. Kashkynbai	
APPLICATION of MICROVAWE RADIATION IN HETEROGENEOUS CATALYSIS	568
A. Zurnachyan, D. Davtyan, E. Karakhanov, A. Akopyan, R. Mnatsakanyana	
<i>Author Index</i>	570

OBTAINING CARBON-CONTAINING COMPOSITES BASED ON
ILMENITE AND CHROME CONCENTRATE BY SHSS. Tolendiuly^{*a}, S. M. Fomenko^a, A. Akishev^a, N. Rakhym^a, and D. Kashkynbai^a^aThe Institute of Combustion Problems, Almaty, 050012 Kazakhstan^{*}e-mail: sanat_tolendiuly@mail.ru

DOI: 10.24411/9999-0014A-2019-10206

The creation of new materials and technologies for their production is one of the most important scientific and applied problems of physical materials science. The particular interest presents the new class of materials MAX-phase. These are ternary compounds that correspond to the general formula $M_n + 1AX_n$, where M is a transition metal; A is an element IIIA or IVA of the periodic group of elements, X is carbon or nitrogen. The structural features of their crystal lattices determine the unique combination of the properties of metal and ceramics in such materials. To obtain materials based on MAX phases, various methods are used. The main method of obtaining materials based on MAX phases is sintering, which requires a lot of energy and time. An alternative to sintering is self-propagating high temperature synthesis (SHS) [1]. Such compounds can be present in the carbon-containing refractories and give them the unique properties [2, 3].

Carbonaceous refractory materials have high thermal conductivity, good chemical resistance in contact with metal melts, slag and lining applied for the substructure domain electro thermal furnaces, smelting units for nonferrous metals. The general approach to the synthesis of carbon-containing refractory materials is to conduct aluminothermic solid-phase combustion of metal oxides in the mode of SHS in the presence of carbon. SHS products are a composite material of refractory compounds: aluminum oxide, metal carbide, carbon [4–8].

In this work, the phase composition, microstructure and some properties of SHS materials based on ilmenite and chromite concentrates were studied.

The following reagents taken to get carbonaceous refractory materials: aluminum powder PA-4 (99% purity), ilmenite concentrate, chromite concentrate, carbon in the form of electrode graphite (purity 95%), and silica powder (purity 98, 5%). Silica sol and 15% of $MgSO_4$ aqueous solution were used as a cohesive. The silica sol prepared by hydrolyzing ethyl silicate brand ES-40 with a weak solution of sulfuric acid.

A number of laboratory experiments was carried out to determine the optimal ratio of initial components for the production of carbon-containing composite materials with desired properties. The temperature during the SHS process recorded using a high-precision pyrometer Raytek 3L.

A mixture of the green components thoroughly mixed in an agate mortar to obtain a homogeneous structure. Then, the samples were pressed in a tablet form using a hydraulic press with a 30 kN force to obtain dense samples, which then left on a special table for natural drying at room temperature of 18–22°C for 24 h. Next, the samples placed in a muffle furnace preheated to 950°C to initiate SH-synthesis. The temperature during the SHS process was about 1200°C.

The phase composition of the obtained materials was determined using X-ray phase analysis on a Dron-4M diffractometer using cobalt $K\alpha$ -radiation. The completeness of the reaction was determined by the phase composition of the products of synthesis. X-ray phase analysis of synthesized carbon-containing samples from the ilmenite concentrate showed that the final product consists mainly of aluminum oxide and contains a small amount of useful silicon

carbide phase. It found that when an aqueous solution of magnesium sulfate used as a cohesive during SH-synthesis, an undesirable intermetallic phase of $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{Ti}$ formed. The maximum amount of silicon carbide phase formed (the $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{Ti}$ phase is not formed) when carbon content was 40–45%, the ilmenite concentrate was 30–32% by weight in sample.

X-ray phase analysis of synthesized carbon-containing chromite concentrate-based composites showed that the final combustion product consists mainly of spinel, pentachrome trisilicide and contains a small amount of useful silicon carbide, forsterite and aluminum oxide. When an aqueous solution of magnesium sulfate used as a cohesive during SH-synthesis, double $\text{Cr}_3\text{Si}_2\text{C}_2$ carbide formed, which can be identified as the MAX phase. MAX phase is very important for imparting useful properties to the composite. The optimum content of components was to yield the maximum output $\text{Cr}_3\text{Si}_2\text{C}_2$ phase: carbon 33%, chromium 35% by weight. It established that a silica sol does not form such phase during SH-synthesis when used it as a cohesive.

The morphology (Fig. 1) of the synthesized samples based on ilmenite concentrate analyzed using a Quanta 200i 3D scanning electron microscope. Figure 1a shows a sample based on ilmenite concentrate with silica sol, where it can be seen that the sample has a dense structure (with small pores) with particle sizes ranging from 0.8 to 3 μm and have a fibrous form. According to Fig. 1b, the sample based on the ilmenite concentrate with magnesium sulfate was loose with numerous micropores whose particle size is in the range of from 3 to 10 μm .

