

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө. Бүркітбаев атындағы Өнеркәсіптік автоматтандыру және цифрлау
институты

Электроника, телекоммуникация және ғарыштық технологиялар кафедрасы

Рахым Нұрсұлтан Тоқтағұлұлы

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

**Хромит концентраттары негізінде құрамында көміртегі бар
аэроғарыштық композиттердің ӨЖ-синтезі**

6M074600 – Ғарыштық техника және технологиялар мамандығы

Алматы 2020

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө. Бүркітбаев атындағы Өнеркәсіптік автоматтандыру және цифрлау институты

ӘОЖ

Қолжазба құқығында

Рахым Нұрсұлтан Тоқтағұлұлы

Магистр академиялық дәрежесін алу үшін дайындалған

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

Диссертация атауы

«Хромит концентраттары негізінде құрамында көміртегі бар аэроғарыштық композиттердің ӨЖ-синтезі»

Дайындау бағыты

6M074600 – Ғарыштық техника және технологиялар

Ғылыми жетекші

PhD, сеньор-лектор

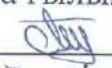
 С. Төлендіұлы

«27» шілде 2020 ж.

Пікір беруші

PhD, ӨЖС-жаңа

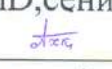
материалдар зертханасының
аға ғылыми қызметкері, ЖПИ

 Қамұнұр Қ.

«27» шілде 2020 ж.

Норма бақылаушы

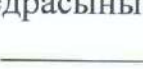
PhD, сениор-лектор

 Хабай А.

«27» шілде 2020 ж.

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

Электроника, телекоммуникация
және ғарыштық технологиялар
кафедрасының меңгерушісі

 И. Сырғабаев

«__» шілде 2020 ж.

Алматы 2020

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ә. Бүркітбаев атындағы Өнеркәсіптік автоматтандыру және цифрлау
институты

Электроника, телекоммуникация және ғарыштық технологиялар кафедрасы

6M074600 – Ғарыштық техника және технологиялар

БЕКІТЕМІН

Электроника, телекоммуникация
және ғарыштық технологиялар
кафедрасының меңгерушісі
_____ И. Сырғабаев
«__» шілде 2020 ж.

Магистрлік диссертация орындауға ТАПСЫРМА

Магистрант Рахым Нұрсұлтан Тоқтағұлұлы

Тақырыбы: Хромит концентраттары негізінде құрамында көміртегі бар
аэроғарыштық композиттердің ӨЖ-синтезі

Университет Ректорының 20__жылғы "___"_____ №__ бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі 20__жылғы "___"_____

Магистрлік диссертацияның бастапқы берілістері: хромит концентраты
негізіндегі көміртекті композиттердің ӨЖС процесінен кейінгі синтезделген
өнімдері.

Магистрлік диссертацияда қарастырылатын мәселелер тізімі:

а) Кіріспе. Әдеби шолу;

б) Композициялық материалдарды алу үшін компоненттердің оңтайлы
арақатынасын анықтау бойынша эксперименттер жүргізу;

в) ӨЖ-синтезінен кейінгі үлгілерге РФА және СЭМ талдауларын жасау;

г) Синтезделген үлгілерді сынақтан өткізу;

д) Қорытынды.

Сызба материалдар тізімі (міндетті сызбалар дәл көрсетілуі тиіс): жұмыс
презентациясының ___ слайдтары ұсынылды .

Ұсынылатын негізгі әдебиет:

1 Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный
синтез: теория и практика. – Черноголовка: ИСМАН, 2002. – 234 с.

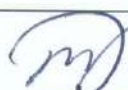
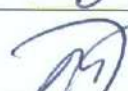
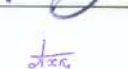
2 Кашеев И.Д. Оксидноуглеродистые огнеупоры М: Интернет
Инжиниринг, 2000. - 265 с. ISBN:5-89594-031-5.

3 Кашеев И.Д. Свойства и применение огнеупоров Справочное издание.
М.: Теплотехник, 2004г, 352 с.

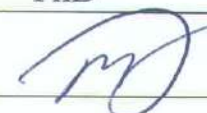
Магистрлік диссертация дайындау
КЕСТЕСІ

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескерту
Әдеби шолу және магистрлік диссертация бағыттың негіздемесі	01.09.2018 28.02.2019	
Тәжірибелік материалдарды жинақтау, жүйелеу және талдау жасау (қондырғыда эксперимент жүргізу).	28.02.2019 30.05.2019	
Магистрлік диссертацияны жазу және тексеруге ұсыну. Қорытындылар мен ұсыныстарды талқылау.	01.06.2019 01.11.2019	
Диссертацияны ресімдеу	01.04.2019 30.06.2020	

Аяқталған магистрлік диссертация бөлімдеріне кеңесшілер мен норма бақылаушының қойған қолтаңбалары

Бөлімдер атауы	Кеңесшілер, аты, әкесінің аты, тегі (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Теориялық бөлім	С. Төлендіұлы PhD, сеньор-лектор	28.02.2019	
Тәжірибелік бөлім	С. Төлендіұлы PhD, сеньор-лектор	30.05.2019	
Нәтижелері және оларды талқылау	С. Төлендіұлы PhD, сеньор-лектор	01.06.2020	
Норма бақылаушы	А.Хабай PhD	27.06.2020 ж.	

Ғылыми жетекші



С. Төлендіұлы

Тапсырманы орындауға алған білім алушы



Рахым Н.Т

Күні:

«27» шілде 2020 ж.

АНДАТПА

Диссертациялық жұмыс 6 кестеден, 18 суреттен, 33 қолданылған әдебиеттен, 39 беттен тұрады.

Кілттік сөздер: ХРОМИТ КОНЦЕНТРАТЫ, ОТҚА ТӨЗІМДІ МАТЕРИАЛДАР, РЕНТГЕНОФАЗАЛЫҚ АНАЛИЗ (РФА), ӨЗДІГІНЕН ТАРАЛАТЫН ЖОҒАРЫТЕМПЕРАТУРАЛЫҚ СИНТЕЗ (ӨЖС).

Осы диссертациялық жұмыстың мақсаты хромитті және көміртекті материалдардың бірегей қасиеттерін пайдалана отырып, өздігінен таралатын жоғары температуралы синтезді (ӨЖС) қолдана отырып, отқа төзімділіктің техникалық және химиялық қасиеттерін арттыратын жоғары температуралы карбидтерді және МАХ-фазаларды қамтитын композиттерді синтездеу және технологиясын әзірлеу болып табылады.

Жұмыс барысында келесі зерттеу әдістері қолданылды: ӨЖС, механикалық активтеу, пирометриялық әдіспен жану температурасын өлшеу, рентгенофазалық анализ, сығылуға беріктілік, атмосфералық ауа, сканерлік электронды микроскопия, Зейгер конусы әдісі.

Хромит концентратының гранулометриялық және фракциялық құрамы зерттелінді. Композициялық материалдарды алу үшін компоненттердің оңтайлы арақатынасын анықтау бойынша эксперименттер жүргізілді. Орындалған тәжірибе кезінде әртүрлі байланыстырушы көмегімен хромит концентраты негізіндегі көміртекті композиттердің ӨЖС процессінің оңтайлы шарттары және қосылыстары алынды. Хромит концентраты негізіндегі көміртекті композиттердің ӨЖС процесі кезінде жаңа прогрессивті технологиялар және кешендердің жұмыс істеуінің жаңа принциптері мен режимдері енгізілді.

АННОТАЦИЯ

Магистерская диссертация состоит из 39 страниц, содержит 6 таблиц, 18 рисунков, 33 используемых источников литературы.

Ключевые слова: КОНЦЕНТРАТ ХРОМА, ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ (РФА), САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ (СВС).

Целью настоящей работы является, используя уникальные свойства хромитовых и углеродистых материалов при определенном их соотношении с применением самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) разработать технологию и синтезировать композиты, содержащие высокотемпературные карбиды и МАХ-фазы, повышающие технические и химические свойства огнеупоров.

В процессе работы были использованы следующие методы исследования: СВС, механическая активизация, измерение температуры горения пирометрическим методом, рентгенофазный анализ, прочность на сжатие, атмосферный воздух, сканерная электронная микроскопия, метод конуса Зейгер.

Изучен гранулометрический и фракционный состав хромитового концентрата. Для получения композиционных материалов проведены эксперименты по определению оптимального соотношения компонентов. В ходе эксперимента были получены оптимальные условия и составы процесса СВС из углеродных композитов на основе хромитового концентрата с помощью различных связующих. Внедрены новые прогрессивные технологии и новые принципы и режимы функционирования комплексов в процессе СВС углеродных композитов на основе хромитового концентрата.

ABSTRACT

The master's thesis consists of 39 pages, contains 6 tables, 18 figures, and 33 references.

Keywords: CHROMIUM CONCENTRATE, REFRACTORY MATERIALS, X-RAY PHASE ANALYSIS, SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS (SHS).

The purpose of this work is to develop a technology and synthesize composites containing high-temperature carbides and MAX-phases, which increase the technical and chemical properties of refractories, using the unique properties of chromite and carbon materials at a certain ratio with the use of self-propagating high-temperature synthesis (SHS).

The following research methods were used in the process: SHS, mechanical activation, measurement of combustion temperature by pyrometric method, x-ray phase analysis, compressive strength, atmospheric air, scanning electron microscopy, Zeiger cone method.

The granulometric and fractional composition of chromite concentrate was studied. To obtain composite materials, experiments were conducted to determine the optimal ratio of components. During the experiment, optimal conditions and compositions of the SHS process were obtained from carbon composites based on chromite concentrate using various binders. New progressive technologies and new principles and modes of functioning of complexes in the process of SHS of carbon composites based on chromite concentrate were introduced.

МАЗМҰНЫ

	КІРІСПЕ	9
1	ӘДЕБИ ШОЛУ	11
1.1	Өздігінен таралатын жоғарытемпературалық синтез	11
1.2	Отқа төзімді материалдардың түрлері және қасиеттері	11
1.2.1	Хромит концентраттары негізіндегі отқа төзімді материалдардың қасиеттері мен қолданылуы	12
1.3	Хромит концентраттарының құрылымы мен қасиеттері	13
1.3.1	Хромит концентраттарының қолданылуы	14
1.4	Қазақстандағы хромит минералды-шикізат базасы	15
2	ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ	16
2.1	Қолданылған материалдар	16
2.2	Үлгілердің дайындалуы және эксперимент жүргізу әдістемесі. ӨЖС процесін жүргізу ортасы	17
2.3	ӨЖС температурасын өлшеу құрылғысы	18
2.4	Рентгенофазалық талдау әдісі (РФА)	19
2.5	Сканерлеуші электрондық микроскоп және оларды элементтік құрамын талдау	21
2.6	ӨЖС өнімдерінің беріктілік қасиеттерін анықтау әдістемесі	22
2.7	Синтезделген отқа төзімді үлгілердің жылуфизикалық және механикалық сипаттамаларын анықтау	22
3	НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ	25
3.1	Компоненттер мен байланыстырғыштардың арақатынасының хромит концентраттары негізінде композиттердің синтезіне әсерін талдау	25
3.2	ӨЖС процесінен кейінгі үлгілердің рентгенофазалық талдау нәтижелері	25
3.3	СЭМ нәтижелері бойынша үлгілердің құрамын талқылау	27
3.4	Үлгілердің анықталған беріктілік қасиеттерін талдау	29
3.5	Хромит концентраты негізіндегі құрамында көміртегі бар композиттердің жылу физикалық қасиеттеріне талдау жасау	31
	ҚОРЫТЫНДЫ	34
	ҚЫСҚАРТЫЛҒАН СӨЗДЕР	35
	ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	36
	А Қосымшасы	39

КІРІСПЕ

Қазіргі уақытта ӨЖС көмегімен наноматериалдарды алу үшін көптеген әдістер пайда болуда, бұл қарқынды дамып келе жатқан перспективті салаға жатады. Қатты химиялық қосылыстардың өздігінен таралатын жоғары температуралы синтезі (ӨЖС) – жану түрінде бастапқы реагенттердің өзара әрекеттесуінің экзотермиялық химиялық реакциясын жүргізуге негізделген материалдарды алудың жаңа технологиялық процесі. Хромит концентраты негізіндегі отқа төзімді материалдар жаңа техникада физикалық, физика-техникалық және химиялық қасиеттердің бірегей кешені бар жоғары температуралы материалдар ретінде кеңінен қолданылады.

