

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА»**

На правах рукописи



ЗАЙЦЕВ СЕРГЕЙ ВИКТОРОВИЧ

**ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ ИСКУССТВЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ
МУЛЛИТ-КАРБОРУНДОВОГО СОСТАВА
С ЗАЩИТНЫМ ПОКРЫТИЕМ**

**Специальность 2.6.14. Технология силикатных
и тугоплавких неметаллических материалов**

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

**Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Строкова Валерия Валерьевна**

Белгород – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА.....	13
1.1 Основы технологии искусственных керамических вяжущих в производстве огнеупорных материалов	14
1.2 Характерные особенности коррозии огнеупорных материалов	18
1.2.1 Основные закономерности высокотемпературного коррозионного взаимодействия.....	18
1.2.2 Общие сведения по коррозионной стойкости керамики	20
1.2.3 Смачиваемость огнеупоров расплавами.....	24
1.3 Пути повышения коррозионной стойкости огнеупоров	30
1.4 Современные технологии формирования защитных покрытий	41
1.5 Опыт применения покрытий для изменения свойств поверхности огнеупорных материалов.....	46
1.6 Выводы.....	53
2 СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	57
2.1 Сырьевые материалы	57
2.2 Оборудование и методика синтеза искусственных керамических вяжущих	59
2.3 Методы формования огнеупорных масс и исследования их физико-механических характеристик.....	61
2.4 Тигельный метод оценки коррозионной стойкости	62
2.5 Оборудование и методика нанесения покрытий методом детонационного напыления.....	64
2.6 Методы исследования структуры и фазового состава материалов	66
2.7 Методы исследования физико-механических характеристик покрытий.....	67
2.8 Выводы.....	68

3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИСКУССТВЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ (ИКВ)

МУЛЛИТ-КАРБОРУНДОВОГО СОСТАВА.....	70
3.1 Состав и структура карбида кремния и высокоглиноземистого шамота как сырье для получения ИКВ.....	73
3.2 Зерновой состав и структура суспензий искусственных керамических вяжущих	77
3.3 Реологические свойства ИКВ в зависимости от состава	84
3.3.1 Свойства индивидуальных ИКВ на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и SiC ...	84
3.3.2 Реологические свойств муллит-карборундового ИКВ системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC}$, полученных отдельным помолом	86
3.4 Физико-механические характеристики отливок индивидуальных ИКВ и бинарных систем, полученных отдельным помолом.....	89
3.4.1 Свойства отливок индивидуальных ИКВ на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и SiC	89
3.4.2 Свойства отливок ИКВ системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC}$, полученных отдельным помолом	94
3.5 Свойства суспензий и отливок ИКВ, полученных по технологии постадийного совместного помола	99
3.5.1 Зерновой состав и структура суспензии ИКВ системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC}$, полученных по технологии совместного помола	100
3.5.2 Реологические свойства ИКВ системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC}$, полученных по технологии совместного помола	104
3.5.3 Свойства отливок ИКВ системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC}$, полученных по технологии совместного помола	105
3.6 Оценка фазового состава и микроструктуры ИКВ в зависимости от вида сырья и технологии получения	110
3.7 Технология получения ИКВ муллит-карборундового состава	115
3.8 Выводы.....	117

4 ТЕХНОЛОГИЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

НА ОСНОВЕ ИКВ МУЛЛИТ-КАРБОРУНДОВОГО СОСТАВА 120

4.1 Разработка зернового состава заполнителя с учетом способа формования огнеупорных материалов	120
4.2 Оценка влияния состава и технологии получения огнеупорных материалов на их физико-механические свойства	124
4.3 Исследование устойчивости огнеупоров на основе ИКВ к агрессивным средам.....	130
4.3.1 Разработка установки для оценки смачиваемости поверхности огнеупорных материалов при температурах расплава.....	130
4.3.2 Зависимость смачиваемости поверхности огнеупора от его состава и способа формования	135
4.3.3 Оценка коррозионной стойкости огнеупоров тигельным методом	145
4.4 Особенности технологии огнеупорных материалов на основе ИКВ муллит-карборундового состава.....	149
4.5 Выводы.....	151

5 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ КОМПОЗИТОВ..... 154

5.1 Обоснование параметров нанесения защитных покрытий на огнеупорные материалы	155
5.2 Особенности структуры и фазового состава покрытий.....	163
5.3 Влияние состава покрытия на его смачиваемость силикатным расплавом.....	170
5.4 Технология создания огнеупорных композиционных материалов системы «огнеупор на основе ИКВ – структурно-сопряженное защитное покрытие»	176

5.5 Техничко-экономическое обоснование производства огнеупорных композитов на основе ИКВ с защитным покрытием	179
5.6 Финансовая поддержка и апробация диссертационного исследования.....	182
5.7 Выводы.....	184
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	188
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	191
ПРИЛОЖЕНИЯ	214
Приложение А. Титульный лист технологического регламента на производство искусственных керамических вяжущих из муллит-карборундового состава.....	215
Приложение Б. Титульный лист технологического регламента на производство огнеупоров на основе искусственных керамических вяжущих и заполнителя из высокоглиноземистого шамота	216
Приложение В. Титульный лист технологического регламента по нанесению защитных покрытий методом детонационного напыления.....	217
Приложение Г. Акт апробации работы по выпуску опытно-промышленной партии суспензии и огнеупоров на основе ИКВ и с заполнителем на основе высокоглиноземистого шамота	218
Приложение Д. Акт апробации работы по выпуску опытно-промышленной партии огнеупоров с защитным покрытием	219
Приложение Е. Акт испытаний опытной партии огнеупорных материалов муллит-карборундового состава с защитным покрытием	220
Приложение Ж. Справка о внедрении результатов работы в учебный процесс	221

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Развитие отраслей промышленности, таких как тепловая и атомная энергетика, черная и цветная металлургия, стекольная и химическая промышленность, диктует необходимость создания новых материалов, которые обладали бы не только высокими техническими и эксплуатационными характеристиками, но и были экологически безопасны и экономичны в использовании. При этом для всех вышеуказанных отраслей общим требованием к композиционным материалам является высокая устойчивость к агрессивной среде при высоких температурах. Традиционными материалами для этих целей являются керамические композиты, которые могут обладать необходимым набором свойств, подходящих для конкретной области применения. Однако зачастую такие материалы работают на пределе своих возможностей, что требует совершенствования технологических решений с целью придания огнеупорным материалам заданных свойств.

В этой связи перспективными направлениями являются, во-первых, использование в огнеупорных массах искусственных керамических вяжущих (ИКВ), а во-вторых, формирование структурно-сопряженных покрытий на поверхности керамических изделий. Сочетание различных способов модифицирования дает возможность получения огнеупорных композитов с заданными характеристиками.

Таким образом, актуальной задачей является разработка технологии получения высокоглиноземистых огнеупоров на основе искусственных керамических вяжущих муллит-карборундового состава и высокоглиноземистого шамота как заполнителя, а также технологии нанесения защитных структурно-сопряженных покрытий из корунда и шпинели с целью повышения коррозионной устойчивости к корродиентам стекольной и металлургической промышленности.

Работа выполнялась при финансовой поддержке в рамках реализации: гос. задания Минобрнауки РФ № FZWN-2023-0006; комплексного проекта № 30/22 по Соглашению № 075-11-2023-017; ПСР № АААА-А17-117121370050-2; ФЦП ГК № 14.740.11.1076.

Степень разработанности темы. Расширение ассортимента огнеупорных

материалов, способных эффективно функционировать при высоких температурах в условиях агрессивных сред, является предметом исследований как российских, так и зарубежных научных школ. Значительное количество научных исследований как отечественных, так и зарубежных ученых, сосредоточено на разработке методов и технологий, направленных на повышение их долговечности и устойчивости к агрессивным условиям эксплуатации, в основном путем оптимизации состава огнеупорных масс. Однако задача повышения коррозионной стойкости огнеупорных изделий, соответствующих современным требованиям металлургической и стекольной промышленности, все еще остается весьма актуальной. С другой стороны, в качестве перспективных способов повышения долговечности различных материалов рассматриваются термические и газодинамические методы нанесения функциональных покрытий, которые в контексте применения в технологии огнеупоров являются малоизученными.

Цель работы. Разработка технологии высокоглиноземистых огнеупоров на основе искусственных керамических вяжущих муллит-карборундового состава с корундовым и шпинелевым защитным покрытием, обеспечивающей улучшение физико-механических и коррозионных характеристик изделий.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- исследование технологических особенностей синтеза искусственных керамических вяжущих на основе высокоглиноземистого шамота и карбида кремния;
- установление влияния компонентов сырьевой смеси – ИКВ муллит-карборундового состава и заполнителя из высокоглиноземистого шамота, на формирование структуры, фазовый состав и свойства огнеупорных материалов;
- разработка технологических параметров формирования детонационных покрытий состава Al_2O_3 и MgAl_2O_4 на поверхности высокоглиноземистых шамотных огнеупоров;
- оценка стойкости высокоглиноземистых шамотных огнеупоров с защитным покрытием к воздействию силикатных расплавов.

Научная новизна работы. Разработано научно обоснованное технологическое решение, обеспечивающее получение высокоглиноземистых огнеупоров на основе искусственных керамических вяжущих (ИКВ) муллит-карборундового состава и заполнителя из высокоглиноземистого шамота с защитными структурно-сопряженными покрытиями корунда и шпинели из порошков глинозема и смеси глинозема и периклаза, формируемыми методом детонационного напыления, что позволяет получать изделия с повышенными физико-механическими и коррозионными характеристиками.

Установлен характер влияния технологии получения и состава ИКВ системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC}$ на процессы структурообразования суспензии и защитного слоя материала после обжига. Совместный постадийный мокрый помол карбида кремния и высокоглиноземистого шамота, за счет различия в твердости, обеспечивает повышение интенсивности измельчения и увеличение объемной концентрации твердой фазы по сравнению с отдельным помолом. Выявлено рациональное соотношение $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (30/70 %), при котором: происходит изменение характера реологического поведения с тиксотропно-дилатантного на тиксотропный, сопровождающееся резким снижением эффективной вязкости; после обжига при 1300 °С на поверхности в результате кристаллизации муллита формируется защитный слой, обеспечивающий снижение открытой пористости (до 2–3 %) и уменьшение степени окисления SiC в процессе эксплуатации.

Выявлены особенности механизма формирования структурно-сопряженных покрытий на огнеупоре методом детонационного напыления. При нанесении порошков глинозема и смеси глинозема и периклаза (79:21 %) происходит формирование высокотемпературных покрытий: для корундового покрытия – полиморфный переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с остаточной фазой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (23 %); для шпинельного – за счет диффузионного взаимодействия между MgO и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с сохранением избыточного периклаза (11 %).

Теоретическая и практическая значимость работы. Дополнены теоретические представления о технологии огнеупорных материалов в части расширения

спектра сырьевых компонентов за счет использования ИКВ на основе карбида кремния и высокоглиноземистого шамота, а также применения технологии детонационного напыления для создания защитных покрытий.