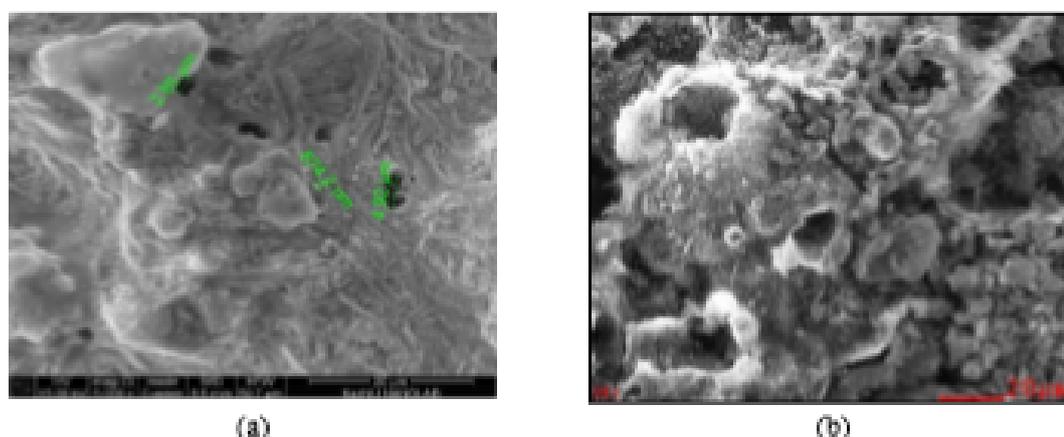


Fig. 1. Images of samples based on ilmenite concentrate with: (a) silica sol; (b) magnesium sulfate.

Figure 2a shows a sample based on chromite concentrate with magnesium sulphate, where it can be seen that the sample has a porous structure (with small pores) with particle sizes ranging from 1 to 3 μm and have a fibrous form. According to Fig. 2b, a sample based on a chromite concentrate with a silica sol has a loose structure with numerous micropores whose particle sizes are in the range of 4 to 10 μm .

Mechanical properties of the samples were determined by using a testing machine YES 2000 Type. The strength characteristics of the samples vary depending on the carbon content in the initial mixture. It is established that samples containing carbon about 40–45% by weight showed the best result of 5–8 MPa. Further studies have shown that the mechanical compressive strength decreases when trying to increase the carbon content in the mixture.

Carbon containing composite materials based on ilmenite and chromite concentrates were obtained by self-propagating high-temperature synthesis. The optimal conditions for the SH-synthesis of carbon-containing composites based on ilmenite and chromite concentrates with various cohesive were selected experimentally, providing the maximum content of titanium, silicon, chromium carbides and MAX-phase analogs in the material.

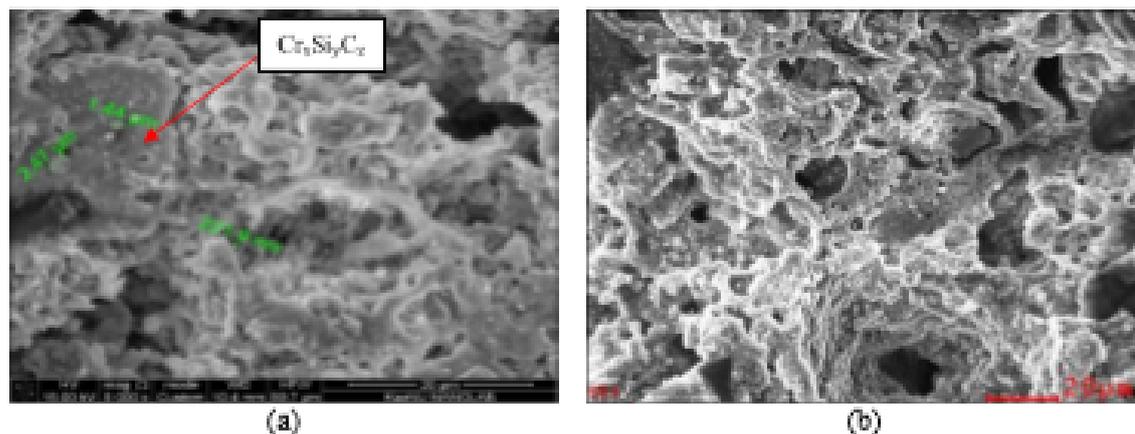


Fig. 2. Images of samples based on a chromite concentrate with: (a) magnesium sulfate; (b) silica sol.

1. V.L. Radishevsky, O.K. Lepakova, N.I. Afanasyev, Synthesis, structure and properties of the MAX phases Ti_3SiC_2 and Nb_2AlC , *Tomsk State University Bull. Chem.*, 2015, no. 1, pp. 33–38.
2. V.E. Vaganov, N.V. Kamanina, Effect of carbon-containing nanostructures on the optical and physical properties of materials, including liquid crystals, *Liquid crystals and their practical use*, 2010, vol. 32, no. 2, pp. 5–24.
3. G.P. Fetisov, V.M. Karpman, V.S. Matyunin, et. al., *Materials science and technology of metals*, M.: Higher school, 2001, 370 p.
4. K.K. Strelou, P.S. Mamykin, *Refractory technology* 4th edition, Moscow, Metallurgy, 1988, 528 p.
5. V.E. Vaganov, Structure formation during sintering of powder materials of the system iron-carbon nanotubes (nanofibres), *Mater. Sci.*, 2011, no. 2, pp. 53–56.
6. Z.A. Mansurov, S.M. Fomenko, Carbonaceous refractory materials on SHS-technology, *Adv. Sci. Technol. Mater. Res.*, 2014, vol. 88, pp. 112–128.
7. S.M. Fomenko, A.Kh. Akishev, S. Tolendiuly, Study of intrastuctural stresses under the influence of uneven heat loads, XVII International Conference of Refractors and Metallurgists, 2019.
8. A.Kh. Akishev, S.M. Fomenko, S. Tolendiuly, D.T. Kashkynbai, N.T. Rakhym, Intrastructural temperature stress is a major factor in the destruction of the refractories of metallurgical furnaces, *Combust. Plasma Chem.*, 2019, vol. 17, pp. 33–39.