Диссертациялық жұмыстың өзектілігі :

1. ӨЖ-синтез барысында химиялық элементтер ұнтақтарының қоспасынан тұратын жүйеде синтездің экзотермиялық реакциясы жүреді. Осы реакция нәтижесінде бөлінген жылу жылу беру процесі арқылы заттың көршілес (суық) қабаттарын қыздырады, оларда реакция қозғайды және өздігінен таралатын жоғары температуралық синтездің пайда болуын әкеледі.

2. Хромит концентраты негізіндегі композиттерді сканерлеуші электронды микроскоп көмегімен беттік құрылымын бақылау барысында көміртекті ортада ӨЖ-синтезі процесінде $Cr_xSi_yC_z$, Cr_2SiC , Cr_5Si_3 , SiC түріндегі макс-фазалар пайда болатынын көрсетілді.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты:

Хромит концентраты негізінде көміртекті композиттердің Аэроғарыштық мақсаттағы отқа төзімді материалдарды ӨЖ-синтезі және алынған үлгілерді сынақтан өткізу.

Қойылған мақсатқа сәйкес келесі эксперименттік міндеттер белгіленген:

- хромит концентратының гранулометриялық және фракциялық құрамын зерттеу;
- композициялық материалдарды алу үшін компоненттердің оңтайлы арақатынасын анықтау бойынша эксперименттер жүргізу;
- тәжірибеге дайындық, үлгілерді дайындау;
- ӨЖ-синтезінен кейінгі үлгілерге РФА және СЭМ талдауларын жасау;
- синтезделген үлгілерді сынақтан өткізу.

Зерттеу нысандары: хромит концентраты негізіндегі көміртекті композиттердің ӨЖС процесінен кейінгі синтезделген өнімдері, наноқұрылымды композициялық материалдардың фазалық құрамы.

Диссертациялық жұмыстың жаңалығы:

1. Хромит концентраты негізіндегі көміртекті композиттердің ӨЖС процесі кезінде жаңа прогрессивті технологиялар және кешендердің жұмыс істеуінің жаңа принциптері мен режимдері енгізілді.

2. Байланыстырғыш ретінде кремнезем күлін қолданған үлгілер магний сульфаты ерітіндісін қолданған үлгілермен салыстырғанда ӨЖ-синтездің жоғары температурасына ие екендігі анықталды, ол өз кезегінде үлгілердің

отқа төзімділігін және беріктілік қасиеттерін арттырады.

Диссертациялық жұмыстың теориялық маңыздылығы ӨЖС – жүйелердегі жану заңдылықтарын орнатудан тұрады. Жұмыста синтезделген өнімдердің фазалық құрамы бастапқы компоненттердің құрамына және ӨЖ – синтезді жүргізу шарттарына тәуелділігі анықталды.

Диссертациялық жұмыстың практикалық маңыздылығы. Хромит концентраты негізіндегі композиттерді зерттеу көміртекті ортадағы ӨЖС-синтездеу процесінде отқа төзімді материалдардың техникалық және химиялық қасиеттерін күшейтетін $Cr_xSi_yC_z$, Cr_2SiC , Cr_5Si_3 , SiC түріндегі макс-фазалар түзілетінін көрсетті.

1. ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Өздігінен таралатын жоғары температуралық синтез

1967 жылы А.Г. Мержанов, И.П. Боровинский жаңа материалдарды алудың өздігінен таралатын жоғары температуралы синтезі (ӨЖС) әдісін ашты. ӨЖС көмегімен негізінен органикалық емес материалдар (қиын балқитын қоспалардың ұнтақтары, азотты ферроқорытпалар, керамика, интерметаллидтер), берілген өлшемдер мен қалыптардың бөлшектері мен бұйымдары, отқа төзімді бұйымдар мен жабындар алынады, сондай-ақ бөлшектерді ажырамайтын біріктіруді жүзеге асырады. ӨЖС әдісінің мәні ұнтақ тәрізді элементтердің, заттардың, газдардың, сұйықтықтардың (шихта қоспаларының, сығымдағыштардың) белгілі бір комбинацияларда жергілікті қыздыру кезінде, мысалы, қыздырылған электр спиралмен жанасудан тұтанатын қабілеттілігіне негізделеді. Одан әрі жану толқыны әрекеттесетін жүйесінің барлық көлеміне таралады. Химиялық өзара әрекеттесудің нәтижесінде белгілі бір химиялық формуланың жаңа заттары пайда болады. Әдетте, өзара әрекеттесетін компоненттер стехиометриялық қатынастарда таңдалады, сондықтан "артық" газ тәрізді өнімдер түзілмейді, химиялық реакция жарылыссыз өтеді. Технологиялық ӨЖС-процестер экологиялық қолайлы, қауіпсіз, үнемді. Қосымша энергия көздерін пайдаланбай жоғары температураны іске асыру өнеркәсіптік электрометаллургиядан принципті айырмашылық болып табылады. Сонымен қатар, жоғары өнімділік (аз уақыт синтезі, 1-60 сек), арзан бастапқы шикізатты (металл оксидтерін) пайдалану және арзан жабдықты пайдалану жатады [1,12].

ӨЖС-процестерінің маңызды сипаттамасы термограммалар болып табылады. Бақылаудың және тіркеудің тиімді кешенді әдістері, жылуфизикалық температуралық – жылдамдық сипаттамалары ӨЖС өнімдерінің даму динамикасын және түзілу механизмдерін физикалық зерттеу кезінде өзекті болып қала береді. Композициялық және интерметалдық қосылыстар негізінде орындалған бұйымдар номенклатурасының даму қарқынын жеделдету зерттеу зертханалары мен өнеркәсіп өндірістерін бақылаудың технологиялық құралдарымен жарақтандырудың өсуін талап етеді. Диагностиканың жоғары ақпараттық құралдарын қолдану зерттеушілерге басқарылмайтын немесе әлсіз басқарылатын термохимиялық реакцияларды басқарылатындар қатарына ауыстыруға мүмкіндік береді [2].

1.2 Отқа төзімді материалдардың түрлері және қасиеттері

Отқа төзімді материалдар – жоғары температура кезіндегі қолдану барысында өз қасиеттерін сақтау қабілетімен ерекшеленетін және конструкциялық материалдар мен қорғаныс жабындылары ретінде қызмет

ететін минералды шикізат негізіндегі бұйымдар. Отқа төзімді материалдарға арналған шикізат көзі – қарапайым және күрделі оксидтер (мысалы, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , MgO-SiO_2), оттегінсіз қосылыстар (мысалы, графит, нитридтер, карбидтер, боридтер, силицидтер) және оксинитридтер, оксикарбидтер, сиалондар [3].

Алюмопериклазды отқа төзімді материалдар көміртекті және жоғары глиноземді отқа төзімділердің қасиеттерін біріктіреді. Алюмопериклазды отқа төзімді материалдар корунд, балқытылған периклаз, алюмомагнезиалды шпинель, жоғары сапалы бокситтер мен әр түрлі қоспалары бар ірі кеуекті графитті пайдалана отырып дайындалады. Бұл қоспадағы Al_2O_3 құрамы 73% - дан асады [4].

Құрамында көміртегі бар отқа төзімді материалдар – негізінен бос көміртектен немесе негізгі компонент ретінде құрамында көміртегі бар отқа төзімді материалдардан тұрады. Көміртекті отқа төзімді материалдар жоғарғы жылу өткізгіштігімен, металдар мен шлактардың балқымаларымен өзара әрекеттескен кезде жақсы төзімділігімен ерекшеленеді. Бұл отқа төзімді материалдардың түріне төмендегі қосылыстар жатады:

- кокс, термоантрацит қоспасынан өндірілетін көмір, сондай-ақ графиттелген блоктар байланыстырғыш ретінде тас көмір антрацит майы, шайыр, битум қолданылады. Мұндай блоктардың күйдіру температурасы – 1100-1450 °C.

- мұнай коксінен шығарылған графиттелген бұйымдар. Осындай отқа төзімді материалдардың құрамында графит құрылымы және күлдің төменгі мөлшері бар. Мұндай бұйымдарды күйдіру температурасы – 2000°C астам болады.

- жоғары температурадағы көміртекті газдың ыдырауы нәтижесінде алынған пирографит.

Көміртекті отқа төзімді материалдарды пештер, электротермиялық пештер, қорғасын, мыс және т. б. балқытуға арналған агрегаттар, және сондай-ақ батырмалы стакандар, стопор-моноблоктар, түсті металдарды балқытуға арналған тиглдер және т. б. дайындау үшін қолданады [5].

Отқа төзімді материалдардың бұл түрі, периклаз көміртекті және жоғарыглиноземді отқа төзімді материалдардың беріктігі техникалық шарттарды қанағаттандырмаса, олардың баламасы ретінде қолданылады.

1.2.1 Хромит концентраттары негізіндегі отқа төзімді материалдардың қасиеттері мен қолданылуы

Әдетте бұл жүйенің отқа төзімділігі шикізат атауы бойынша хромит деп аталады-хромит (хром темір). Олардың негізгі мақсаты – болат құйманың қабыршағымен жанасатын бөлшектерін қаптау, мысалы, қыздыру пешінің подиналары, қыздыру құдығының төменгі учаскелері. Хромитті отқа төзімді

материалдар қышқыл және сілтілі реагенттерге төзімділікке ие болғандықтан олардан балқыту үшін тиглдер дайындайды.

Бастапқы шикізат — хромды темірді байланыстырушы заттармен: саз, гипс, алюминий сульфаты араластырып, күйдіреді. Хромитті отқа төзімді материалдың жұмсарту температурасы шамамен 2000 °C.

Хромит, немесе хромды темір рудасы, таза күйінде $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ химиялық қосылысы болып табылады, құрамында 67,9% Cr_2O_3 және 32,1% FeO құрайды. Сонымен қатар, онда әрдайым кейбір қоспалар бар, негізінен MgO , Al_2O_3 , SiO_2 және т. б. Хромды темір – хром алу үшін ең құнды кен болып табылады, рудасы отқа төзімді материал ретінде де қолданылады. Хромит өнімдерін өндіру схемасы магнезит кенін өндіру схемасымен бірдей. Хромит бұйымдарын күйдіру кезінде хромит пен басқа да отқа төзімді тотықтар арасындағы реакциялар нәтижесінде форстерит, жоғары отқа төзімді шпинельдер және басқа да бұйымдардың отқа төзімді қасиеттерін арттыратын қосылыстар түзіледі [6].

Хромит өнімдерінің негізгі қасиеттері: салыстырмалы жоғары отқа төзімділігі (~1850 °C), бірақ деформацияның басталуының төмен температурасы (~1470 °C), 20 ауа жылу ауысымынан аспайтын тежелуге төзімділігі, қышқыл және негізгі шлактардың әсеріне жақсы төзімділігі, бірақ қалпына келтіру атмосферасында феррохромның пайда болуымен бұзылады.

Хромагнезитті отқа төзімді материалдар хромит пен магнезиттен дайындалады. Олар шихтада 50-60% және металлургиялық ұнтақта 40-50% болуы шарт.

Негізгі шикізат синтетикалық хром тотығы болып табылатын хромды оксид отқа төзімді материалдар саласында үлкен рөл атқарады. Хром-оксиді отқа төзімді арнайы бұйымдар ретінде өнеркәсіптік пештерді қаптау үшін пайдаланылады. Хромит өнімдері бейтарап отқа төзімді заттарға жатады, демек, олар қышқыл және негізгі отқа төзімді заттарды бөле алады, мысалы, кірпіш қалауда, бұл химиялық біртекті емес кірпіштер арасында каталитикалық реакциялардың пайда болуын болдырмайды.

Хромитті отқа төзімді материалдар негізгі шлактарға салыстырмалы түрде жоғары төзімділікке ие, бірақ өткір жылу алмасу жағдайында тұрақсыз, сондай-ақ темір тотықтарының сіңуі кезінде ісінеді. Жоғары температуралы футеровкада (қаптау) хромитті отқа төзімділердің көлемінің ұлғаюы (ісіну) пайда болады. Ісіну салдарынан футеровканың беті алдымен жарықшақтар пайда болады, содан кейін оның жарылуы болады.