Разработана технология получения ИКВ на основе высокоглиноземистого шамота и карбида кремния, заключающаяся в совместном постадийном помоле компонентов в соотношении 70:30 % при влажности 13 % с получением суспензии плотностью 2,41 г/см³, объемной концентрации твердой фазы 0,65, содержанием частиц менее 100 нм 1,2 %, остатком на сите № 0,063 менее 4 %. Предел прочности при сжатии отливок ИКВ после обжига при 1300 °С составляет 131 МПа.

Разработаны составы огнеупорных масс для вибро- и полусухого прессования на основе ИКВ и заполнителя из высокоглиноземистого шамота с соотношением 50:50 % и влажностью 6,9 %, которые при удельном давлении прессования 0,1 МПа и 50 МПа, соответственно, температуре обжига 1300 °С, позволяют получать изделия с низкими показателями открытой пористости – 12 и 14 %, соответственно, усадкой при обжиге – 0,35 %, пределом прочности при сжатии 78 и 80 МПа.

Определены оптимальные технологические режимы детонационного нанесения защитных керамических покрытий на поверхности высокоглиноземистых огнеупоров с применением многокамерного кумулятивно-детонационного устройства (МКДУ): соотношение рабочей взрывчатой смеси газов – $O_2/C_3H_8=5,4$; длина ствола / диаметр сопла 500/16 мм; частота импульсов 20 Гц; дистанция напыления 50 мм; количество проходов 16; скорость перемещения по напыляемой поверхности 33 мм/с. В результате на поверхности высокоглиноземистого огнеупора формируются плотные покрытия корунда и шпинели с ламельной структурой, снижающие шероховатость поверхности огнеупора на 45 %, средней толщиной ~300 мкм, пористостью <3 %, микротвердостью ~13 ГПа, адгезионной прочностью ~5 МПа, обеспечивающие повышение коррозионной устойчивости рабочей поверхности высокотемпературных агрегатов к воздействию корродиентов металлургического и стекольного производства в 2 раза.

Разработана установка для оценки смачиваемости поверхности огнеупорных материалов, позволяющая использовать в качестве тестовых жидкостей высокотемпературные силикатные расплавы.

Методология и методы исследования. Синтез ИКВ осуществляли в шаровой мельнице с корундовой футеровкой и мелющими телами по технологии поэтапного помола. Напыление покрытий проводили с использованием уникальной научной установки (УНУ) БГТУ им. В.Г. Шухова – многокамерной кумулятивной детонационной установки «МКДУ-500». Для изучения химического и минерального состава сырьевых и синтезированных материалов применялись современные методы и аналитическое оборудование (СЭМ TESCAN MIRA 3 LMU, дифрактометр «ARL X'TRA»). Оценка физико-механических свойств вяжущих и огнеупоров осуществлялась согласно соответствующей нормативной документации и общепринятых методов. Оценка смачиваемости поверхности материалов расплавами проводилась на разработанной установке.

Положения, выносимые на защиту:

- научно обоснованное технологическое решение, обеспечивающее получение высокоглиноземистых огнеупоров на основе ИКВ муллит-карборундового состава и заполнителя из высокоглиноземистого шамота с защитным покрытием из корунда и шпинели;
- технологические особенности получения и закономерности изменения реологических характеристик ИКВ системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC}$;
- характер влияния состава ИКВ на структурообразование защитного слоя материала после обжига;
- составы огнеупорных масс для вибро- и полусухого прессования на основе ИКВ и заполнителя из высокоглиноземистого шамота;
- особенности механизма формирования структурно-сопряженных покрытий методом детонационного напыления;
- технологические режимы детонационного нанесения защитных керамических покрытий на поверхности высокоглиноземистых огнеупоров и их свойства;

– установка для оценки смачиваемости поверхности огнеупорных материалов силикатными расплавами.

Степень достоверности полученных результатов подтверждается тем, что экспериментальные исследования проведены в аттестованных лабораториях на оборудовании, имеющем сертификаты, удостоверяющие их соответствие российским стандартам; использованием современных стандартных и оригинальных методик, приборов и технических средств; многократным повторением экспериментов; статистической обработкой экспериментальных данных; отсутствием противоречий с основными физико-химическими и материаловедческими положениями и закономерностями.

Апробация результатов работы. Основные результаты диссертации представлены и обсуждены на следующих научных мероприятиях: XXXVI Гагаринские чтения (Москва, 2010); XXI Всероссийское совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям (Санкт-Петербург, 2010); Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Керамика и огнеупоры: перспективные решения и нанотехнологии» (Белгород 2010); II Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» (Харьков, 2011); Международная научно-практическая конференция «Инновационные материалы и технологии» (Белгород, 2011); VIII Международный молодежный форум «Образование, наука, производство» (Белгород, 2016); Международная конференция огнеупорщиков и металлургов «Новые огнеупоры» (Москва, 2017); XXVIII, XXXI–XXXIV Международные конференции «Огнеупоры для промышленности» (Москва, 2019, 2022–2025); XXI Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство» (Москва, 2024).

Внедрение результатов исследований. С целью внедрения результатов работы разработаны технологические регламенты на: производство ИКВ на основе карбида кремния и высокоглиноземистого шамота; производство огнеупоров на основе ИКВ и заполнителя из высокоглиноземистого шамота; нанесение защитных

покрытий методом детонационного напыления.

Выпуск опытных партий ИКВ и огнеупоров осуществлен на предприятии ООО «Техкерам» (г. Белгород), а также огнеупоров с покрытием на уникальной установке рег. № 3552744 ЦКП БГТУ им В.Г. Шухова. Испытания опытно-промышленной партии изделий, изготовленных по разработанной технологии, проведены в лаборатории экспериментального литья ЦКП «Технологии и материалы НИУ «БелГУ» (г. Белгород).

Теоретические и экспериментальные результаты используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлениям «Химическая технология», «Материаловедение и технологии материалов».

Публикации. Результаты исследований, отражающие основные положения диссертационной работы, изложены в 19 научных работах, в том числе 10 статей в журналах, входящих в перечни рецензируемых научных изданий и международных реферативных баз, рекомендованных ВАК РФ, получен патент РФ.

Личный вклад. Автором теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность и эффективность получения ИКВ на основе карбида кремния и высокоглиноземистого шамота, а также покрытий из корунда и шпинели на поверхности огнеупорных материалов.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, основной части (пять глав), заключения, списка литературы, приложений. Результаты изложены на 221 странице машинописного текста, включающего 17 таблиц, 69 рисунков, список литературы из 214 источников, 7 приложений.

1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

В современном технологическом мире, где оборудование эксплуатируется при всё более высоких температурах и интенсивных нагрузках, возрастает потребность в материалах, способных сохранять устойчивость и функциональность в агрессивных средах при высоких температурах. Одним из перспективных подходов к решению этой задачи является разработка огнеупорных материалов с защитной функцией, которые представляют собой сочетание различных компонентов, обладающих разными физико-механическими свойствами, что позволяет создавать материалы с комплексом заданных характеристик – термостойкостью, устойчивостью к коррозии, повышенной прочностью и способностью изменять свои свойства под действием внешних факторов.

Эффективность огнеупорных материалов с функцией защиты напрямую зависит от возможностей управления их структурой на микро- и наноуровне. Современные технологии и передовые способы получения, позволяют точно регулировать параметры материалов, обеспечивая адаптацию их свойств к условиям эксплуатации. Это открывает возможность создания высокоэффективных защитных систем, способных реагировать на внешние воздействия и повышать уровень защиты по мере увеличения интенсивности агрессивного фактора.

Особенно это актуально в тех областях промышленности, где огнеупорные материалы работают в экстремальных условиях взаимодействуя с расплавами металлов, шлаками, стеклами и газовыми средами при высоких температурах. Процессы, протекающие при высокой температуре с расплавами, могут вызывать коррозию, структурную деградацию и снижение механической прочности. Для повышения устойчивости огнеупоров необходимо понимание механизмов взаимодействия с агрессивными расплавами, включая диффузионные, кинетические и топохимические реакции, а также разработка четких критериев оценки долговечности материалов.

Значительный прогресс наблюдается в области искусственных керамических

вяжущих, таких как высококонцентрированных вяжущих суспензиях (ВКВС), которые обеспечивают высокую плотность и термостойкость конечных изделий. Оптимизация технологических процессов, таких как помол, обжиг и формирование структуры, что делает производство энергоэффективным и экономически целесообразным.

Не менее важным направлением является использование многофункциональных защитных покрытий, наносимых методами газотермического, плазменного и детонационного напыления. Многослойные структурно-сопряженные с поверхностью огнеупора защитные системы позволяют обеспечить повышение термобарьерных, коррозионных и эрозионных свойств, существенно продлевая срок службы футеровок и конструкций в металлургии, стекольной промышленности и энергетике.

Таким образом, совершенствование технологий получения огнеупорных материалов и защитных покрытий, основанное на внедрение современных методов получения и создания многослойных структурно-сопряженных композиций, открывает широкие возможности для повышения эффективности и долговечности материалов, что позволяет не только повысить надежность оборудования, работающего в экстремальных условиях, но и снизить затраты на его обслуживание, повысить безопасность и устойчивость производственных процессов.

1.1 Основы технологии искусственных керамических вяжущих в производстве огнеупорных материалов

Среди современных методов разработки огнеупорных композиционных материалов особый интерес представляет технология, использующая негидратационные вяжущие составы. Данный подход предполагает формирование мелкодисперсной системы с высоким содержанием твердых частиц, известной как высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии (ВКВС). Эта методика была разработана научной группой под руководством Ю.Е. Пивинского [1, 2]. Принципы создания ВКВС были впервые предложены и исследованы в 1960–70-х

годах в рамках технологии производства кварцевой керамики [3, 4].

В последние годы наблюдается значительный прогресс в разработке искусственных керамических вяжущих суспензий, созданных из различных материалов, таких как кварцевый песок, кварцевое стекло, муллит, корунд, шпинели и других материалов [5–10]. Использование связующих свойств керамических суспензий и эффекта упрочнения полуфабрикатов, созданных на их основе, привело к разработке современных керамических материалов с усовершенствованными функциональными характеристиками. Все виды этих искусственных керамических вяжущих могут использоваться в качестве связующего вещества для различных керамических материалов [11–13].

Использование искусственных керамических вяжущих (ИКВ) в изготовлении огнеупорных материалов позволяет значительно улучшить их характеристики за счет введения наноразмерных частиц. Данная технология не только оптимизирует физико-механические свойства изделий, но и способствует снижению энергозатрат в производстве. Благодаря наноструктурированным добавкам уменьшается продолжительность предварительного нагрева и снижается температура обжига, что в конечном итоге повышает энергоэффективность и рентабельность технологического процесса [14–16].

Технология получения ВКВС представляет собой сложную последовательность операций, включающую в себя ряд следующих шагов:

- тонкое измельчение исходного материала;
- совмещение измельченного материала с дисперсионной средой (вода, а в ряде случаев с добавками электролитов (разжижителей)), для создания коллоидной системы;
- дополнительная стабилизация системы с помощью электролитов (разжижителей) для предотвращения коагуляции и агрегации коллоидных частиц;
- регулирование показателя pH коллоидной системы с помощью электролитов для контроля электростатических взаимодействий между частицами и обеспечения их устойчивости;
- механическое гравитационное перемешивание или сочетание коллоидно-

химического и реологического принципов для поддержания гомогенности коллоидной системы и предотвращения седиментации частиц [17, 18].

Характеристики ВКВС формируются под влиянием двух ключевых факторов: химического состава твёрдой фазы и технологических особенностей её получения. Существенное значение имеет также подбор материала футеровки и мелющих элементов, используемых в шаровых мельницах при помоле [19–21].

ВКВС могут быть получены различными методами помола. Основные методы синтеза ВКВС включают в себя разнообразные техники измельчения. Среди них:

- одностадийный мокрый помол – это процесс, при котором твердая фаза одновременно измельчается в присутствии дисперсной среды;
- двухступенчатое измельчение с остановкой включает в себя этап, на котором сухой порошок с желаемой степенью дисперсности сначала подвергается диспергированию в воде с добавлением разжижителей;
- двухстадийный метод с мокрым помолом состоит в поэтапном введении предварительно сухоизмельченного порошка в процесс мокрого помола;
- двухстадийный метод с поэтапной загрузкой заключается в порционном введении измельчаемого материала в процессе помола через определенные промежутки времени. На этой стадии помола обычно вводят всю жидкость, рассчитанную по конечной концентрации суспензии. Продолжительность процесса в зависимости от многих факторов колеблется в пределах 1–5 ч. Степень дисперсности при этом должна быть такой, чтобы средний размер частиц был, по крайней мере, в 10–20 раз меньше размера, вводимого при очередной догрузке материала. Однако оптимальные результаты, как правило, достигаются, когда на первой стадии помола получена дисперсность, характеризуемая значительным (до 20–40 %) содержанием частиц фракции < 5 мкм. В этом случае суспензия является как бы смазкой, ускоряющей процесс последующего измельчения после введения очередной порции материала. Благодаря постепенному понижению объемного содержания жидкости в системе и увеличению сил трения возрастает температура процесса;

– метод дополнительного (ограничивающего) насыщения и концентрирования заключается в том, что в исходные стабилизированные суспензии, полученные любым из ранее описанных методов, дополнительно вводят порошок в две-три стадии. После введения каждой порции порошка производится дополнительная стабилизация перемешиванием;

– с полунепрерывной (пульсирующей) загрузкой состоит в том, что в шаровой мельнице, загрузка и выгрузка материала осуществляется при помощи специальных устройств непосредственно в процессе работы агрегата. Данный метод не получил широкого распространения в связи с усложнением технологического процесса при его осуществлении [22–25].

В настоящее время постадийная дозагрузка материала в процесс помола признано наиболее распространённой методикой среди существующих способов производства ВКВС [26–28].

Промышленные испытания с однократной загрузкой сырья продемонстрировали возможность использования кварцевого стекла (плотностью 1,90–1,92 г/см³) при создании кварцевых огнеупоров. Данная плотность соответствует объёмной доле плавленого кварца $C_v = 0,75–0,77$ или содержанию влаги 11,5–13%. Применение двухстадийного введения материала в аналогичных условиях позволило достичь увеличения плотности до 1,98–2,0 г/см³ ($C_v = 0,82–0,83$, влажность 8–9 %) [29].

Экспериментальные данные свидетельствуют о прямой зависимости между концентрацией суспензии при мокром помоле и её технологическими параметрами: с ростом плотности наблюдается повышение температуры системы, увеличение полидисперсности твёрдой фазы и улучшение седиментационной стабильности формовочной массы. Одновременно отмечается снижение пористости отливок и увеличение их механической прочности после сушки и термообработки. Кроме того, установлено, что высокая плотность полуфабриката способствует интенсификации процесса спекания [30].

При разработке ВКВС на бокситовой основе выявлена их высокая эффективность для производства высокоглинозёмистой керамики. При температурах обжига

1400–1450 °С (значительно ниже традиционных) достигнуто создание огнеупорных материалов с практически нулевой открытой пористостью [31].

Производство огнеупорных материалов с использованием ВКВС отличается высокой рентабельностью и экологической безопасностью. В отличие от сухих методов, здесь применяются мокрые технологические процессы, что минимизирует вредное воздействие на окружающую среду. Кроме того, данное производство практически безотходное, а процент брака, требующего утилизации, остается крайне низким [32].

1.2 Характерные особенности коррозии огнеупорных материалов

Коррозия огнеупорных материалов представляет собой сложный процесс, обусловленный взаимодействием высокотемпературных расплавов, газовых сред и шлаков с их поверхностью, что приводит к постепенному разрушению структуры и снижению эксплуатационных характеристик. Характерные особенности этого процесса включают химическое растворение, образование низкоплавких фаз, проникновение агрессивных компонентов в поры и трещины, а также термомеханическую деградацию, что в совокупности определяет долговечность и стойкость огнеупоров в экстремальных условиях эксплуатации.

1.2.1 Основные закономерности высокотемпературного коррозионного взаимодействия

Высокотемпературная коррозия материалов, в том числе огнеупоров, определяется сложным взаимодействием химических, физических и структурных факторов. При повышенных температурах ускоряются диффузионные процессы, что способствует проникновению агрессивных сред в материал. Коррозия может протекать как на поверхности, так и в объеме, приводя к образованию новых фаз, изменению состава и деградации механических свойств. Ключевыми факторами, влияющими на скорость разрушения, являются температура, химический состав среды, пористость материала и наличие градиентов температур [33].

Важную роль в коррозионном процессе играет химическое взаимодействие между материалом и окружающей средой. В металлургии и химической промышленности основными агрессивными агентами выступают расплавы шлаков, солей, металлов, а также газовые среды (CO , SO_2 , пары воды). В зависимости от состава керамики могут происходить окисление, сульфидизация, хлорирование или растворение компонентов. Если продукты реакции летучие или легкоплавкие, коррозия ускоряется, тогда как образование тугоплавких соединений (например, шпинелей) может замедлять дальнейшее разрушение [34–37].

Структурные особенности материала, такие как пористость, зернистость и фазовый состав, существенно влияют на устойчивость к коррозии. Высокая пористость увеличивает площадь контакта с агрессивной средой и способствует капиллярному проникновению расплавов. Однако если поры замкнутые и неравномерно распределены, коррозия может локализоваться только в поверхностном слое. Микроструктура материала также определяет пути диффузии: границы зерен и межфазные области часто становятся зонами повышенной реакционной способности, где коррозия развивается быстрее [38].

Термодинамические и кинетические закономерности играют ключевую роль в прогнозировании коррозионного поведения материалов. Термодинамическая устойчивость соединений оценивается по энергии Гиббса, однако при высоких температурах и сложных многокомпонентных системах точные расчеты затруднены. Кинетика коррозии зависит от скорости диффузии реагентов, вязкости расплавов и наличия защитных слоев. Образование плотной оксидной пленки на поверхности материала способствует замедлению процесса окисления, в то время как наличие пористых или поврежденных продуктов реакции приводит к интенсификации разрушения [39].

В промышленных условиях высокотемпературная коррозия часто сопровождается эрозионным воздействием, когда продукты взаимодействия удаляются потоком газа или жидкости [35]. Это особенно характерно для металлургических и стекольных печей, где шлаки и расплавы постоянно перемещаются. Комбиниро-

ванное действие химической коррозии и механического износа приводит к ускоренной деградации огнеупорных футеровок. Понимание основных закономерностей коррозии позволяет разрабатывать более долговечные материалы для экстремальных температурных режимов.

1.2.2 Общие сведения по коррозионной стойкости керамики

Контакт керамических материалов с жидкими и газообразными средами является частью гетерогенных процессов. Эти процессы могут иметь место в различных сферах, включая диффузионную, кинетическую и комбинированную. В случае, когда такое взаимодействие происходит в рамках диффузии, его можно описать с помощью эмпирической формулы Нернста [39], которая выражается как:

$$j = D(C_x - C_n)/d,$$

где j – потеря массы твердого тела на единицу поверхности раздела за единицу времени; D – коэффициент диффузии; d – толщина диффузионного слоя; C_x – концентрация растворяемого вещества в момент времени x ; C_n – концентрация насыщения.

Подбор огнеупорных материалов для эксплуатации в определенных условиях требует особого внимания к снижению интенсивности их растворения, что достигается за счет высокой степени чистоты состава. Особое значение имеет химическая стабильность огнеупорных материалов при контакте с оксидными расплавами различного типа - стекловидными фазами, шлаковыми системами и другими агрессивными средами. В связи с этим необходимо детальное изучение структурных особенностей таких расплавов и их воздействия на функциональные характеристики огнеупоров, включая процессы переноса массы, которые проявляются через диффузионные явления, изменение электропроводности, вязкостные свойства и другие параметры, напрямую связанные с химической природой расплавов [40–46].

Разрушение огнеупоров при коррозии происходит по разным механизмам. Первый связан с постепенным растворением материала в шлаковой среде, при этом

на поверхности образуется защитный слой, замедляющий дальнейшее проникновение расплава. Однако со временем этот слой разрушается потоком шлака, что вызывает эрозионный износ за счет выноса нерастворившихся частиц огнеупора.

Второй механизм характеризуется капиллярным проникновением шлака в поровую структуру с последующим химическим взаимодействием, что приводит к локальному увеличению жидкой фазы и образованию новых фазовых составляющих - твердых растворов или химических соединений. Третий вариант коррозионного разрушения - топохимические реакции, протекающие исключительно на межфазных границах между твердыми компонентами как исходного материала, так и продуктов коррозии [47–50].

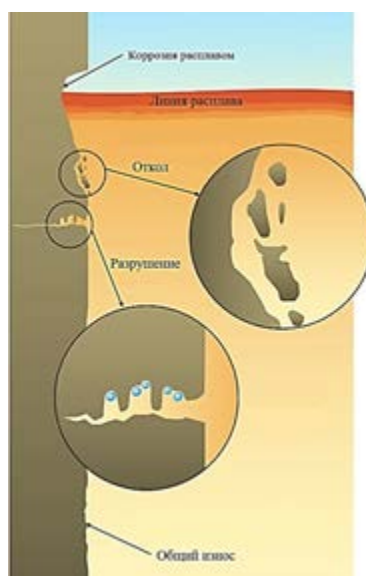


Рисунок 1.1 – Механизмы разрушения огнеупоров [51]

Оценка стойкости огнеупорных материалов к воздействию расплавленных металлов и шлаков проводится с использованием комплексного подхода, включающего четыре ключевых аспекта анализа. В основе методологии лежат: термодинамическая оценка устойчивости фазовых состояний, анализ энергетических характеристик межфазного взаимодействия, исследование электрохимических процессов на границе раздела, и учет поверхностно-энергетических параметров системы. Данная система критериев, разработанная на базе фундаментальных физико-химических принципов, обеспечивает всестороннюю характеристику

реакционной способности материалов и их сопротивляемости коррозионному разрушению в экстремальных температурных и химических условиях эксплуатации [52].