1.3 Хромит концентраттарының құрылымы мен қасиеттері

Хромиттер (хром кендері) — құрамында, концентрацияларында және мөлшерде хром бар табиғи минералды агрегаттар. Хромиттердің химиялық құрамы кең шектерде ауытқиды: Cr_2O_3 14% - дан 62% - ға дейін, FeO 0% - дан 18% - ға дейін және 96% - дан астам; сондай-ақ магний тотығы,

алюминий тотығы, кремнезем құрамында кездеседі. Хромшпинелидтердің құрамына байланысты тұтанған (кедей) және массивті (бай) хромиттер бөлінеді. Хромит – оксидтер класынан алынған минерал: темір (II) және хром оксидтерінің қоспасы. Минерал әлемде алғаш рет Оңтүстік Оралдан, Вязге өзенінен ғалым Петр Иванович Медер 1799 жылы тапқан [7].

Хромит концентратының физикалық қасиеттеріне металл тәрізді жылтырлық, қаттылығы 5.5, үлес салмағы $4.5-4.8 \text{ г/см}^3$, түсі – темір-қара, қатты түйіршікті, сирек кристалдар (октаэдра), сирек шашыраулар жатады. Хромит үшін ерекше тұрақты белгілері – темір-қара түс, қоңыр сызық. Хромды темірді магнитті темірмен шатастыруға болады. Айрықша белгісі (магнитті темірдің шегі қара) және магниттіктің болмауы. Ерекше химиялық қасиеттерінің бірі: хромит концентраты қышқылдарда ерімейді.

1.3.1 Хромит концентраттарының қолданылуы

Хромит концентраты коррозияға қарсы жабындар үшін қолданылады. Хром болаттың қаттылығын арттырады. Хром әскери істе қолданылатын болатты және құралдық болатты дайындауға пайдаланады. Ол сондай-ақ хром бояулары, хромпиктер және химия өнеркәсібінде қолданылады. Кобальт-хром-никель негізіндегі қорытпалар жасанды сүйектерді, жасанды буындарды, жүрек клапандарының серіппелі қаңқаларын. Хром вакуумда қызу кезінде көміртеппен белсенді қосылады және бетінде қатты карбид түзеді. Бұл металл өңдеу өнеркәсібінде қолданылатын алмастарды жабу, металдың жұқа пленкасы. Металлдалған алмаз қарапайым алмаздан гөрі ұзаққа шыдайды.

Хромит концентратының қолданудың маңызды түрлері: 1) Металлургияда хромит тот баспайтын темір мен болат және әртүрлі арнайы қорытпалар мен жоғары сортты болат алу үшін қолданылады. Хромит концентраты әдетте 45% және 48% Cr_2O_3 құрамымен қолданылады. 2) Химия өнеркәсібінде негізінен хромит - калий және натрий дихроматы тұздарын ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ және $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) өндіру үшін хромитке айтарлықтай сұраныс бар. Технологияда хром қышқылы тұздарын қолдану өте алуан түрлі: олар теріні илеуге, бояулар мен түрлі химиялық заттарға қолданылады. Химия өнеркәсібі әрқашан ең жоғары сортты хром кендеріне сұраныс жасайды (48-52%). Концентраттар мен бос, жеңіл ұнтақталған хромитке артықшылық беріледі, өйткені мұнда хромит алдын ала бөлшектеуге ұшырайды. 3) Керамикалық өнеркәсіп хромитті жоғары сапалы отқа төзімді материал ретінде пайдаланады (хромит кірпіштер, хромитті цемент және толтыру). Хромит кірпіштерінің артықшылығы олардың бейтараптылығында (оларға қышқыл да, негізгі шлактар да әсер етпейді), механикалық әсерлерге және температураның күрт ауытқуына тұрақты қарсылық көрсетеді және жоғары отқа төзімділікте (хромит кірпіштері 2200°C температураға шыдайды). Жақсы хромит кірпіштерін жасау айтарлықтай техникалық қиындықтарды

еңсеруді талап етеді. 4) Соңғы уақытта гальванопластикада металл бұйымдарын никельдеу орнына немесе онымен бірге (хром-никельдеу) "хромдау" кеңінен таралып келеді. Бұл никельмен салыстырғанда хромит концентраты арзан металл ғана емес, сонымен қатар коррозияға және хромдалған өнімдердің тамаша сапасына қарсы үлкен тұрақтылық фактісі [6].

1.4 Қазақстандағы хромит минералды-шикізат базасы

Қазақстан хромның барланған қорлары бойынша әлемде бірінші орында және оларды өндірудің әлемдік көлемінің 15 % - ын қамтамасыз етеді. Мемлекеттік теңгерімде 20 кен орны бойынша қорлар ескерілді, олардың 91 % - ы пайдаланылуда. Саланың қорлармен қамтамасыз етілуі 80-90 жылға жетеді, республиканың болжамды әлеуеті барланған қорлардан бірнеше есе артық.

Хромның барлық кен орындары дерлік (99%) Мұғалжар тауларында орналасқан. Ең танымал Кемпірсай және Дон кен орындары, құрамында жоғары сапалы кендері бар. Қостанай және Шығыс Қазақстан облыстарында хромит кен орындары орналасқан [7].

Хромиттердің негізгі қорлары Батыс Қазақстандағы салыстырмалы түрде шағын алаңда орналасқан (Миллионное, Алмаз-Жемчужина кен орындары). Негізгі кен объектісі девон жасындағы Кемпірсай гипербазит массивінің оңтүстік-шығыс бөлігі болып табылады. Мұнда өнеркәсіптік кен орындары субмеридионды созылған басты кен белдеуін қосады, ол оңтүстіктен солтүстікке қарай хромит кендерінің мынадай кен орындарын қамтиды: Жарлыбұтақ, Донское, Жаңғызағаш, Сарсай және Солтүстік кен алаңы. Олардың теңгерімде 427 млн. т барланған қор бар. Барлық баланстық қорлардың жартысынан астамы және хром өндірудің 70%-ға жуығы Алмаз-Жемчужина және Миллионное Жарлыбұтақ кен алаңының ірі кен орындарына тиесілі. Мұнда кен орындары 1300 м тереңдікке дейін барланған.

2. ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

2.1 Қолданылған материалдар

Құрамында көміртегі бар композициялық материалдардың ӨЖ-синтезі үшін келесі реагенттер алынды: ПА-4 маркалы алюминий ұнтағы (тазалығы 99%), хромит концентраты (кесте 1), электродты графит түріндегі көміртегі (тазалығы 95 %), кремний ұнтағы (тазалығы 98,5%). Байланыстырғыш ретінде кремнезем күлі және 15% $MgSO_4$ сулы ерітіндісі қолданылды. Кремнезем күлін ЭС-40 маркалы этилсиликат гидролизі арқылы күкірт қышқылының әлсіз ерітіндісімен (5%) дайындалған.

Кесте 2.1 – Хромит концентратының химиялық құрамы (Өндіруші "ТНК КАЗХРОМ"АҚ. Қазақстан республикасы, Ақтөбе обл., Хромтау қ.)

	Көрсеткіші	Құрамы , %	Талдау нәтижелері
.	Хром оксидінің массалық үлесі Cr_2O_3	28-35	Фотометриялық әдіс КФК-3-01 –ЗОМС
.	Судың салмақтық үлесі, артық емес	0,50	комплексометриялық әдіс
.	SiO_2 кремний диоксидінің салмақтық үлесі, артық емес	14	Фотометриялық әдіс КФК-3-01 –ЗОМС
.	Алюминий оксидінің салмақтық үлесі Al_2O_3 , артық емес	12	Фотометриялық әдіс КФК-3-01 –ЗОМС
.	Темірдің Fe салмақтық үлесі (жалпы)	17	Фотометриялық әдіс КФК-3-01 –ЗОМС
.	$t=1000^{\circ}C$ кезінде қыздыру кезіндегі шығындар, артық емес	0,99	Фотометриялық әдіс КФК-3-01 –ЗОМС
.	Гранулометриялық құрамы, мм	0.1	Кептіру әдісі, SNOL 67/350

2.2 Үлгілердің дайындалуы және эксперимент жүргізу әдістемесі. ӨЖС процесін жүргізу ортасы

Композициялық материалдарды алу үшін компоненттердің оңтайлы арақатынасын анықтау бойынша эксперименттер жүргізілді. Компоненттерді CAS электронды таразында өлшеп, фарфор ступкасында мұқият араластырылды.



Сурет 2.1 – CAS маркалы зертханалық электронды таразылар

Үлгілерді дайындау үшін қоспалар әр түрлі қатынастағы келесі компоненттерден дайындалады: алюминий ұнтағы, хром концентраты, электродты графит түріндегі көміртегі, кремний ұнтағы. Престелген үлгі алу мақсатында жартылай ылғалды қоспа дайындау үшін компоненттер қоспасына байланыстырғыш (кремнезем күлі және 15% $MgSO_4$ сулы ерітіндісі) қосылды. Қоспалардың ылғалдылығы шамамен 5-5,5 %-ды құрайды. Тәжірибе барысында қолданылған үлгілерден тығыз материалды алу үшін таблетка түріндегі цилиндрлік пресс-формада лабораториялық «RFP CARVER 03 Intelligent Pressure Meter» маркалы пресс көмегімен, 30 кН күш аралығында дайындалды (сурет 2.3). Содан кейін, үлгілер 18-22 °C бөлме температурасында 24 сағат бойы табиғи кептіруге арналған арнайы үстелде қалдырылды. Үлгілердің өлшемі: диаметрі (d)=20 мм және биіктігі (h)=25 мм. ӨЖ-синтез процесі алдын ала 950 °C дейін қыздырылған муфельді пеште (сурет 2.2) цилиндр тектес формалы пресстелген үлгілерді жандыру арқылы жүргізілді. Үлгілердің температурасы оптикалық пирометрдің көмегімен өлшенеді.



Сурет 2.2 – Муфельді пеш



Сурет 2.3 – Лабораториялық «CARVER» пресі

2.3 ӨЖС температурасын өлшеу құрылғысы

Муфельді пешке салынған үлгілердің ӨЖ – синтез температурасы оптикалық пирометр көмегімен өлшенді. Raytek Zi оптикалық пирометрі 600 °C ден 3000°C ке дейінгі аралықта температураларды өлшеуге арналған құрылғы.



Сурет 2.4 – ӨЖС температурасын өлшейтін «Raytek Zi» оптикалық пирометр

ӨЖС температурасын өлшеу кезіндегі құрылғының қателігі, өлшеу жүргізіліп жатқан температуралық интервалдың көрсеткішіне байланысты. Осыған байланысты 1500°C дейінгі температураны өлшеу кезіндегі қателік $\pm 0,5\%$ -ін, 1500-2000°C-ге дейінгі аралықта, көрсетілген температураның $\pm 1\%$ -ін құрайды, ал 2000°C-ден жоғары температураларды өлшеу кезінде, көрсетілген температуралардың $\pm 2\%$ -ға дейін жетуі мүмкін. Өлшеп алынған мәліметтерді, тікелей уақыт режимінде, компьютерден шығару үшін, прибордың арнайы қосымша стандартты PS-233C протоколын қолданатын порты бар. Соның көмегімен өлшелінген температураны, эксперимент барысында басынан соңына дейін жүргізуге және қадағалауға болады. Прибордың температураны табуының уақыт интервалы – 0,5 секундты құрайды [33].

2.4 Рентгенофазалық талдау әдісі (РФА)

Рентгенофазалық талдау әдісі әрбір фазаның рентгенограммаларына негізделген, ол дифракциялық шындардың серпінділігі мен қабықаралық қашықтықтар жиынтығымен сипатталады. Шашыраңқы сәулелену детектормен бекітілген кезде зерттелетін көлемде осы фазаның қабілеті мен мазмұнын көрсететін дифракциялық максимум қарқындылығы тіркеледі.



Сурет 2.5 – РФА талдауын жасайтын «ДРОН – 4М» дифрактометрі

Алынған дифракциялық деректер негізінде рентгенофазалық талдау әдісі фазалық құрамды анықтауға мүмкіндік береді: дифракциондық шыңдардың қарқындылығы мен қабықаралық арақашықтық мәндерінің негізінде материалдардың кристалды фазаларды идентификациялау және сандық талдау, яғни кристалдардың қоспасындағы қандай да бір фазалардың санын анықтау, сондай-ақ фазалық өтпелерді зерттеу.