Термодинамический критерий (ΔG_T°) – ключевым фактором выступает изменение энергии Гиббса при взаимодействии огнеупоров с корродирующими веществами. Данный параметр характеризует термодинамические свойства оксидов, связанные с их кислородным потенциалом. Последний определяется стандартным изменением свободной энергии при образовании оксида. Оценка коррозионной стойкости огнеупора проводится путем сопоставления кислородных потенциалов оксидов, присутствующих в шлаке и в материале. Различие между этими величинами позволяет судить о степени устойчивости огнеупора к коррозионному воздействию.

Энергетический критерий (ΔU_{am}) представляет собой разницу в энергиях связи металла, входящего в состав огнеупора, с кислородом и металла, подверженного коррозии, с кислородом. Фактически, это различие между энергиями атомизации взаимодействующих элементов. При контакте огнеупорного материала с расплавом сначала образуются химические связи между металлическими компонентами огнеупора и расплава. Устойчивость этих связей определяется количеством энергии, необходимой для их разрыва. Чем значительнее разница в энергиях образования связей между огнеупором и расплавом, тем ниже коррозионная стойкость материала. Например, при взаимодействии расплавленного железа с разными огнеупорами наблюдается следующая градация устойчивости к коррозии: $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiC} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{TiC}$. Таким образом при подборе материалов для промышленного использования важно учитывать эти данные.

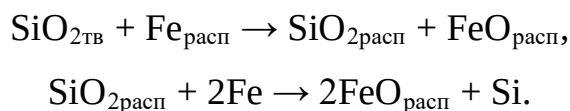
Электрохимический критерий (ϕ) отражает разность электрических потенциалов, возникающую на границе раздела фаз, например, между расплавленным металлом и твёрдым оксидом или между жидким металлом и оксидным расплавом. Его значение зависит от энергии, затрачиваемой на перенос иона или электрона из металлической фазы, а также от степени их взаимодействия в принимающей среде.

При контакте металлических расплавов с различными огнеупорами величина потенциала может достигать 2 В. В зоне трёхфазного контакта «огнеупор – расплав – газ» наблюдается резкое возрастание потенциала, что способствует интенсивному разрушению огнеупорного материала.

Поверхностная энергия – важнейший параметр, определяющий особенности взаимодействия расплавов с огнеупорными материалами [53, 54]. Физические свойства вещества в объеме и на его поверхности могут значительно различаться, что влияет на процессы плавления, кипения, а также на структурные и иные физико-химические характеристики. Смачиваемость огнеупоров агрессивными средами имеет критическое значение, поскольку от нее зависит их стойкость и долговечность в эксплуатации. Устойчивость огнеупорного материала к разрушению под действием агрессивных сред во многом определяется его поверхностной энергией, что делает данный параметр ключевым при оценке качества и выборе огнеупоров для конкретных промышленных задач [47, 54, 55].

Принципы химического взаимодействия огнеупоров с расплавами можно сформулировать следующим образом: ключевым фактором является соответствие химического состава огнеупорных материалов, в частности их основности, с основностью шлака. Динасовые и алюмосиликатные огнеупоры, содержащие FeO, склонны к образованию легкоплавких фаз, тогда как периклазовые материалы обладают наименьшей растворимостью. Оксид кальция (CaO) реагирует с динасовыми и алюмосиликатными огнеупорами, приводя к появлению соединений с пониженной температурой плавления, в то время как его комбинация с оксидом магния (MgO) увеличивает термостойкость. Этим обусловлено активное применение CaO и MgO в футеровке конвертеров и мартеновских печей. Щелочные металлы также способствуют образованию легкоплавких фаз в динасовых и алюмосиликатных огнеупорах, однако периклазовые материалы проявляют высокую устойчивость к воздействию щелочей.

Контакт жидкого металла с огнеупорами включает две последовательные стадии:



Образовавшиеся оксиды железа (FeO) снова участвуют в химических реакциях. Как правило, взаимодействие огнеупоров с металлами подчиняется кинетическому механизму, тогда как реакции со шлаками происходят по диффузионному принципу.

Газы, образующиеся в процессе работы печей, включающие диоксид углерода (CO₂) и монооксид углерода (CO), оказывают комплексное физико-химическое воздействие на огнеупорные материалы, что приводит к их постепенному разрушению. Угарный газ, присутствующий в составе доменных газов, взаимодействует с огнеупорами. При температурах в диапазоне 400–600 °C CO проникает в структуру материала и, вступая в реакцию с катализаторами, что вызывает деградацию внутренней структуры огнеупора, и в конечном итоге ведёт к его повреждению.



В пористой структуре огнеупоров постепенно накапливается углерод в виде сажи, чему способствуют каталитические свойства железа и его соединений. Параллельно пары щелочных металлов, а также оксиды цинка и свинца могут провоцировать вспучивание и разрушение футеровки печей. При нагреве выше 1000 °C динасовые огнеупоры теряют прочность из-за проникновения щелочных металлов в парообразном состоянии, что ведет к образованию стекловидных структур. Также при контакте водяного пара с доломитом, периклазом и кальцийсодержащими материалами происходит образование гидроксидов кальция и магния, сопровождающееся увеличением объема и возможным растрескиванием огнеупорного материала. [56].

1.2.3 Смачиваемость огнеупоров расплавами

В процессе анализа взаимодействия огнеупорных материалов с расплавами ключевым фактором служит краевой угол. Он определяется равновесием сил на границе соприкосновения трёх фаз: твёрдой, жидкой и газообразной, как показано

на рисунке 1.1. Данный угол отражает степень, в которой огнеупоры могут контактировать с расплавами.

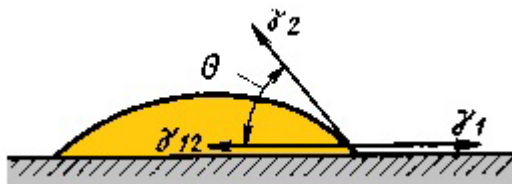


Рисунок 1.2 – Равновесие поверхностных сил на границе трех фаз

Краевой угол смачивания может быть установлен путём экспериментальных измерений или вычислен с использованием уравнения Юнга:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_1 - \gamma_{12}}{\gamma_2},$$

где γ_1 – поверхностная энергия твердого тела; γ_2 – поверхностное натяжение расплава; γ_{12} – межфазная (свободная) поверхностная энергия между твердым телом и расплавом.

Величина краевого угла определяется силой адгезии между расплавом и твердым телом. Эта сила адгезии может быть количественно оценена через работу адгезии W_A , которая рассчитывается на основе уравнения Дюпре:

$$W_A = \gamma_2(1 + \cos\theta).$$

Металлические расплавы, обладающие меньшей реакционной способностью с кислородом по сравнению с огнеупорными металлами, обычно демонстрируют слабое взаимодействие с материалами. Это связано с тем, что угол смачивания θ в таких случаях превышает 90° . Если разница в реакционной способности между металлом и оксидом существенна, то тип огнеупора оказывает незначительное влияние на угол смачивания. Например, при температуре 1550°C железо (Fe) характеризуется углом смачивания θ более 140° на таких оксидах, как магнезия (MgO), циркония (ZrO_2) и алюминия (Al_2O_3). Однако, когда реакционная способность жидкого металла к кислороду становится близкой к реакционной способности оксида металла, угол смачивания θ снижается до значений менее 90° [57].

Существуют три основных механизма, посредством которых расплав может

смачивать огнеупор: через адсорбцию, погружение или пропитку, а также растекание. Смачивание происходит, когда изменение свободной энергии поверхности (ΔG) смачиваемого твердого вещества является отрицательным. Если угол смачивания на границе меньше 180° , наблюдается адсорбционное смачивание, в то время как угол менее 90° указывает на смачивание за счет пропитки [58].

В целом, шлаки эффективно взаимодействуют с оксидными огнеупорами, обусловлено это схожестью ионных связей в обеих материалах. Угол смачивания обычно находится в диапазоне от 0 до 35° . Кремнезем и муллит смачиваются металлургическими шлаками хуже, в то время как корунд, магнезиальная шпинель, форстерит смачиваются лучше, а периклаз – очень хорошо. В то же время, углеродистые огнеупоры не взаимодействуют с оксидными шлаками.

Способность расплавов металлов смачивать высокотемпературные оксиды в значительной степени зависит от химических реакций между металлом и кислородом, содержащимся в оксиде. Разница в потенциале энергии Гиббса для такого взаимодействия определяется как разность между изменением энергии окисления жидкого металла и того металла, который является составной частью огнеупора.

Можно отметить определенную корреляцию между абсолютным значением изменения энергии Гиббса для реакции ΔG_P и размером краевого угла θ . Из опыта известно, что муллит менее совместим с расплавленной сталью по сравнению с корундом. Например, если ΔG_P для муллита больше, чем для корунда, это приводит к тому, что муллит имеет больший угол смачивания из-за более высокой разницы в энергии сродства к кислороду [33, 59].

В высокотемпературных оксидах связь между кислородом и катионом металла более прочная, чем в стали, что обуславливает угол смачивания огнеупорных материалов раскисленной сталью, который обычно находится в пределах от 120 до 160° .

Способность огнеупоров взаимодействовать с разными сортами стали определяется количеством кислорода в стали и его распределением между сталью и огнеупором. С увеличением уровня кислорода в стали уменьшается угол смачивания.

Например, угол смачивания огнеупоров при контакте с расплавленной сталью различается в зависимости от её марки и может быть следующим: для корунда Al_2O_3 – 112–140°, для SiO_2 – 112–120°, для MgO – 120–125°, для ZrO_2 – 104–110° [60, 61]. Исследования показали, что при температуре 1050 °С смачивание глазурями чистых оксидов приводит к снижению угла смачивания в порядке: $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{MgO}$, что указывает на более высокую смачиваемость MgO по сравнению с другими оксидами [34].

Поверхностное натяжение (σ) агрессивных жидкостей оказывает влияние на химическую устойчивость и стойкость керамики к коррозии. Обычно оксидные расплавы эффективно смачивают оксидную керамику. Снижение уровня смачивания приводит к уменьшению глубины проникновения в керамику. Повышение поверхностного натяжения на границе раздела жидкость-газ обычно сокращает проникновение и вызывает коррозию лишь на поверхности.

При контакте шамотных огнеупоров с агрессивными расплавами обычно происходит рост их поверхностного натяжения, что ограничивает проникновение и приводит к образованию тонкого слоя реакции. В случае динасовых огнеупоров наблюдается небольшое снижение σ расплава из-за растворения, что усиливает его проникающую способность и избирательное впитывание компонентов. Основные огнеупоры, слабо растворяясь в оксидных расплавах, практически не изменяют их свойства, а низкое исходное поверхностное натяжение также способствует глубокому проникновению [62].

На границе раздела газ, жидкость и огнеупорным материалом, например, на поверхности стекломассы в стекловаренной печи, скорость растворения керамики значительно выше, чем в глубинных слоях. Это объясняется изменением поверхностного натяжения на контакте с керамикой, что способствует усилению конвекционных потоков. Агрессивные составляющие расплава, такие как щелочные компоненты в стекле, могут концентрироваться в приповерхностных слоях, ускоряя процесс разрушения материала.

При пористости в диапазоне 12–28 % ключевое влияние на коррозионную

стойкость огнеупоров под воздействием шлаков оказывают не столько общий уровень пористости, сколько особенности структуры и размеры пор [63].

В обожжённых изделиях поры обычно располагаются в связующей фазе, а также на границе между связующим материалом и крупными частицами. При проникновении шлака в связующую матрицу его устойчивость определяется в основном составом и пористостью самого связующего, а не характеристиками крупных зёрен. Крупные зерна, как правило, не подвергаются растворению в шлаке, а скорее вымываются из его структуры. [60].

Проникновение шлака в огнеупорный материал способствует образованию большего количества жидкой фазы и инициирует химическое взаимодействие между ними. Реакция огнеупора со шлаком может развиваться двумя путями:

- быстрое растворение огнеупора при медленной диффузии – если материал быстро растворяется в шлаке, но диффузия компонентов из контактной зоны в расплав замедлена, то на поверхности образуется насыщенный раствор, который замедляет дальнейшее разрушение. В этом случае скорость разрушения определяется смыванием этого слоя и диффузионными процессами в расплаве;

- глубокое проникновение шлака при медленном растворении – если продукты реакции быстро переходят в шлак, а скорость растворения огнеупора низкая, то расплав интенсивно пропитывает материал. Здесь разрушение зависит от степени проникновения шлака и кинетики растворения. В таком случае, характер разрушения огнеупора определяется соотношением скоростей растворения, диффузии и пропитки. [60].

В системах, где смачивание напрямую зависит от образования твердых растворов, важнейшим фактором является ускоренное проникновение элементов жидкой фазы в твердую матрицу. Смачивание начинается не сразу после соприкосновения жидкости с поверхностью твердого тела, а протекает поэтапно, в результате продолжительность процесса сокращается с ростом температуры.

Микроструктура твердой поверхности также играет значительную роль в определении величины контактного угла при частичном смачивании и влияет на

способность жидкости распространяться по поверхности. Поскольку сила, движущая растекание, возрастает вместе с коэффициентом шероховатости, можно предположить, что на более шероховатых поверхностях жидкость будет распространяться быстрее, чем на гладких [61].

Бориды, нитриды, силициды, фосфаты и сульфиды представляют собой тугоплавкие соединения, широко используемые в высокотемпературных процессах благодаря своей огнеупорности. Эти материалы обладают рядом уникальных свойств, включая высокую теплопроводность, значительное термическое расширение, электропроводность, близкую к металлической, а также устойчивость к агрессивным средам при экстремальных температурах. Кроме того, они характеризуются повышенной твердостью и исключительно высокой температурой плавления. Силициды сохраняют стабильность в окислительных условиях, тогда как карбиды титана, тантала, гафния и ниобия устойчивы к воздействию науглероживающих сред при нагреве. Такие металлы, как олово, медь и свинец, практически не реагируют с бором, азотом и кремнием из-за их низкой химической активности. В большинстве из этих систем смачивание не происходит [64].

Таким образом, стойкость огнеупорных материалов к коррозии во многом зависит от химического состава как самого материала, так и контактирующего с ним шлака, металлического и стекольного расплава. Ключевыми факторами являются поверхностная энергия взаимодействующих веществ, свойства новых фаз, образующихся при их реакции, а также способность расплава смачивать огнеупор, что оценивается по краевому углу смачивания. В случае кислородсодержащих огнеупоров смачиваемость определяется их поверхностной энергией и прочностью связи кислорода с металлами в их структуре. В то же время бескислородные материалы, такие как SiC , Si_3N_4 , TiC , а также покрытия на их основе, отличаются повышенной поверхностной энергией и значительным краевым углом смачивания (более 170°). Благодаря этому они демонстрируют лучшую коррозионную устойчивость по сравнению с оксидными огнеупорами, особенно в агрессивных средах. Чем выше краевой угол смачивания, тем слабее взаимодействие между огнеупором и расплавом, что снижает риск коррозионного разрушения.

1.3 Пути повышения коррозионной стойкости огнеупоров

Высокоглинозёмистые материалы демонстрируют исключительную устойчивость к термическим нагрузкам, воздействию шлаков и высоким температурам. Повышение доли Al_2O_3 в составе таких изделий усиливает их сопротивление химическому взаимодействию как с основными, так и в большей степени с кислыми шлаками. Данный эффект объясняется зависимостью между концентрацией глинозёма и структурой материала: рост содержания Al_2O_3 приводит к сокращению объёма жидкой фазы при одновременном увеличении доли муллитовой кристаллической решётки, что положительно сказывается на эксплуатационных характеристиках огнеупоров [65, 66].

Анализ эксплуатационных характеристик материалов для футеровки сталеразливочных ковшей показал, что традиционные основные огнеупоры – магнетитовые, форстеритовые и доломитовые составы – обладают ограниченной эффективностью вследствие их низкой реакционной способности со шлаками. Такая инертность приводит к накоплению плотных шлаковых отложений на стенках оборудования, существенно уменьшающих полезный объем ковшей и усложняющих технологический процесс. В отличие от них, графито-шамотные материалы подвергаются значительным структурным изменениям при термическом воздействии: в процессе охлаждения ковша происходит выгорание графитового компонента, что вызывает снижение плотности материала, повышение его проницаемости для шлаков и последующее интенсивное эрозионное разрушение [66, 68].

Таким образом, в современных условиях оптимальным решением для ковшевого кирпича признаётся высокоплотный материал с увеличенной долей глинозёма, который производят методом полусухого прессования из смесей, обогащённых шамотом. Данный подход обеспечивает улучшенные эксплуатационные характеристики изделия.

Исследования глиноземо-шпинельных бетонов с тонкодисперсными шпинелевыми добавками выявили важные закономерности их эксплуатационного поведения. Чрезмерное спекание таких композитов приводит к структурной

нестабильности, проявляющейся в образовании трещин футеровки сталеразливочных ковшей и снижении термической стойкости материала. Экспериментально установлено, что введение крупнозернистого глиноземистого цемента в матрицу композита позволяет эффективно регулировать процессы спекания, минимизируя усадочные деформации и предотвращая развитие трещинообразования, что существенно улучшает термомеханические характеристики бетона. Данный подход обеспечивает сохранение коррозионной стойкости и барьерных свойств материала по отношению к шлаковым расплавам [69, 70].

Шлакоустойчивость шамотных огнеупоров во многом определяется технологией введения глиняного компонента в состав массы. Сравнительный анализ показал, что сухой совместный помол глины с другими компонентами обеспечивает на 10–15 % лучшую защиту от шлаковой коррозии по сравнению с методом введения через шликер. Такое улучшение эксплуатационных характеристик связано с образованием более плотной структуры материала с пониженной открытой пористостью, что существенно ограничивает проникновение агрессивных шлаковых расплавов вглубь огнеупорной конструкции [71].

Ключевым аспектом производства керамобетонных изделий является применение плотного заполнителя и создание мелкопористой матричной структуры, поскольку поры диаметром свыше 5 мкм становятся каналами для проникновения металлургических шлаков. Аналогичный подход, реализованный при изготовлении шамотного кирпича, демонстрирует четырёхкратное повышение износостойкости материала при эксплуатации в промежуточных ковшах, что подтверждает эффективность минимизации пористости для улучшения рабочих характеристик огнеупоров [72].

Оптимизация эксплуатационных характеристик огнеупорных материалов требует всестороннего анализа их физико-химических свойств и структурных особенностей [73]. Установлено, что композиции на основе электроплавленного корунда и спечённого оксида хрома (Cr_2O_3) обладают высокой устойчивостью к коррозионному воздействию [74]. В частности, огнеупор марки ХС-МВУ, содер-

жащий 92,5% Cr_2O_3 , проявляет исключительную стойкость к алюмоборосиликатным стеклам типов Е и С при высоких температурах, предотвращая процессы пропитки и химического взаимодействия. Материал ХКТ-30 также показывает высокую стабильность в контакте с расплавами стекла, минеральных и базальтовых волокон, а также металлургических шлаков. Значимым преимуществом огнеупоров ХКТ-10 и ХКТ-30 является их нулевая смачиваемость сталеплавильными расплавами шихты, что делает их востребованными в различных областях промышленности [75].

Не менее важным направлением повышения коррозионной стойкости огнеупоров является модификация состава и технологии получения керамических материалов. Как показывают исследования, добавление анортита и муллита в состав керамики способствует улучшению её термостойкости и устойчивости к агрессивным средам [76]. Работы [77–79] по изучению фазообразования в анортитсодержащей керамике на основе техногенного сырья открывают возможности для создания огнеупоров с заранее заданными свойствами. Использование низкотемпературной плазмы позволяет эффективно синтезировать муллитсодержащие материалы с однородной структурой, обеспечивающей повышенную стойкость к химической коррозии [80, 81]. Исследования процессов плавления силикатных компонентов под действием плазмы позволили определить оптимальные параметры получения плотной малопористой керамики, устойчивой к разрушению при высоких температурах и в химически активных средах [82]. Также перспективным подходом стало применение плазменной плавки для синтеза стеклокерамики системы MgO-SiO_2 и формирования структурированных матричных каркасов [83–85].

Добавление титанового карбонитрида (Ti(C,N)) в низкоуглеродистые магниевые огнеупоры позволяет значительно улучшить их эксплуатационные свойства. Введение 2 мас.% Ti(C,N) способствует формированию плотного защитного слоя $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ при высоких температурах, что повышает механическую прочность (до 28,4 МПа, на 62,3 % выше контрольного образца) и термическую стабильность. Материал демонстрирует исключительную стойкость к термическим ударам – выдерживает 190 циклов нагрева до 1100 °С без образования трещин, при этом

сохраняя 65 % первоначальной прочности. Коррозионная стойкость к сталеплавильным шлакам улучшается в 3,8 раза (глубина коррозии всего 4,3 мм против 18,2 мм у коммерческих аналогов) благодаря образованию вязких соединений $3\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2$ на границе раздела. Ключевыми преимуществами данной модификации являются: повышенная окислительная стойкость за счет образования плотного барьерного слоя и улучшенные механические характеристики при высоких температурах [86].

Исследование коррозионной стойкости огнеупорных материалов для шиберных плит на углеродсодержащей корундовой основе выявило зависимость износостойкости от состава шлака. Наибольшая устойчивость к основным шлакам наблюдается у композитов из плавленого корунда и цирконового муллита, тогда как для кислых шлаков с повышенным содержанием SiO_2 , MgO и MnO более эффективными оказались материалы на основе Al_2O_3 с углеродистой связкой и цирконового глинозема. Оба типа модифицированных огнеупоров существенно превосходят по коррозионной стойкости традиционные корундовые материалы, что подтверждает перспективность их применения в условиях агрессивных шлаковых воздействий [87].