Рентгенофазалық және рентгеноқұрылымдық талдау «ДРОН – 4М» дифрактометрі арқылы, $20^\circ \approx 10^\circ - 70^\circ$ интервал аралығында жұмыс істейтін, кобальт CoK_α сәулелерімен шағылыстыру арқылы жасалынды. Механикалық жолмен активтендіруден кейінгі TiB_2 және Al_2O_3 қосылыстар жолақтарының қалыңдығы өлшенеді. Мәні ұнтақ өлшемдеріне және кристалдық тордың деформациялануына байланысты, рентген сәулелерінің үлкейгенін анықтау үшін, төмен жылдамдықпен 1-2 град/мин, 40° тан 80° қа дейінгі аралықта қосымша рентгенограммалық түсірулер жүргізілді.

2.5 Сканерлеуші электрондық микроскоп және олардың элементтік құрамын талдау

Сканерлеуші электрондық микроскоп биік кеңістіктің (0,4 нм дейін) рұқсатымен объектінің бет жағының бейнесін алу үшін қолайлы және құрамы туралы ақпарат береді. Электрондық шоқтардың зерттелетін объектімен өзара әсерлесуіне негізделген. Қазіргі уақытта сканерлейтін электрондық микроскоп үлкен диапозонда 10 краттан 1000000 кратка дейін үлкейтеді. Ол оптикалық микроскопқа қарағанда 500 есе жақсы үлкейтеді.



Сурет 2.6 – Quanta 200i 3D СЭМ құрылғысы

Сканерлеуші электрондық микроскоптың негізгі қызметі – зерттелініп отқан үлгінің үлкейтілген суретін әр түрлі сигналдарда алу. Бағытталған микро сәуленің көмегімен бетті сканерлеу арқылы үлгінің кескінін шығаратын электронды микроскоптың бір түрі. Бұл жағдайда электрондар үлгінің атомдарымен өзара әрекеттесіп, бетінің топографиясы және үлгінің құрамы туралы ақпаратты қамтитын түрлі сигналдар шығарады. Электрондық сәуле шаблонды растрлық сканерлеуде, ал кескін алу үшін анықталған сигналдың қарқындылығымен үйлесімде сәуленің орналасуы сканерленеді.

Құрылымдық құрауыштардың өлшемін және синтезделген үлгілердің элементтік құрамын талдау Quanta 200i 3D растрлық сканерлеуші электрондық микроскопында жүргізілді

2.6 ӨЖС өнімдерінің беріктілік қасиеттерін анықтау әдістемесі

ӨЖС процесінен кейін алынған үлгілердің сығылуға беріктілік қасиеттерін «YES 2000 Type» лабораториялық сынақ машинасының көмегімен анықталды.

Тәжірибе кезінде алынған нәтижелер бойынша үлгілердің беріктілік қасиеттері теория жүзінде есептелінді. Сыналатын үлгілердің беріктілік шамасы ӨЖС процессіне дейін және ӨЖС-ден кейін өлшенді. Беріктілік шамасын анықтау үшін, үлгі өлшемдері: диаметрі (d)=20 мм және биіктігі (h)=25 мм болатындай пресс-формада үлгі дайындалды. Үлгіні «CARVER» преста престау арқылы үлгінің сынған кездегі динамометр көрсеткен шкала мәнін қолданып, оның механикалық әсерге беріктілік шамасын төмендегідей формула көмегімен есептедік:

$$\sigma = \frac{6,71 \times F}{3,14 \times 10^{-4}} \times 10$$

мұндағы, σ – механикалық әсерге беріктілік шамасы, МПа;

F – үлгі сынған кездегі динамометрдің көрсеткен шкаласының мәні, Н;

Осы формулаға сәйкес зерттелінге үлгінің сығылуға беріктілігін анықтай аламыз [32].

2.7 Синтезделген отқа төзімді үлгілердің жылуфизикалық және механикалық сипаттамаларын анықтау

Фазалық шекарадағы газ тәріздес оттегінің қатысуынсыз физика-механикалық өзара әрекеттесудің нәтижесінде ӨЖ – синтезі бағытындағы конденсацияланған жүйелердің жану физикасы бізге белгілі жылуфизикалық және физика-механикалық қасиеттері бар жаңа материалдарын жасауға мүмкіндік береді.

ӨЖ – синтездің қалпына келтіру ортасы бар жүйелер айтарлықтай қызығушылық тудырады. Мұндай орталарда жанудың екі сатылы процесі бар: оксидтерден элементтерді қалпына келтіру және олардың жаңа қосылыстар мен құрылым құрумен өзара әрекеттесуі.

Отқа төзімді материал қасиеттерінің көрсеткіштерінің бірі олардың отқа төзімділігі, яғни материалдардың жоғары температураға төзімділігі болып табылады. Отқа төзімді температураға байланысты отқа төзімді материалдар отқа төзімді (жұмсарту температурасы 1580-1770 °C), жоғары отқа төзімді (1770-2000 °C) және өте жоғары отқа төзімді (2000 °C жоғары) болып бөлінетіні белгілі.

Зерттелген материалдардың отқа төзімділігі “пироскоптар әдісімен” (Зейгер конусы әдісімен) анықталды. Сыналатын материалдардан құрамдарға сәйкес конустар дайындалды, олар отқа төзімді төсеніштерге орнатылып, “Тамман” пешіне (сурет 2.7) қойылды.



Сурет 2.7 – Үлгілердің отқа төзімділігін анықтайтын Тамман пеші



Сурет 2.8 – Температуралық сәулелену айнасы және Raitek Zi пирометрі

Отқа төзімділік қасиеті ретінде тәжірибе барысында сыналатын конус үшін, жұмсарту нәтижесінде еңкейіп, тіректің жоғарғы жағына тиген

көрсеткіш қабылданды. Температура Raitek 3i оптикалық инфрақызыл пирометрінің көмегімен өлшенді (өлшеу аралығы 600-3000 ° C).

3. НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

3.1 Компоненттер мен байланыстырғыштардың арақатынасының хромит концентраттары негізінде композиттердің синтезіне әсерін талдау

Хромит өнімдері жоғары отқа төзімділікке (1850 °C), деформацияның басталу температурасына 1470 °C және 20-дан астам ауа жылу алмастырғыштарының жылу кедергісіне, қышқыл және негізгі шлактардың әсеріне жақсы қарсылық көрсетуге ие, бірақ қалпына келтіру ортасында феррохром түзілу жағдайында бұзылады. Cr^{+3} қосылысы хром тотығуының ең тұрақты дәрежесі. Cr (III) қосылысы тотықтырғыш және тотықсыздандырғыш қасиеттерімен сипатталады. Хром (III) өз тотығу деңгейін Cr^{+3} -тен Cr^{+2} -ге дейін төмендетуге қабілетті [33].

Хромит сияқты, көміртегі отқа төзімді материалдары химиялық бейтарап қасиеттерге ие, олар негізгі және қышқыл шлактармен, қышқылдармен, сілтілермен әрекеттеспейді және деформацияланбайды. Алайда 600 - 700 °C температурада олар атмосферадағы оттегімен тотығады.

Құрамында көміртегі бар композициялық материалдардың СВ-синтезі үшін келесі реагенттер алынды: ПА-4 маркалы алюминий ұнтағы, хромит концентраты, электродты графит түріндегі көміртегі, кремний ұнтағы. Композиттік материалдарды алу үшін компоненттердің оңтайлы қатынасын анықтау үшін эксперименттер жүргізілді.

Кесте 3.1 – Зерттелген үлгілердің құрамы

№	Құрамы, %						Байланыстырғыш
	Al	Si	Хромит	C	MgO	CaF ₂	
1	13	6	41	30	10	-	Кремнезем күлі
2	13	6	36	35	10	-	Кремнезем күлі
3	14	6	40	28	10	2	MgSO ₄
4	14	6	35	33	10	2	MgSO ₄
5	14	6	30	38	10	2	MgSO ₄

3.2 ӨЖС процесінен кейінгі үлгілердің рентгенофазалық талдау нәтижелері

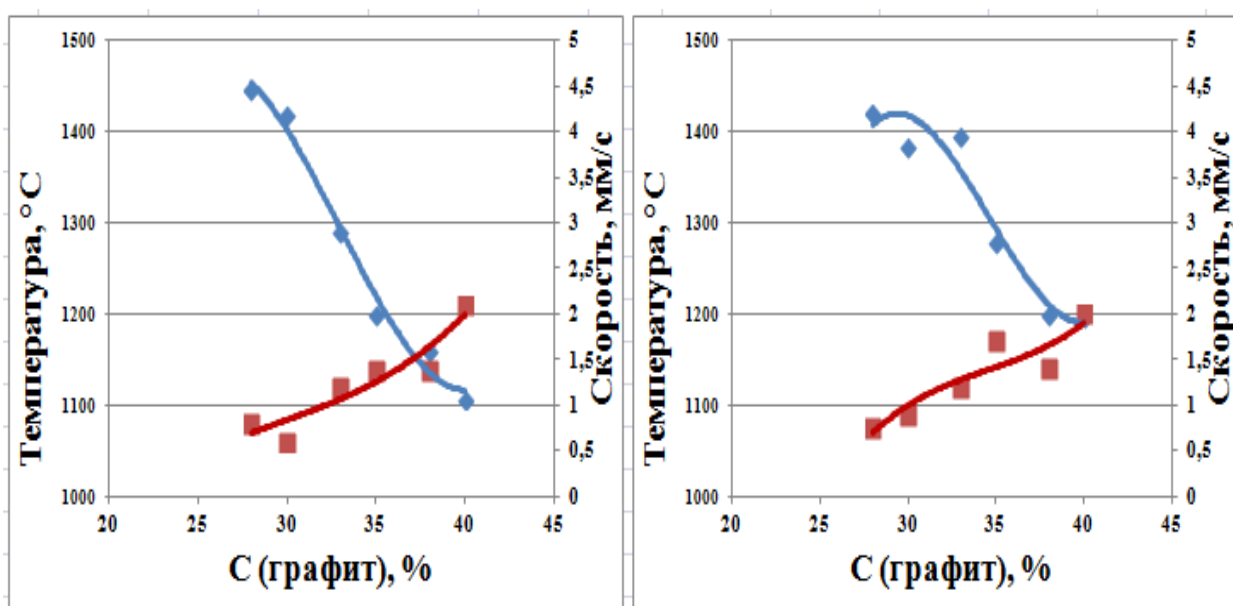
Тәжірибе барысында алынған үлгілердің фазалық құрамын кобальтты Ка-сәулеленуді қолдана отырып, “ДРОН-4М” дифрактометрінде рентгенофазды талдау арқылы анықталды. Реакцияның толықтығы синтезделген өнімдердің фазалық құрамымен анықталды. Төмендегі 3.2 – кестеде рентгендік фазалық талдау нәтижелері көрсетілген.

Кесте 3.2 – Құрамында синтезделген көміртегі бар үлгілерді сандық рентгенофазалық талдау нәтижелері

№	Фазалар құрамы, %									
	Mg ₂ SiO ₄	SiO ₂	SiC	MgAl ₂ O ₄	Cr ₅ Si ₃	Cr _x Si _y C _z	Al ₂ O ₃	C	Si	MgO
1	8,5	6,7	6,6	52,1	-	-	6,9	6,5	3,3	1,6
2	10,1	5,7	-	15,9	-	-	7,2	11,8	15,8	5,9
3	-	-	14	54,5	12,4	4,8	-	14,2		
4	-	-	13,3	49,9	20,3	8,0	-	8,5		
5	-	-	14,3	55,5	16,5	-	-	11,2		2,5

Тәжірибелер барысында үлгілердің синтезінің температуралық параметрлерінен басқа, оның тұтануы мен алюминий металының жану жылдамдығы тіркелді.

Жану процесінің температурасы мен жылдамдығының арақатынастарының нәтижелері 3.1 – суретте көрсетілген.



а)

б)

Сурет 3.1 – Жану жылдамдығы мен температурасының графит құрамына тәуелділігі (байланыстырғыш: а – магний сульфаты, б – кремнезем күлі).

Сандық рентгенофазалық талдау мәліметтерінен (кесте – 3.2) және синтез процесінде пайда болатын жану жылдамдығы мен температурасының тәуелділігіне (сурет – 3.1) форстеритті (Mg₂SiO₄), кремний еркін оксиді (SiO₂), кремний карбиді (SiC), алюмагнезиалды шпинель (MgAl₂O₄), алюминий оксиді, силикохром (Cr₂Si₃) және Cr_xSi_yC_z түріндегі макс-фазаны қамтитын күрделі көп компонентті жүйенің пайда болуы анықталды.