Перспективным направлением в разработке жаростойких бетонов для футеровки промышленных печей является применение композитных вяжущих систем, сочетающих гидравлические цементы и химические связки с огнеупорными наполнителями. Такие композиции позволяют создавать термостойкие бетоны на основе различных заполнителей, включая высокоглиноземистые материалы и муллитокорундовые шамоты. Исследования взаимодействия в системе «огнеупор – агрессивная среда» выявили, что при контакте шамотных материалов с химически активными компонентами происходят процессы замещения оксидов кремния и алюминия оксидами магния. Наибольшей устойчивостью в условиях воздействия агрессивных сред в цветной металлургии и машиностроении обладают корунд и муллит. При температурах до 1200 °C устойчивость огнеупоров к воздействию CO , CH_4 , H_2 и щелочей снижается в ряду: корунд → муллитокорунд → муллит, тогда

как при более высоких температурах стойкость к легкоплавким компонентам изменяется в последовательности: корунд → муллит → sillиманит [88, 89].

Обычные шамотные материалы демонстрируют крайне низкую устойчивость при эксплуатации в температурном диапазоне 950–1200 °С, подвергаясь практически полному разрушению под воздействием агрессивных сред. Наибольшую эффективность в качестве связующих компонентов проявляют алюмосиликатные соединения, особенно муллит и sillиманит. Значительное улучшение эксплуатационных характеристик достигается при модификации состава путем введения корунд-содержащих добавок как в связующую дисперсную фазу, так и в наполнитель. Такая модификация позволяет целенаправленно регулировать фазовый состав материала, последовательно изменяя минералогию связки от sillиманита через муллит и муллит-корунд к корунду, что существенно повышает электросопротивление и значительно увеличивает ресурс огнеупоров в условиях агрессивных производственных сред.

Для прогнозирования коррозионной стойкости огнеупоров приобретают современные подходы, основанные на глубоком изучении теоретических аспектов их долговечности. Перспективным направлением в этой области является использование квантово-механических моделей, позволяющих предсказывать поведение материалов в условиях высоких температур и воздействия агрессивных сред [90, 91]. Такие исследования позволяют не только понять механизмы разрушения огнеупоров на атомном уровне, но и обоснованно проектировать материалы с заданными эксплуатационными характеристиками. Особое внимание также уделяется разработке наноструктурированных и композиционных керамических материалов на основе местного пиррофиллитсодержащего сырья, что способствует улучшению физико-химических свойств и повышению устойчивости к коррозии [92]. Использование доступного природного сырья позволяет снизить себестоимость конечного продукта и одновременно обеспечить его высокую эффективность в тяжёлых условиях эксплуатации.

Для количественной оценки устойчивости материалов футеровки к агрессив-

ным воздействиям предложена методика [93], основанная на определении коэффициента агрессивности среды K :

$$K = 1/t,$$

где t – срок службы самого распространенного керамического огнеупора – шамота в данной агрессивной среде в месяцах до разрушения.

Шкала агрессивности варьируется от 0 до 1. По химической стойкости в агрессивных средах можно составить следующий ряд жаростойких вяжущих (табл. 1.1) и присвоить каждому свой фактор стойкости F , который вычисляется по формуле:

$$F = t/t_{кр},$$

где t – срок службы жаростойкого бетона на конкретном вяжущем в футеровке печи с агрессивной средой с $K = 1$; $t_{кр}$ – критический срок службы из бетона на высокоглиноземистом цементе в печах с газообразной восстановительной средой с $K = 1$ [94]. Данный подход позволяет проводить сравнительный анализ эффективности различных огнеупорных композиций в идентичных агрессивных условиях.

Таблица 1.1 – Фактор стойкости для некоторых жаростойких вяжущих

№ п/п	Тип вяжущего	Фактор стойкости F
1	Высокоглиноземистый цемент	1
2	Фосфатные связующие	0,66–0,75
3	Жидкостекольные вяжущие	0,50–0,66
4	Глиноземистый цемент	0,33–0,5
5	Шлакопортландцемент	0,25–0,33
6	Портландцемент с тонкомолотой добавкой	0,20–0,25

Дополнительно активно развиваются инновационные технологии создания

пенокерамики, волокнистых теплоизоляционных материалов и жаростойких блоков, сочетающих как термическую, так и химическую стабильность [95–98]. Эти разработки направлены на расширение функциональных возможностей огнеупорных изделий и повышение их долговечности в промышленных печах и реакторах. Важным направлением стало создание методов определения остаточного ресурса керамических и металлических материалов с использованием современных диагностических технологий, включая патентуемые способы неразрушающего контроля [99–101]. Предложенные подходы обеспечивают более точную оценку степени износа футеровочных конструкций и позволяют предотвращать аварийные ситуации на ранних этапах.

Авторами [102, 103] проведено исследование воздействия шлака на периклазоуглеродистый материал, использующийся в шлаковом поясе сталеразливочных ковшей. При взаимодействии ковшевого шлака, содержащего большое количество оксида железа, с огнеупором происходит обезуглероживание его матрицы, что повышает пористость рабочего слоя футеровки. Кроме того, железо диффундирует в зерна MgO и ускоряет образование магнезиевого вюстита. Новая фаза снижает огнеупорность зерен MgO и уменьшает скорость износа огнеупорного материала. Такая пассивная коррозия является типичной для периклазоуглеродистой футеровки, когда содержание оксида железа в шлаке превышает 18 % (угол смачивания для плавленного периклаза менее 10° [104, 105]). Поверхность графита не смачивается шлаковым расплавом (краевой угол смачивания более 90°), что делает термодинамически невозможным капиллярное проникновение шлака в углеродистый материал. Обычный механизм косвенной коррозии в MgO –C кирпича шлакового пояса приводит к образованию шпинели на поверхности раздела «шлак – огнеупор». Эта новая фаза является препятствием для агрессивных веществ, замедляя износ футеровки [102, 106, 107].

Исследования периклазовых карбонированных огнеупоров марок КПК–6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 с содержанием углерода 6,0–20,0 мас. % соответственно показали, что высокая адгезия кислых шлаков и отсутствие адгезии основного шлака к рассматриваемым огнеупорам с повышенным содержанием углерода обусловлены

фильтрационными процессами, которые связаны с восстановлением шлаков и образованием тугоплавких соединений при их взаимодействии с углеродом огнеупора. Глубина фильтрации среднеосновного шлака ($\text{CaO/SiO}_2=2,7$) в периклазовый карбонированный огнеупор с содержанием углерода более 6,0 мас.% не превышала 0,5 мм, глубина фильтрации кислого шлака ($\text{CaO/SiO}_2=1,0$) в аналогичный огнеупор достигала 4,0–5,0 мм [104, 108].

Исследования поведения композиционных металлокерамических материалов системы $(\text{AlN-Al}_2\text{O}_3)$ – (Ni-Cr-Al) в условиях высокотемпературной коррозии на воздухе выявили, что нитрид алюминия активно окисляется при 1200–1250 °С. В процессе образуется плотная оксидная пленка, прочно связанная с основой благодаря способности системы $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$ образовывать твердые растворы. Внутренний слой пленки состоит преимущественно из оксинитрида алюминия, а внешний — из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Керамические материалы этой системы обладают высокой коррозионной стойкостью на воздухе при температурах до 1300 °С, а также устойчивы к воздействию расплавов металлов (сплавы Ni, Cr, Fe). Благодаря свойствам такие композиты находят применение в технике как коррозионностойкие, так и теплоизоляционные материалы [109].

Керамики на основе оксидов металлов (Al, Zr, Cr, Ti, Ni, Be, Mo, Si и др.) обладают высокой износостойкостью, устойчивостью к расплавам и эрозии. Наибольшее распространение получили композиты на базе Al_2O_3 и ZrO_2 , однако чистый алюмосиликат (Al_2O_3) имеет недостатки — хрупкость и низкую механическую прочность. Для улучшения свойств в состав вводят добавки, такие как TiO_2 и Cr_2O_3 , повышающие пластичность и ударную стойкость [110].

В исследовании [111] показано, что увеличение содержания ZrO_2 до 86 % в цирконографитовых огнеупорах усиливает их коррозионную стойкость, причем даже небольшие изменения пористости (~1,5 %) существенно влияют на свойства. Для сохранения термостойкости и прочности при содержании ZrO_2 свыше 86 % предлагается вводить специальную смолу, формирующую углеродистое волокно в микроструктуре материала.

По данным проведённых исследований установлено [112], что совместное

использование поликарбосилана и многостенных углеродных нанотрубок способствует более равномерному распределению нанотрубок в матриксе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--C}$ огнеупоров, что улучшает их механические характеристики и стойкость к окислению. Введение поликарбосилана приводит к формированию защитного слоя на поверхности нанотрубок, защищающего их от разрушения при высокотемпературной обработке, а также повышает прочность и термостойкость конечных изделий. Эксперименты показали, что модификация огнеупоров увеличивает их оксидационную стойкость за счёт образования слоя SiC_xO_y .

Авторы [113] изучали влияние добавки B_2O_3 на свойства и микроструктуру огнеупоров $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--SiO}_2\text{--C}$. Результаты показывают, что добавление $\text{B}_2\text{O}_3 < 1,2$ мас.%, способствовало увеличению объемной плотности образцов за счет образования богатой бором жидкой фазы, которая могла ускорить спекание и уплотнение. Наличие на месте муллита, легированного бором, позволило улучшить характеристики этого класса огнеупорных материалов.

При изучении коррозионной стойкости высокоглиноземистых графитсодержащих огнеупоров [114] установлено, что скорость коррозии корундо-графитовых огнеупоров понижается при добавке углерода в виде графита и ZrO_2 (до 9 мас.%). Огнеупоры, содержащие ZrO_2 , проявляют более высокие антикоррозионные свойства, особенно в расплавах с концентрацией FeO выше 6 мас.%. Одной из важнейших характеристик, влияющей на коррозионные свойства огнеупора на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--C}$, является температура расплавленного металла. С ее ростом скорость коррозии огнеупора растет.

В исследовании [115] определяли роль SiC в характеристиках коррозии типового бетона системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--C}$. При повышении содержания SiC в бетонах незначительно повышается количество воды затворения. Кажущаяся плотность снижается, открытая пористость увеличивается, механическая прочность и коррозионная стойкость снижаются. Испытания бетонов под воздействием шлака и жидкого чугуна показали, что коррозия происходит посредством диффузии и химической реакции. Установлено, что происходит взаимодействие оксида железа

с SiC на поверхности раздела шлак–металл–огнеупор, а также коррозия зерен корунда и окисление SiC вблизи от зоны шлака. Для использования в футеровке передвижных миксеров рекомендуется использовать высокостойкие алюмокарбидкремний-углеродистые огнеупоры производства фирмы «Майертон» (Китай) и муллитокорундовые изделия МКФУ-85 [116].

В работе [117] представлены составы и технология производства низкоцементных бетонов корундового и глиноземошпинельного составов без и с добавкой органического полипропиленового волокна и выполнены сопоставительные исследования их проницаемости. Результаты исследования смачивания расплавом шлака образцов огнеупоров показали, что меньшей степенью смачивания обладают образцы из глиноземошпинельного бетона. Корундовый низкоцементный бетон рекомендуется для изготовления футеровок, испытывающих большие удельные нагрузки, а глиноземшпинелидные бетоны – для выполнения футеровок днищ сталеразливочных ковшей, подвергающихся воздействию шлакометаллических расплавов.