Зерттелген үлгілерде көп кездесетін басым қосылыс ретінде алюиномагнезиальды жоғарғы температуралы шпинель ($T_6 - 2105\text{ }^{\circ}\text{C}$) болып табылады, оның құрамында 15,9 (2 үлгі) бастап 55,5 % (5 үлгі) дейін, содан кейін хром силикаты (Cr_5Si_3) 12,4 – 20,3 % (3-5 үлгі), кремний карбиді (SiC) 6,6 – 8,2 % (1, 3-4 үлгі) және макс-фазасы ($\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$) 4,8 – 8 % (3, 4 үлгі) болады. Байланыстырушы заттар (кремнезем күлі және MgSO_4) фазалық түзуші кешендердің таралуына әсер ететіндігі көрсетілді. Байланыстырғыш ретінде кремнезем күлінің қатысуымен форстериттің, еркін алюминий оксидінің және кремний оксидінің пайда болуы байқалады, алайда, хром силикаты (Cr_5Si_3) және макс-фазасы ($\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$) пайда болмайтындығы көрсетілді (1 және 2 үлгі).

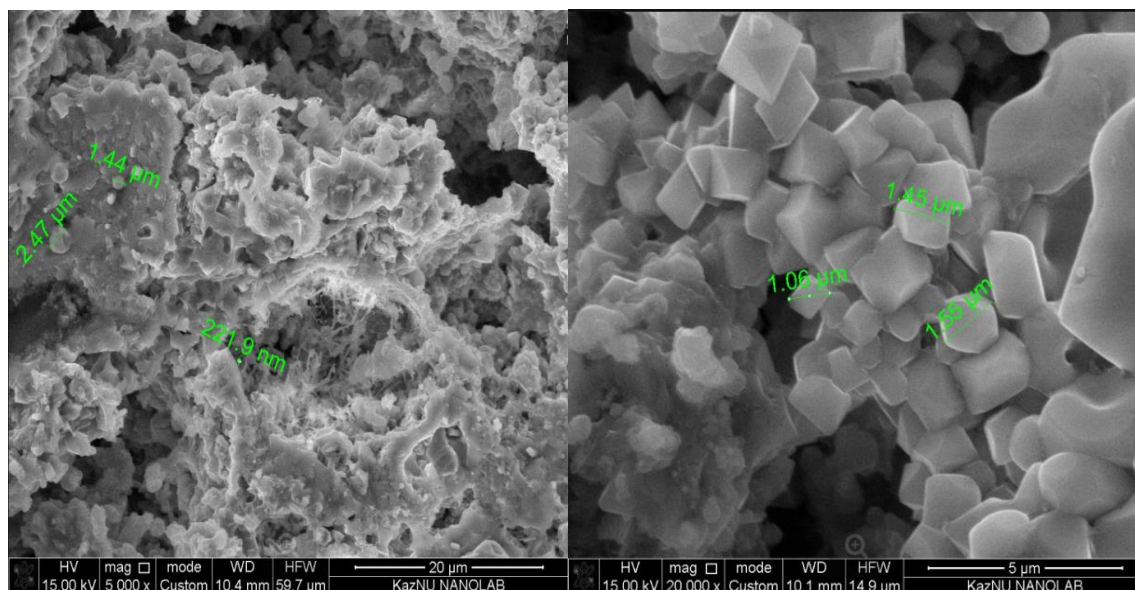
Құрамында сульфат-магний байланыстырушы компоненті бар фторлы кальций аз қосылған үлгілер хром силикаты (Cr_5Si_3) және макс фазалық қосылыстардың (Cr_2SiC) синтездеріне ықпал етеді. Сонымен қатар, соңғы қосылыс (Cr_2SiC) 35% хромит және 33% көміртегі бар үлгіге тән.

Магний сульфаты (сурет – 3.1a) мен кремнезем күлін (сурет – 3.1б) байланыстырушы ретінде қолдануға байланысты жану процесінің жылдамдығы мен реакцияның өту температурасын зерттеу барысында, бірінші жағдайда жану температурасының $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ дейін көтерілуі және реакцияның аяқталуы кезінде $1115\text{ }^{\circ}\text{C}$ дейін төмендеуі байқалады. Екінші жағдайда – жану процесі $1410\text{ }^{\circ}\text{C}$ төмен температурада өтеді, ал реакцияның аяқталуы $1190\text{ }^{\circ}\text{C}$ температура кезінде болады. Ұқсас үлгілер құрамы (2 және 4 үлгі нөмірлері) және үдерістер ағымының жылдамдығы бойынша графиктердегі нүктелерді зерттей отырып, байланыстырғыш ретінде магний сульфатымен ӨЖС процесі жануының орташа жылдамдығы 1,1 мм/сек, ал кремнезем күлімен 1,3 мм/сек құрайтыны анықталды. Бұл реакцияға қатысқан оттегі мөлшерімен байланысты. Тәжірибе барысында көрсетілгендей оттегінің мөлшері 15,4% - ға (байланыстырғыш кремнезем күлімен) артады, жану процесі аяқталғаннан кейін үлгілердің бетінде жоғарғы температура ($1190\text{ }^{\circ}\text{C}$) ұзақ сақталатынын байқалды. Бұл сульфат-магний байланыстырғыш үлгілеріне қарағанда $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ жоғары. Осылайша, ӨЖ-синтез барысында температураның жоғарылауы және жану жылдамдығының төмендеуі хромның макс-фазалық қосылыстардың пайда болуына ықпал етеді.

3.3 СЭМ нәтижелері бойынша үлгілердің құрамын талқылау

Құрылымдық құрауыштардың өлшемін және синтезделген үлгілердің элементтік құрамын талдау Әл-Фараби атындағы қазақ ұлттық университетінің құрамындағы ашық түрдегі ұлттық нанотехнологиялық зертханада, “Quanta 200i 3D” сканерлеуші электронды микроскопында жүргізілді.

Quanta 200i 3D растрлық сканерлеуші электронды микроскопиялық тәжірибелер нәтижесі хром силикаты (Cr_5Si_3) және макс-фазалық түзүліспен ($\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$) байланысты, Cr_2SiC қосылыстар түріндегі алюмагнезиалды шпинель мен кремний карбидін кристалдау процесін көрсетті (сурет – 3.2).

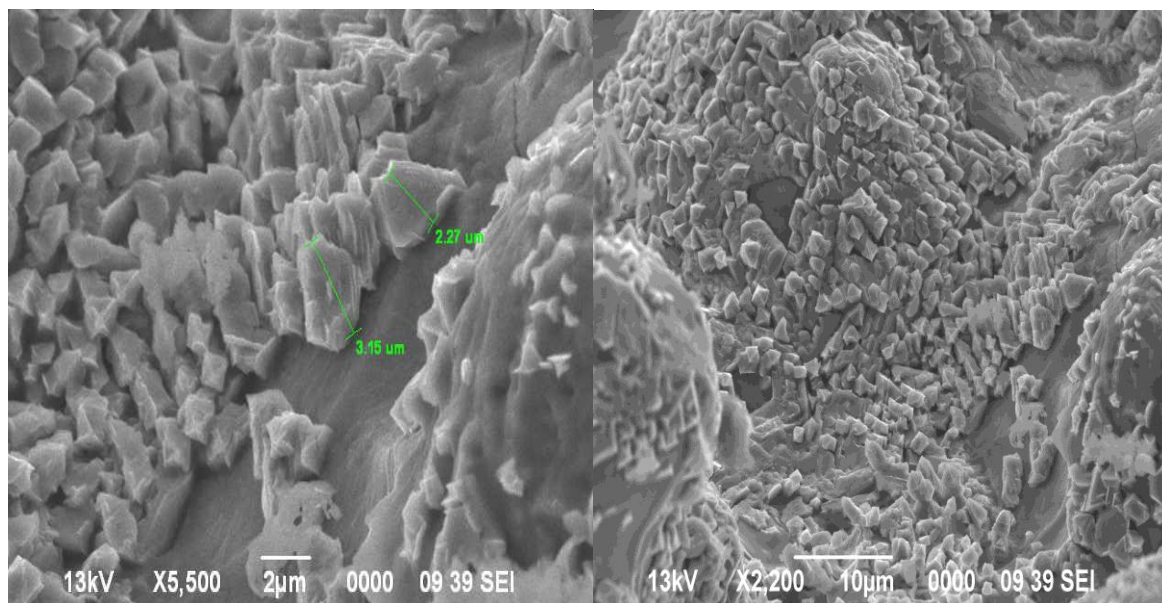


а – x5000

б – x20000

1 – MgAl_2O_4 кристалдары, 2 – Cr_5Si_3 және Cr_2SiC байланысты конгломераттар

Сурет 3.2 – Байланыстырғыш магний сульфаты көмегімен алынған (№4) үлгінің микрофотографиясы



а – x5500

б – x2200

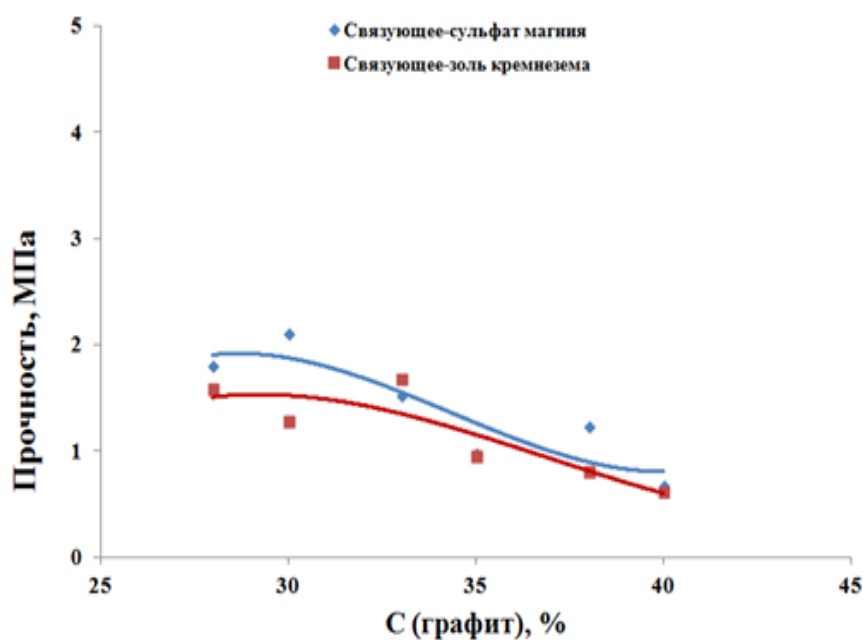
Сурет 3.3 – Байланыстырғыш кремнезем күлі көмегімен алынған (№5) үлгінің микрофотографиясы

3.2 – суреттен үлгі бөлшектерінің мөлшері 0,8-ден 3 μm -ге дейін тығыз (ұсақ тесіктермен) болғаны көрінеді. Осылайша, хромит концентраты негізіндегі композиттерді сканерлеуші электронды микроскоп көмегімен зерттеу барысында көміртекті ортада ӨЖ-синтезі процесінде $\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$, Cr_2SiC , Cr_5Si_3 , SiC түріндегі макс-фазалар пайда болатынын көрсетті.

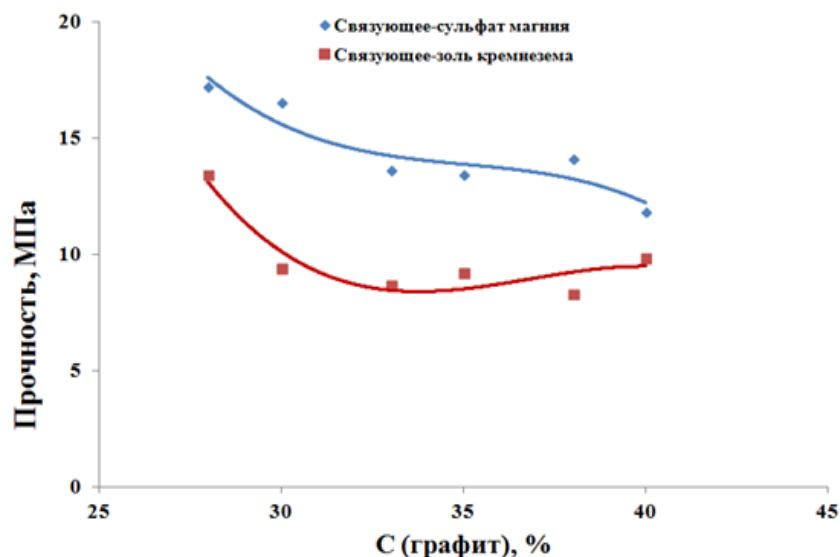
3.4 Үлгілердің анықталған беріктілік қасиеттерін талдау

Хромит концентраты негізінде алынған үлгілердің физикалық-механикалық қасиеттерін зерттей отырып, қысу кезіндегі беріктік шегі байланыстырушы түріне (магний сульфаты, кремнезем күлі), сондай-ақ қалпына келтіру ортасын жасайтын көмірграфит материалына байланысты екендігі анықталды.