Авторами [118] рассмотрены технологические приемы повышения огнеупорности конструкционных графитов и углерод-керамических композиционных материалов созданием на их поверхностях композиционных жаростойких покрытий на основе силицидов молибдена и карбидов кремния. Основным технологическим приемом обеспечения надежно работоспособных защитных покрытий является придание им пластифицирующих свойств. Разработаны технологические приемы армирования защитных покрытий анизотропными кристаллами карбида кремния, увеличивающего долговечность рабочей поверхности в скоростном потоке газообразных реагентов.

Установлено, что огнеупоры, изготовленные с применением добавки муллитокорундового шамота, обладают сравнительно высокими показателями стойкости к воздействию газообразных продуктов электролиза, а также расплава промышленного электролита и NaF. Эти огнеупоры можно рекомендовать для применения в алюминиевых электролизерах с подовыми блоками, содержащими 50 % графита [119].

Для повышения износостойкости промежуточных ковшей для арматурного слоя футеровки используется тиксотропный бетон марки Dalcast AL-70 на основе андалузита. Использование данного бетона, с измененной реологией, позволило добиться стойкости футеровки свыше 450 плавов [120].

Исследования [121] показали, что введение в состав керамических масс полевошпатового концентрата совершенствует кристаллизацию муллита, что способствует повышению кислотостойкости кислотоупоров. Повышенное содержание оксида железа снижает кислотостойкость кислотоупоров.

Для повышения стойкости футеровки индукционных печей необходимо учитывать и по возможности исключать из состава плавильной шихты компоненты, с которыми идет активное взаимодействие кремнезема футеровки в процессе плавки и доводки металла до необходимого химического состава. Основное разрушающее воздействие на футеровку печи производят расплавленный металл за счет электромагнитного перемешивания и продукты окисления (железа, марганца, натрия, магния и кальция) [122].

Условиям службы горна и лещади доменных печей соответствуют карбид-кремниевые и карбидкремний-углеродистые изделия, которые имеют высокую стойкость к абразивному истиранию за счет высокого предела прочности при изгибе, а также обладают высоким сопротивлением воздействию расплавленного чугуна и шлака [123].

Одним из рекомендуемых способов предотвращения затягивания каналов тракта отложениями глинозема предлагается предварительная трансформация глиноземных включений в относительно «легкоплавкие» включения алюминатов кальция. Считается, что при получении «легкоплавких» алюминатов на поверхности огнеупора образуется жидкофазный слой, смываемый потоком стали [124]. Кроме того, для регулирования соотношений межфазных энергий и распределения фаз во всем объеме огнеупора в процессе его эксплуатации рекомендуется введение высокотемпературных поверхностно активных веществ – ПАВ [125].

1.4 Современные технологии формирования защитных покрытий

Защитные покрытия решают две ключевые задачи: модификацию поверхностных свойств для улучшения эксплуатационных характеристик и восстановление изношенных деталей с восполнением утраченного материала [126, 127]. Современные технологии нанесения предлагают широкий спектр методов, адаптированных под конкретные производственные потребности.

Наибольшее распространение в промышленности получили газотермические (с использованием ацетилена, пропана или водорода с кислородом) и плазменные (на основе аргона, азота, гелия или воздуха) методы напыления. Среди передовых технологий выделяется детонационное напыление, занимающее особое место по нанесению покрытий на поверхность [128].

Особый интерес представляют современные разработки в области материаловедения. Так, методы атомно-слоевого осаждения позволяют создавать тонкие пленки (MoO_3 , $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_2$, Al-Mo-O) с высокой термической и коррозионной стойкостью [129, 130]. Молекулярное наслаивание оксидных наноструктур на металлические матрицы улучшает адгезию и функциональные свойства покрытий, что успешно применяется при создании диэлектрических слоев и модификации стеклокерамик [131–133].

В процессе газотермического напыления [134] исходный материал (порошок, проволока или стержни) поступает в зону нагрева, где частицы разогреваются и ускоряются газовым потоком, направленным вдоль оси. Газовый поток не только придает частицам необходимое ускорение, но и может участвовать в их нагреве или диспергировании расплава. Для образования прочного покрытия частицы должны обладать достаточной температурой и скоростью, обеспечивающими термическую и механическую активацию при контакте с поверхностью. При этом часть кинетической энергии частиц при ударе преобразуется в тепло, дополнительно усиливая термическую активацию в зоне контакта.

Созданные технологии газотермического напыления дают возможность эф-

эффективно контролировать температуру и скорость частиц, которые достигают поверхности в процессе создания покрытия [135].

При нанесении покрытий методом детонационно-газового напыления применяется специализированный источник, обеспечивающий нагрев, распыление и ускорение частиц. В качестве такого источника выступает высокоскоростной поток газовой смеси, возникающий при направленном взрыве в результате детонации. Для этого в камеру зажигания и ствол оборудования подается строго дозированный объем газовой смеси. Данный метод преимущественно использует порошковые материалы. Порошок подается радиальным способом, при этом для формирования однородного покрытия важно обеспечить равномерное распределение частиц по сечению ствола. Несмотря на кратковременное нахождение частиц в потоке, сила тяжести значительно влияет на их распределение. В нижней части ствола концентрируется большее количество порошка, особенно крупных и тяжелых фракций. Этого эффекта можно избежать, расположив ствол установки вертикально. Процесс детонационно-газового напыления полностью механизирован и автоматизирован. Он проводится в звукоизолированном боксе, а управление осуществляется дистанционно с помощью вынесенного пульта [136, 137].

В процессе газопламенного напыления для нагрева, распыления и ускорения частиц покрытия используются газовые струи, схожие по принципу действия с плазменными. Частицы материала взаимодействуют с газовой средой, которая включает горючие компоненты, продукты их горения и разложения, а также кислород и азот. На начальном этапе формирования струи окислительно-восстановительные условия можно легко контролировать, изменяя пропорции горючего газа и кислорода. Условно выделяют три типа пламени: нейтральное, окислительное и восстановительное. Для создания покрытий применяют различные горючие газы, такие как ацетилен (C_2H_2), метан (CH_4), пропан (C_3H_8), бутан (C_4H_{10}) и водород (H_2). В некоторых случаях используются газовые смеси, например, пропан-бутановая [138].

В процессе электродуговой металлизации поток частиц для напыления формируется благодаря расплавлению исходного материала (проволоки, стержней)

под действием дуги высокой силы тока. Расплавленный металл дробится на мелкие капли с помощью высокоскоростной струи сжатого газа [139]. Характерной чертой данного метода является то, что он применим только для проводящих металлических материалов

Метод плазменного напыления широко используется для нанесения защитных покрытий с различными свойствами, такими как износостойкость, термо- и электроизоляция, а также пористость. Особенно востребованы керамические покрытия, которые обеспечивают не только устойчивость к истиранию, но и эффективную тепло- и электроизоляцию. В данном процессе основным инструментом являются плазменные струи, генерируемые дуговыми плазмотронами. В таких устройствах нагрев происходит за счёт электрической дуги, которая образуется между электродами с водяным охлаждением [126].

Различают порошковые и проволоочные способы плазменного напыления. При порошковых способах напыления особенно большое значение имеет преобразование мощности дуги в тепловую мощность плазменной струи. Наибольшая эффективность нагрева газа будет происходить при максимальных значениях напряженности столба дуги и его длины. Поэтому в однодуговых плазмотронах различают схемы порошкового напыления с самоустанавливающейся длиной дуги и с фиксированием по длине. Длина фиксированной дуги обычно значительно превосходит длину самоустанавливающейся, что достигается посредством растяжки столба дугового разряда до максимальных значений.

Для плазменного напыления могут быть использованы многие газы и их смеси. На практике используют следующие группы плазмообразующих газов: 1) инертные газы и их смеси (Ar, He, Ar+He); 2) активные газы и их смеси (N₂, NH₃, воздух и др.); 3) инертные газы в смеси с активными (Ar + H₂, Ar + N₂ и др.).

Наиболее часто применяют азот или азот с добавками водорода, аммиака, горючими газами, воздух. Активные газы и их смеси отличаются более высокими значениями энтальпии и сравнительно невысокими температурами. При больших добавках водорода к азоту (20 об. % и более) или при использовании аммиака

наблюдается интенсивная эрозия сопла. Для получения плазменных струй с высокой тепловой мощностью в качестве добавки особенно целесообразно использовать горючие газы (ацетилен, метан, пропан). Дополнительное тепловыделение обусловлено сгоранием горючих газов за счет кислорода воздуха. Наряду с этим такие добавки позволяют регулировать окислительно-восстановительный потенциал струи по отношению к распыляемому материалу.

Плазменное напыление классифицируется по степени защиты: без защиты, с местной и общей защитой. При общей защите процесс происходит в герметичной камере, изолированной от воздуха, где атмосфера создается плазмообразующим газом. Существует два метода такого напыления, особенно для критически важных покрытий: первый — при нормальном или слегка повышенном давлении в камере, второй — при пониженном давлении 0,133–2,66 кПа, известный как «плазменное напыление в динамическом вакууме». Последний обеспечивает высочайшее качество покрытий благодаря чистой газовой среде, высокой скорости частиц, а также возможности активации поверхности за счет нагрева и газовых разрядов. Эти методы перспективны, так как позволяют добиваться отличного качества покрытий, улучшая условия труда и минимизируя вредное воздействие на экологию [127].

Высокоэффективна технология плазменного напыления покрытий, при которой для стабилизации электрической дуги используется охватывающий ее водный вихрь. При испарении воды образуется газовая плазма, состоящая из диссоциированных и ионизированных атомов водорода и кислорода. В интервале температур 2000–4000 °С водород обладает высокой энтальпией и теплопроводностью, что обуславливает высокий тепловой эффект и высокий выход покрытий. Однако, окислительное действие плазменных горелок с водной стабилизацией дуги сильнее, чем у горелок с газовой стабилизацией (аргон, азот), поэтому новая технология пригодна для напыления неметаллических покрытий из огнеупорных окислов и др. соединений. Материал покрытия в порошкообразном виде (фракции от 0,01 до 0,1 мм) пневматически подается в струю плазмы непосредственно перед горелкой. Толщина получаемого покрытия составляет от 0,06 до 30 мм в зависимости от материала покрытия и подложки. Покрытий можно наносить под углами 60 и 90° к

подложке [140]. Стабилизация плазмы водой позволяет экономить инертные газы, повысить производительность, температуру плазмы, улучшить его качество и снизить его стоимость. Производительность установки с электрической мощностью 160 Квт составляет при напылении Al_2O_3 30–56 кг/час, расход воды 121 л/мин, адгезия покрытия толщиной 0,3 мм составляет 2,7 кг/мм², плотность 3,26 г/см³ [141].

Перспективным направлением является разработка керамических и композитных материалов, устойчивых к экстремальным условиям. Реакционно-спеченные карбидокремниевые керамики отличаются высокой механической прочностью, а методы золь-гель синтеза и центробежного литья позволяют формировать материалы с заданной пористой или волокнистой структурой [142–145]. Эти достижения находят применение в создании промышленных защитных и теплоизоляционных покрытий, подчеркивая важность междисциплинарных исследований в материаловедении.