Алынған қисықтардан көрініп тұрғандай (3.4-сурет) сығу кезіндегі беріктік шегі ӨЖ – синтез реакциясына ұшырамаған үлгілермен салыстырғанда (7-10 есе) ӨЖ – синтезді жүргізу кезінде айтарлықтай артады (3.4а-сурет). Үлгілердің құрамындағы көміртегі құрамының ұлғаюымен ӨЖ – синтез кезіндегі беріктік шегі байланыстырушыға байланысты болады: магний сульфатымен беріктігі 13,5-тен 9 МПа-ға дейін, ал кремнезем күлімен 17,5-тен 12 МПа-ға дейін төмендейді. Сонымен қатар, беріктіктің күрт ауытқуы үлгілерде 27-ден 33% - ға дейін көміртегі құрамы нүктелерінде байланыстырғыш ретінде магний сульфаты қолданған бұйымдарда байқалады. Байланыстырғыш кремнезем күлімен үлгілерде көміртегі құрамынан беріктіктің түсу қисығы тегіс (3.4б-сурет).



а – ӨЖ-синтезге дейін



б – ОЖ-синтезден кейін

Сурет 3.4 – Хромит концентраты негізіндегі зерттелген ОЖС композиттердің физика-техникалық беріктік сипаттамалары

Материалдардың беріктік сипаттамаларындағы айырмашылықтар алюминий тотығуының кинетикалық процестерімен және қосылыстардың макс-фазасы синтезінің өтпелі фазалық процестерімен байланысты. Жоғарыда рентгенофазалық талдау нәтижелері көрсетілгендей, макс-фазалардың үштік қосылыстардың түзілуі сульфат-магнийлі байланыстырғыштары бар үлгілерге тән қасиет және олардың беріктік көрсеткішінің төмендеуі оларға ілесіп қатар жүретін реакция процестерімен байланысты.

Тәжірибе барысында үлгілердің беріктілік сипаттамаларын зерттеу кезінде (3.3-кесте), сондай-ақ олардың беріктігінің сульфат-магний байланыстырғышында 32,4-тен 59,6% - ға дейін артуы байқалды.

Кесте 3.3 – Зерттелінген үлгілердің ОЖС процесінен кейінгі беріктілік сипаттамалары

Үлгілердегі көміртегі құрамы, % (байланыстырғыш – магний сульфаты)	Беріктілік қасиеті, МПа	Үлгілердегі көміртегі құрамы, % (байланыстырғыш – кремнезем күлі)	Беріктілік қасиеті, МПа
28	17,2	28	13,42
30	16,56	30	9,42
33	13,63	33	8,68
35	13,42	35	9,21
38	14,13	38	8,31
40	11,84	40	9,86

3.5 Хромит концентраты негізіндегі құрамында көміртегі бар композиттердің жылу физикалық қасиеттеріне талдау жасау

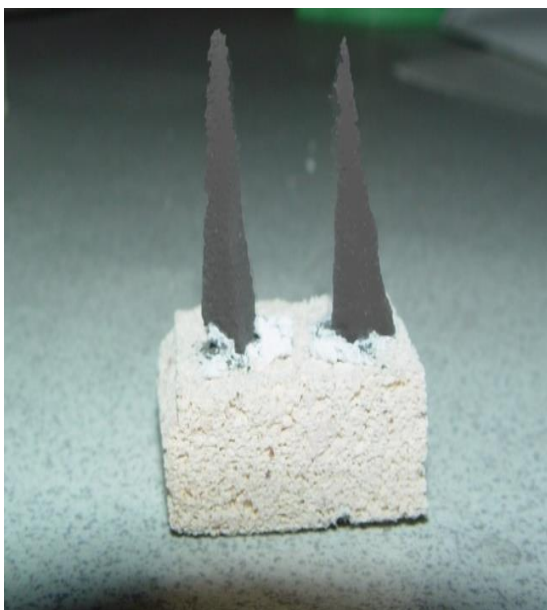
Алынған үлгілердің жылуфизикалық сипаттамаларын зерттеу барысында жылу сыйымдылығы мен жылуөткізгіштік коэффициентінің жақсы көрсеткіштерін көрсетті, бұл жоғары термомеханикалық қасиеттері бар отқа төзімді материалды сипаттауға мүмкіндік береді - жоғары ауыспалы жылу жүктемелеріне жылу төзімділігі (кесте 3.4).

Жоғарыда айтылғандай, материалдың жоғары жылуөткізгіштігі меншікті жылу ағындары түрінде жылу энергиясын жедел тарату нәтижесінде термон кернеуін төмендетеді. Жылу ағындары өтетін отқа төзімді үлгілердің гипотетикалық қабаттарын зерттеу барысында жеткілікті жылу өткізгіштік кезінде кернеудің шоғырлануы болмайды және үлгілердің денесінің кеңеюі кезінде реакция күші олардың беріктігінен едәуір төмен болады. Зерттелген үлгілердің көрсеткіштері бойынша отқа төзімділіктің жылу сыйымдылығын бақылау кезінде олар температураның күрт ауытқуына жоғары төзімді көміртекті бұйымдарға тән екендігі анықталды.

Кесте 3.4 – Хромит концентраты негізіндегі көміртекті Композиттердің жылу физикалық қасиеттері

Үлгілердің номері	Меншікті жылу сыйымдылық, С, кДж/кг·°С	Жылу өткізгіштік коэффициенті λ , Вт/м
1	0,630	$30,3 \cdot 10^{-3} t_{cp}$
2	0,680	$29,8 \cdot 10^{-3} t_{cp}$
3	0,790	$33,6 \cdot 10^{-3} t_{cp}$
4	0,880	$34,4 \cdot 10^{-3} t_{cp}$
5	0,926	$36,6 \cdot 10^{-3} t_{cp}$

Меншікті жылу сыйымдылығы (С, кДж/кг·°С) және жылу өткізгіштік коэффициенті (λ , Вт/м) бойынша тәжірибе барысында алынған мәліметтерді сипаттай отырып, макс-фаза құрамының артуымен (3-5 үлгілердің) көрсеткіштері олардың реакциялық химиялық процестерінің түзілуін көрсететіні анықталды. Осы процестерді тұрақтандыру және отқа төзімділікті арттыру үшін екі сатылы тәжірибе пайдалану қажет: біріншісі – синтез және екіншісі – құрамында жоғары макс-фаза бар бұйымдарды дайындау.



а – тәжірибеге дейін



б – тәжірибеден кейін

Сурет 3.5 – Төсеніштердегі отқа төзімді конустардың сыналатын үлгілері

Төмендегі кестеде тәжірибе барысында анықталған хромит концентраты негізіндегі көміртекті композиттердің отқа төзімділігінің нәтижелері келтірілген.

3.5-кестеден үлгілердің отқа төзімділігі оның фазалық құрамымен байланысты екені көрінеді. Құрамында кремний еркін оксидінің болуы балқу температурасының 1420 °C баяу түзілуіне байланысты отқа төзімділікті 1520-1560 °C дейін төмендетеді. Сондай-ақ графиттің төмендеуі үлгілердің отқа төзімділігінің (3 үлгі), оның көрсеткіштерін 1580 °C дейін төмендетуге әсер етеді, 4 және 5 үлгілері ең жоғары отқа төзімділік көрсеткіштеріне ие.

Кесте 3.5 – Хромит концентраты негізіндегі көміртекті композиттердің отқа төзімділігі

Үлгілердің реті	Көміртегі құрамы, %	Отқа төзімділік температурасы, °C
1	30	1560
2	35	1520
3	28	1580
4	33	1820
5	38	1810

Осылайша, зерттеулер құрамында хромит минералдары бар көмірграфитті отқа төзімді заттар бұйымдардың физика-механикалық, жылу физикалық және отқа төзімді сипаттамаларын, сондай-ақ олардың

металлургиялық процестердің агрессивті жағдайларына төзімділігін жақсартатын жаңа фазалардың (максфазалар мен карбидтердің) пайда болуына ықпал ететінін көрсетті.

ҚОРЫТЫНДЫ

Жасалынған тәжірибе барысында әртүрлі байланыстырушы көмегімен хромит концентраты негізіндегі көміртекті композиттердің ӨЖ-синтезінің оңтайлы шарттары және қосылыстары алынды. Қолданылған байланыстырушылардың табиғатына байланысты синтезделген өнімдердің құрамы және олардың қасиеттері анықталды. Тәжірибе барысында бастапқы қоспадағы графит құрамының 33% - ға дейін артуы SiC пайдалы фазасының қалыптасуына алып келетіні, және ол өз кезегінде үлгілердің отқа төзімділігін және беріктілік қасиеттерін арттыратыны анықталды. Байланыстырғыш ретінде кремнезем күлін қолданған үлгілер ӨЖ-синтездің жоғары температурасына ие екендігі анықталды, рентгенофазалық талдау нәтижелері бойынша бұл кремний карбидінің түзілуіне ықпал ететіндігі көрсетілді. Байланыстырғыш ретінде магний сульфаты ерітіндісін пайдаланғанда үлгілердің жану температурасы төмен болады, сонымен қатар рентгенофазалық талдау нәтижелері бойынша композиттің эрозиялық тұрақтылығын төмендететін интерметалды фаза түзілетіні анықталды. Жұмыс күнтізбелік жоспарға сәйкес толық көлемде орындалды.

ҚЫСҚАРТЫЛҒАН СӨЗДЕР

ӨЖС – Өздігінен таралатын жоғары температуралы синтез.

РФА – Рентгенофазалық анализ.

ЭС – этилсиликат.

СЭМ – сканерлі электронды микроскоп.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов //Успехи химии.- 2004.- Т.73, №2.-С. 157-170.
- 2 Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Сычев А.Е. Приемы регулирования дисперсной структуры СВС-порошков: От монокристаллических зерен до наноразмерных частиц // Изв. ВУЗов.- 2006. №5.- С.9-22.
- 3 Стрелов К.К., Мамыкин П.С. Технология огнеупоров 4-е издание, перераб. и доп. - Москва, Металлургия, 1988. - 528 с.
- 4 Кащеев И.Д. Свойства и применение огнеупоров Справочное издание. М.: Теплотехник, 2004г, 352 с.
- 5 Кащеев И.Д. Оксидноуглеродистые огнеупоры М: Интермет Инжиниринг, 2000. - 265 с. ISBN:5-89594-031-5.
- 6 Хромитовые руды // Казахстан. Национальная энциклопедия. — Алматы: Қазақ энциклопедиясы, 2005. — Т. II. — ISBN 9965-9746-3-2.
- 7 Полезные ископаемые. —М. Недра, 1982.- С 383.
- 8 Ваганов В. Е. Структурообразование при спекании порошковых материалов системы железо-углеродные нанотрубки (нановолокна) / В. Е. Ваганов, В. Д. Захаров, Д. В. Абрамов, С. Н. Ратиев, А. Д. Рябцев, В. В. Пашинский, Л. А. Соловьева // Материаловедение. - 2011. № 2. - С. 53-56.
- 9 Каманина Н. В. Влияние углеродсодержащих наноструктур на оптические и физические свойства материалов включая жидкие кристаллы / Н. В. Каманина, В. Е. Ваганов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2010. – Вып. 2. – С. 5-24.
- 10 Фетисов Г.П., Карпман В.М., Матюнин В.С. и др. Материаловедение и технология металлов / М.: Высшая школа, 2001.
- 11 Левашов Е.А., Рогачев А.С. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.:МИССИС, 2011. -377 с.
- 12 Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. – Черноголовка: ИСМАН, 2002. – 234 с.
- 13 Ю.Г. Высокотемпературное трение тугоплавких соединений / Ю.Г. Ткаченко, Д.З. Юрченко, М.С. Ковальченко // Порошковая металлургия. – 2008. – № 1/2. – С. 167 – 177.
- 14 Изделия хромитопериклазовые – огнеупорные материалы. Ogneupor.ru producchiya/izdeliya..., 2018.
- 15 Хромитовые огнеупоры (Все о металлургии). Metal-archiv.ru › metallurdii/2015.
- 16 Оксиды хрома. Справочник химика 21. Chem21.info › (2301). Ru.wikipedia.org › wiki/Оксиды хрома 2014
- 17 Огнеупорные материалы. Metallurgy.zp.ua.2017.

18 Сметкин А.А., Майорова Ю.К. Свойства материалов на основе МАХ-фаз (обзор). Вестник ПНИПУ (Пермь). Машиностроение и материаловедение. Т.117.- №4.

19 Горшков В.А., Милосердов П.А. и др. Синтез материалов на основе МАХ-фазы Cr_2AlC и оксида алюминия методом СВС-металлургиию Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка. www.ism.ac.ru > gorshkov.

20 S.M. Fomenko, A.Kh. Akishev, S. Tolendiuly, Study of intrastructural stresses under the influence of uneven heat loads, XVII International Conference of Refractors and Metallurgists, 2019.

21 Стрелов К.К. Теоретические основы технологии ог- неупорных материалов. - М.: Metallurgia, – 606 с. (1996).

22 Григорьев С.Н., Кузин В.В., Буртон Д., Батько Н Д. Влияние тепловых нагрузок на напряженно-дефор- мированное состояние режущих пластин из керами- ки на основе оксида алюминия. // Вестник машино- строения. – С.68-71(2012).

23 Sayel M.F, Ghazi S.A, Suleiman, Q.A. Improvement of the Refractoriness under Load of Fire-Clay Refractory Bricks //Adv.Theor.Appl.Mech.–V.5(4),-P.161-172(2012).

24 Григорьев С.Н. Влияние свойств керамики на на- пряженно- деформированное состояние режущей пластины в условиях установившейся теплопрово- дности. // Вестник машиностроения. - №4. - С.76-80 (2012).

25 Olokode O.S, Aiyedun P.O., Raheem D.M, Owwoyee F.T, Anyanwu 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).

26 Перепелицын В.А., Остряков Л.В., Острякова И.В. Ге- незис трещин в огнеупорах // Новые огнеупоры. - N 3. - С.17-18 (2015).

27 Osarenmwinda J.O., Chukwuemeka P. Performance Evaluation of Refractory Bricks produced from locally sourced Clay Materials // J. Appl. Sci. Environ. Manage.- V.18, №2, - P.151-157 (2014).

28 Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Пацера Е.И., Погожев Ю.С., Рупасов С.И., Рогачев А.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез перспективных керамических материалов для технологий осаждения функциональных наноструктурных покрытий // Известия вузов. Цветная металлургия. -2010. -№ 5. -С. 27-53.

29 Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспрастраняющегося высокотемпературного синтеза материалов. –М.: Машиностроение – 1, 2007. - 471 с.

30 Бутягин П.Ю., Быстриков А.В. Об инициировании химических реакций при разрушении твердых тел. – В кн.: Материалы пятого Всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел, Таллин, 1975, С. 63 – 78.

31 Гордиенко С.П.,Т.М. Евтушок, Е.А. Рокицкая, Г.Л. Жунколский. Термодинамический анализ химического взаимодействия компонентов системы Cr – CrB₂ с воздухом при повышенных температурах// Порошковая металлургия. – 2003. – № 7/8. – С. 91 – 96.

32 Акишев А.Х., Фоменко С.М., Толендиулы С., Қашқынбай Д.Т., Рахым Н.Т. Внутроструктурное температурное напряжение – основной фактор разрушения огнеупоров // Горение и плазмохимия. – 2019.-№17.- С.33-39.

33 S. Tolendiuly, S. M. Fomenko, A. Akishev, N. Rakhym, D. Kashkynbai. OBTAINING CARBON – CONTAINING COMPOSITES BASED ON ILMENITE AND CHROME CONCENTRATE BY SHS // XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis Moscow, Russia, 16-20 сентября 2019 г. -594 p.

А Қосымшасы Жарияланған мақалалар тізімі

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. Alfe.....	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. Қашкынбай, Н.Т. Рахым.....	33
CONVERSION OF BIOETHANOL OVER OXIDE CATALYSTS G.Y. Yergaziyeva, S. Tayrabekova, M. Mambetova, S.Organbayeva, 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. Altugan, 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

Внутрискруктурное температурное напряжение – основной фактор разрушения огнеупоров металлургических печей

А.Х. Акишев¹, С.М. Фоменко¹, С. Төлөндүтү^{1,2}, Д.Т. Қашкынбай^{1,2}, Н.Т. Рахым^{1,2}

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

² Saibayev University, ул. Саипова, 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 способствуют 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 300 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 температур. Установлено, что изменение температурных напряжений зависит от фазовых изменений при тепловом воздействии на огнеупор.

Ключевые слова: Удаленный 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 граничащими 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

*Оригинальный автор
E-mail: sonat_tolenduty@mail.ru (С. Төлөндүтү).

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 приближения 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. Изучение воздействия тепловых потоков на огнеупорные материалы и возникающих температурных напряжений при градиенте температур проводили на микро-, макроструктурном уровнях.

Результаты и обсуждение

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

Схема размещения термопар в контрольных точках представлена на рисунке 1.

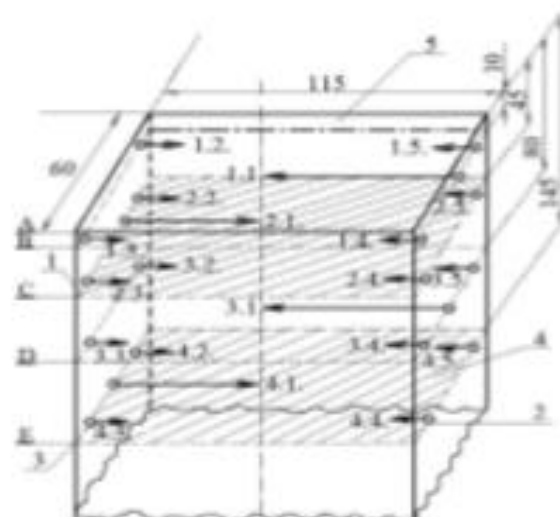
Исследование теплофизических процессов в огнеупоре осуществлялось при шоковом нагреве нагреве торца кирпича в предварительно разогретой печи (а) и медленном нагреве (б) изделия вместе с печью.

Послойное измерение температур 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, температурно- и теплопроводности минералов и модуля упругости изделий. Модуль упругости периклазовых изделий определяли динамическим методом с использованием генератора ультразвуковых колебаний, а коэффициент Пуассона – стандартным методом на кубиках с размером ребра 60 мм.

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

Графические кривые изменения в координатах



1 – торец кирпича; 2 – отверстие для установки термопар; 3 – глубина установки термопар в кирпиче; 4 – выделенные исследуемые слои кирпича; 5 – торцы кирпича. Обозначение точек: 1.1 + 1.5 – точки установки термопар 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 изделия

Рис. 3. Схема установки термопар 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 мажорном микропространстве изделия. 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 межкристаллического и фазового состава материала.

Таблица 1

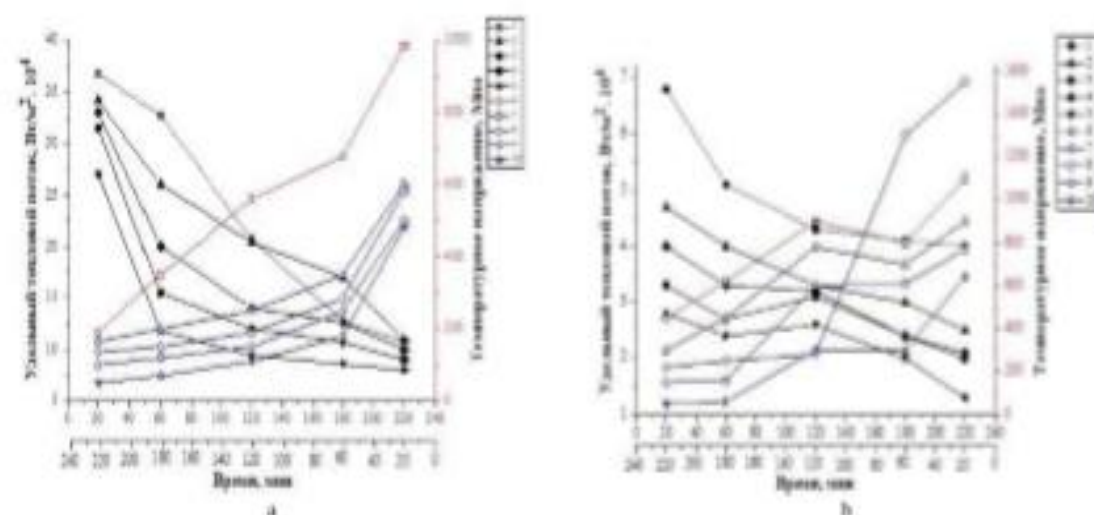
Исследуемые периклазовые изделия

Индекс массы	Наименование периклазовых огнеупоров	Размер зерен, (мм), состав, %						
		7-5	5-3	3-2	3-0,5	1-0,5	1-0,063	<0,063
M-1	Мелкозернистый	-	-	-	-	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.

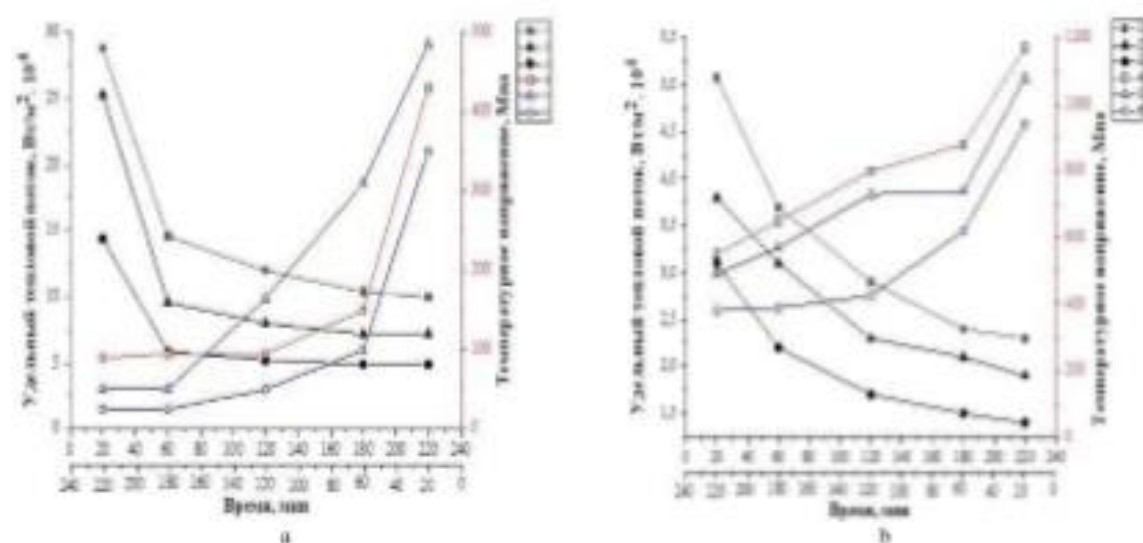
На рисунке 3 (а, б) показано, что температурные напряжения снижаются в приповерхностном слое (АВ) на 30 %, а в удалении от поверхности (АЕ) на 22 %. В структуре огнеупора на уровне слоя АЕ температурные напряжения в начальной стадии увеличиваются в 6,7 – 8 раза, а по истечении времени этот показатель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

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

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

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

В частности, приповерхностный 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) пероксидных огнеупоров различного фракционного состава масс (таблица 1) в координатах температура – время. Обозначение: 1, 4 - М-2; 2, 5 - М-3; 3, 6 - М-4

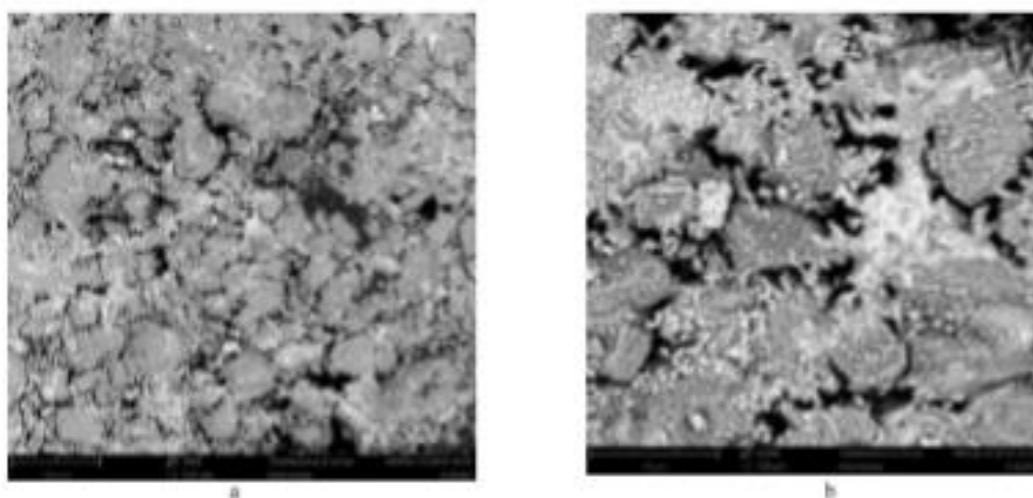


Рис. 4. Изменение удельных тепловых потоков (кривые 1 - 5) и температурных напряжений (кривые 6 - 10) в зернах пероксидных огнеупоров в координатах температура - время

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 появившихся микротрещинах и их разветвлениях.

Рассматривая структуру лицевой стороны поверхности огнеупора на рисунке 5 можно заметить, что она испещрена капальными 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.

Рентгенографический, фазовый анализ и микроструктурные исследования шлама кирпича, не подвергнутого термообработке (рисунок 6) показали, что зерна периклаза (область 1) содержат

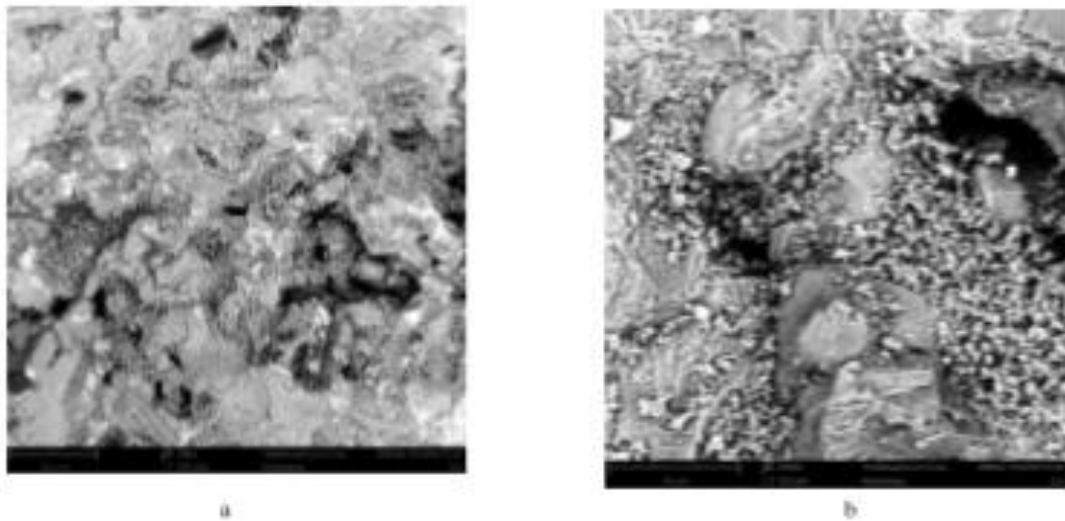


Рис. 5. Микроструктура лицевой поверхности периклазового огнеупора после температурного импульсного воздействия. Увеличение: а) $\times 500$, б) $\times 2500$. Темное поле – поры

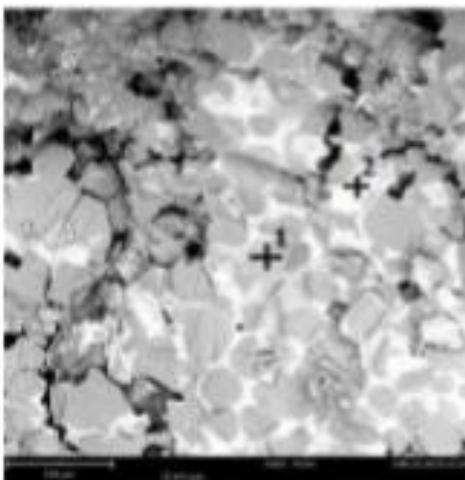


Рис. 6. Микроструктура излома периклазового огнеупора, не подвергнутого термообработке. Увеличение: $\times 500$. Исследование минерального фазового состава в точке: 1 – периклазовая область, 2 – силикатные включения

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

Область (2) представлена в виде силикатных включений, в которой обнаружены легкоплавкие минералы: монтморионит ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$), гидратная форма алумосиликата ($\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})$), следы свободного кварца и кристобалита.

Общий фазовый состав периклазового огнеупора составил, вес. %: MgO – 94,6, монтморионит – 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 изменения температурных напряжений в зависимости от фракционного состава и размера зерен шихты. Показано, что с повышением температуры температурные напряжения уменьшаются синхронно снижению удаленного теплового потока. С увеличением размера зерна в шихте снижение температурные напряжения снижаются 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 накопленных 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 состояний и как следствие изменяют прочность огнеупора. Умеренные термонапряжения и высокие температуры способствуют упрочнению материала в результате закаливания микродефектов. В процессе спекания образовались в результате диффузии химические соединения и твердые растворы

формируют межфазные напряжения с заданными физико-химическими свойствами. Настоящая работа выполнена при поддержке Комитета Науки МОН РК в рамках грантового финансирования научных исследований (проекта ИРН AP05134808).

Литература

- [1]. Кашков 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., Sukiman, 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]. Olukode O.S., Aiyedun P.O., Raheem D.M., Owoyeye F.T., Anyanwu 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]. Перепечицын В.А., Остраков Л.В., Остракова И.В. Генезис трещин в огнеупорах // *Новые огнеупоры.* – №3. – С.17-18 (2015).
- [8]. Okaforwindu J.O., Chukwemeka 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. Акишев¹, С.М. Фоменко¹, С. Толандыұлы^{1,2},
Д.Т. Қашқымбай^{1,2}, Н.Т. Рахым^{1,2}

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

²Satbayev University, Setbayev kesh, 22a, Almaty, Kazakhstan

АНДАТПА

Жұмыс отқа төзімді материалдарда температура градиенті мен жыту ағысы есерінен пайда болатын

температуралық кернеулерді зерттеуге арналған. Материалда болып жатқан микро- және макродеңгейлік құрылымдық процестер өсірілген темір-балық қондырғыда зерттелді. Жұмыс бетінен және ішкі құрылымдық элементтермен шеткі қабырғаларда векторлық кернеулердің пайда болуына периклазды отқа төзімді жыту жылулық ағындармен есері зерттелген. Макро- және микроқұрылымдық зерттеулер қарымды жыту ағындары мен пайда болатын температуралық кернеулер, құрылымдық ақаулардың пайда болуы мен кристаллдарлық байланыстардың үзілуіне мұқият ететінін көрсетті. Осы процесс кезінде пайда болатын температуралық кернеулер мен ауыспалы жүктемелер материалдағы ертүрлі өлшемдік блоктар түріндегі құрылымның күрделі элементтеріне қарайды.

Жытулық жылулық ағындар кезіндегі құрылымдық және фазалық өзгерістердің электронды-микроскопиялық зерттеулер нәтижелері көптірілген. 500-ден 1500 °C-ге дейінгі және қыздыру жылдамдығы 5-тен 45 °C/снн аралығындағы ішкі құрылымдық және фазалық құрылымның қабырғалық өзгерісі көрсетілген. Материалдың кристаллдарлық және дендралық байланысындағы фазалық құрылымның өзгерісі, ауыспалы таңбаға не жүктемелер кезінде туындайтын терісхалық кернеуге қосылды, бұл өз кезегінде температураға байланысты кернеуді төмендетеді немесе оны арттырады. Температуралық кернеулердің өсеруі отқа төзімді материалға жытулық есер ету кезіндегі фазалық өзгерістерге байланысты өкелі анықталды.

Түйінді сөздер: Мәңгілік жыту ағыны, периклазды отқа төзімді материал, терісхалық 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. Tolanduly^{1,2}, D.T. Kaskymbay^{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 the effect of thermal impulse flows in periclase refractories on the occurrence of vector stresses in the coastal layers from



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: PHYSICOCHEMICAL 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 $\text{B}_5\text{C}_3\text{N}_2$ 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 $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$ 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 25XK15MOB	558
V. A. Zelensky, V. S. Shustov, A. B. Ankudinov, I. M. Milyaev, M. I. Ahymov	
SOLID-STATE REACTIONS IN Al-BASED MULTILAYER NANOSYSTEMS S. M. Zharkov, R. R. Altunin, E. T. Moiseenko	561
COMBUSTION SYNTHESIS OF COMPOSITION ALLOYS M. Kh. Ziatdinov	563
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 A. Zurnachyan, D. Davtyan, E. Karakhanov, A. Akopyan, R. Mnatsakanyana	568
<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 .

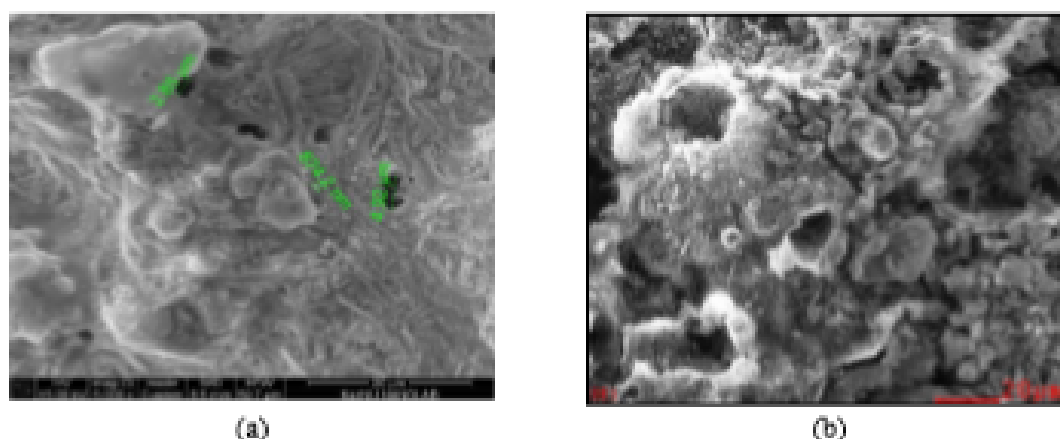


Fig. 1. Images of samples based on ilmenite concentrate with: (a) silica sol; (b) magnesium sulfate.

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.

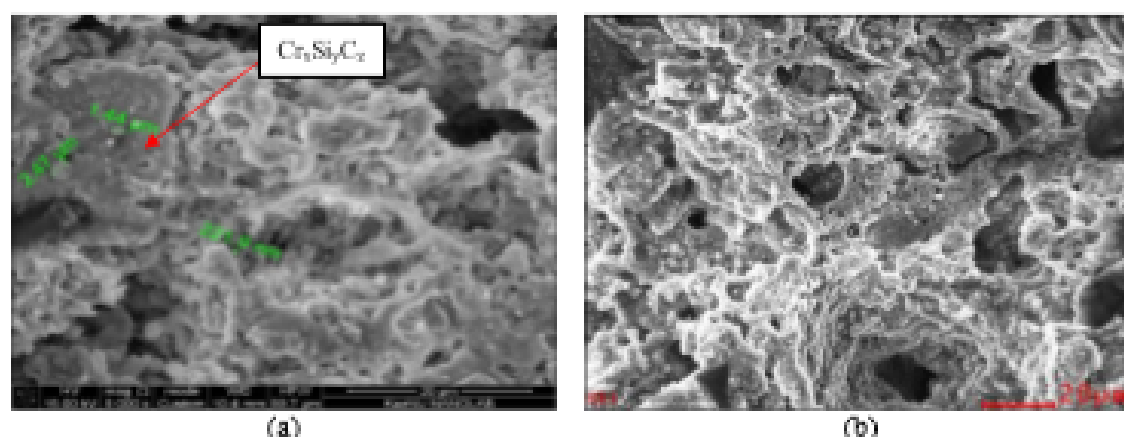


Fig. 2. Images of samples based on a chromite concentrate with: (a) magnesium sulfate; (b) silica sol.

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. Strelov, 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 intrastructural 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.