Последующая обработка композиционного покрытия может значительно улучшить его качество: термообработка способствует увеличению прочности сцепления и оптимизации микроструктуры. При повышении температуры кристалличность покрытия возрастает, а количество примесных фаз уменьшается, однако нагрев на воздухе свыше 560 °С приводит к изменению коэффициента термического расширения, сокращению объёма формирующейся фазы, появлению концентрированных трещин и снижению адгезионной прочности [146].

В ряде случаев типичные свойства керамики необходимы для поверхности конструкций компонентов из металла. В этих случаях используются керамические покрытия, которые могут наноситься различными методами и иметь толщину от <1 мкм до >1 мм. Сформулированы требования, которым должны удовлетворять керамические покрытия: защита от износа, электро-теплоизоляция, коррозионная стойкость [147]. Морфология формирующейся при плазмохимическом напылении поверхности практически полностью контролируется топографией поверхности напыляемого объекта [148]. Особое внимание должно быть уделено снятию напряжений между покрытием и напыляемым объектом, особенно при больших различиях в коэффициентах теплового линейного расширения этих материалов [149].

При нанесении керамических покрытий важно учитывать требования к используемым порошкам. Для создания термостойких и плотных покрытий с высокой адгезией к основе, например, при ацетилено-кислородном или плазменном напылении, применяют порошки на основе смеси ZrO_2 и Ni (или оксида никеля), которые изготавливаются методом прессования, обжига в окислительной или восстановительной атмосфере с последующим измельчением [150, 151].

1.5 Опыт применение покрытий для изменения свойств поверхности огнеупорных материалов

Нанесение защитных покрытий является одним из наиболее простых путей решения проблемы повышения термической, коррозионной, абразивной стойкости функциональных материалов. Кроме того, защитные покрытия могут быть также предназначены, например, для создания термобарьерного слоя, обеспечения электроизоляционных свойств, поглощения излучения продуктов радиоактивного распада, обеспечения определенных оптических свойств, реализации селективного смачивания, создания биологически активных поверхностных свойств для различных искусственных органов и многого другого [152]. Применительно к конкретному виду материала, особенностей его эксплуатации можно подобрать наиболее эффективную технологию его защиты: от относительно простых методов торкретирования и набрызга до высокотехнологичных интенсивных методов газопламенного, электродугового напыления.

Разработка и получение надежных высокотемпературных защитных покрытий, имеющих прочное сцепление с основанием, устойчивых к резким колебаниям температуры, не разрушающихся при вибрациях, противостоящих эрозионному воздействию и обладающих другими функциональными характеристиками, представляет собой важную задачу.

Применительно к огнеупорным материалам значение защитных покрытий весьма многообразно: действие высоких температур, агрессивных газообразных сред, расплавов металлов, шлаков, стекол; абразивный износ; зарастание каналов

продуктами взаимодействия и многие другие факторы в значительной степени снижают срок службы материала, затрудняют технологический процесс [153–155]. Выбор защитного покрытия в каждом конкретном случае должен производиться в зависимости от характера агрессивной среды и природы покрываемого материала. Они должны быть огнеупорными и стойкими к резким колебаниям температур и механическим воздействиям.

Высокотемпературные защитные покрытия весьма разнообразны по способу нанесения и сферам эксплуатации [156–158]. Их можно классифицировать по способу получения на диффузионные, получаемые в вакууме и газовой среде; керамические; эмалевые; покрытия, полученные способом совместной прокатки (так называемые плакированные металлы); плазменным напылением; разложением карбонильных и других соединений металлов; конденсацией металлов в вакууме и т.д. [152].

Защитные покрытия, полученные из кислородсодержащих и бескислородных тугоплавких соединений, активно используются в различных сферах современной техники. Формирование таких покрытий может осуществляться несколькими способами, включая диффузионное насыщение, газофазное осаждение, высокотемпературное напыление и электрофоретическое осаждение, каждый из которых имеет свои особенности.

Процессы диффузионного насыщения могут осуществляться различными методами, каждый из которых отличается своими технологическими особенностями и способами реализации [159]. В зависимости от физико-химических свойств активной фазы, содержащей диффундирующий элемент, выделяют несколько основных методов:

- твердый (насыщение из твердой фазы);
- парофазовый (из паровой фазы);
- газовый (из газовой фазы);
- жидкий (из жидкой фазы).

Особый интерес представляет применение вяжущих материалов для форми-

рования защитных покрытий, особенно жаростойких, на конструкционных материалах. Исследования [160–162] демонстрируют, что некоторые порошкообразные вещества, взаимодействуя с фосфорной кислотой, приобретают вяжущие свойства благодаря образованию и дальнейшим физико-химическим преобразованиям фосфатных соединений.

Ключевым условием достижения эффекта твердения в фосфатных системах является скорость химического взаимодействия между компонентами, которая должна соответствовать интенсивности процесса структурообразования. В системах типа "оксид – кислота" скорость реакции зависит от заряда катиона, его ионного радиуса и электронной конфигурации [159]. Благодаря высокой адгезии фосфатных вяжущих к материалам и ударной прочности затвердевших покрытий, они успешно используются для создания защитных слоёв [163–165].

Одним из широко применяемых методов нанесения защитных покрытий является торкретирование, особенно популярен способ использования водных суспензий, который отличается простотой технологии и невысокими температурами обработки [166]. После нанесения суспензии подвергают сушке или термообработке, а для повышения стабильности состава в него добавляют коллоидные компоненты, такие как глины, каолины или гидроксид магния, в количестве 4–8% от массы твердой фазы [156]. В зависимости от свойств суспензий покрытия могут наноситься также окунанием, намазкой, обливом или пульверизацией. Защитные слои бывают как однокомпонентными, так и многокомпонентными, включающими оксиды, бораты, фосфаты, хроматы и другие соединения [167–169].

Композиционные покрытия обладают широким разнообразием и могут создаваться из обычных материалов с различными свойствами, которые наносятся совместно, послойно или на специальную армированную основу с волокнами или нитевидными кристаллами. В их состав входят огнеупорные соединения, такие как оксиды, карбиды, нитриды, бориды и силициды, служащие основой покрытия. В исследовании [170] подробно рассматриваются ключевые методы нанесения таких материалов, различающихся по составу и структуре.

Огнеупорные окислы представляют собой наиболее обширный класс материалов, применяемых для композиционных покрытий. Их отличает высокая стойкость в окислительной среде, низкая тепло- и электропроводность, хорошая устойчивость против действия агрессивных сред.

Карбиды относятся к соединениям, обладающим самой высокой температурой плавления. Состав и свойства карбидов изменяются в широких пределах. Одни карбиды отличаются высокой химической устойчивостью, другие легко разлагаются при невысоких температурах. Многие из карбидов отличаются высокой твердостью, износостойкостью, устойчивы против воздействия агрессивных сред. Для нанесения покрытий в основном применяют карбиды вольфрама, титана, циркония и тантала.

Нитриды тугоплавких металлов и неметаллов, таких как BN и Si_3N_4 , обладают высокой температурой плавления, что делает их ценными огнеупорными материалами. Особенно широко применяются нитриды бора, алюминия и кремния, которые демонстрируют отличную термостойкость, устойчивость к кислотам и расплавам металлов. Нитриды алюминия и кремния сохраняют химическую стабильность при контакте с некоторыми металлами даже при температурах до 1700 °С. Обычно их используют в качестве добавок к другим огнеупорным покрытиям для улучшения их свойств.

Силициды, как правило, стойки против действия кислот, но легко растворяются в расплавленных щелочах. Наибольшей стойкостью против окисления обладает дисилицид молибдена (температура активного окисления 2000 °С). Покрытия на основе силицидов наносят обычно плазменным способом.

Бориды, подобно карбидам, характеризуются высокими температурами плавления, высокой твердостью и низкой упругостью пара. Им присущи высокая электропроводность и положительный температурный коэффициент электросопротивления. Плазменные покрытия из боридов используются в космической технике и атомной промышленности.

Металлы и стекла, применяемые в композиционных огнеупорных покрытиях, являются дисперсионно уплотняющими и упрочняющими фазами, которые

наряду с этим улучшают некоторые физические и специальные свойства [171, 172].

Для получения композиционных покрытий с высокими эксплуатационными свойствами необходимы структурная однородность и термодинамическая стойкость фаз покрытия. Получение однородной структуры дисперсных композиционных покрытий обеспечивается технологическим процессом, в котором важную роль играет метод подготовки композиционных материалов для высокотемпературного нанесения [173, 174].

Равномерное распределение компонентов в исходной массе является одним из условий получения однородного по химическому составу покрытия. Приготовление компонентов композиционных порошков можно осуществлять несколькими способами: совместный помол, введение добавок в виде растворов с последующим выравниванием и прокалкой, предварительный синтез при высоких температурах и методы плакирования. Наиболее приемлемым способом подготовки композиционных порошков следует считать совместный помол, т.к. в ходе его одновременно осуществляются измельчение и смешивание компонентов порошка. При введении самотвердеющих связок (жидкое стекло, алюмофосфатная или алюмохромфосфатная связка) в готовый продукт – порошок представляет собой конгломерат из них, при введении обычных связок – механическую смесь компонентов.

Также возможен предварительный синтез композиционных порошков, который проводят при температуре 800–1700 °С. Температура обжига выбирается в соответствии с температурой плавления компонентов порошка. Предварительный синтез исходных компонентов покрытия с последующим дроблением и помолом позволяет получать частицы, представляющие собой конгломерат или прекурсор для будущего защитного покрытия.

Стабильность свойств покрытия в процессе службы зависит от физико-химического взаимодействия фаз покрытия между собой, основой и окружающей средой. Образование новых фаз в покрытии можно прогнозировать на основании термодинамических расчетов и диаграмм состояния соответствующих систем.

Например, покрытия на основе *окиси алюминия* могут производиться при использовании технического глинозема, электрокорунда и т.п. Такие покрытия

можно наносить, пользуясь способами высокотемпературного распыления (плазменный метод). Свойства плазменного покрытия зависят от состава и скорости осаждения. Некоторые добавки влияют на конечный результат, например, добавка оксида магния уменьшает открытую пористость покрытия, а оксида бериллия, наоборот, увеличивает пористость и снижает микротвердость покрытия.

Покрытия на основе *магнезита* применяют для изношенных мест футеровки тепловых агрегатов. Наносят их с помощью как газопламенных, так и плазменных устройств [175, 176]. При пламенном нанесении покрытий на основе магнезита в состав исходного порошка вводят компоненты, температура плавления которых ниже температуры плавления магнезита. Введение легкоплавких компонентов обеспечивает получение плотных, достаточно термостойких покрытий, прочно сцепленных с основой. Термостойкость магнезитовых покрытий в зависимости от вида добавки увеличивается в соответствии со следующим рядом: конверторный шлак, доменный шлак, триполифосфат натрия. Введение этих добавок приводит к уменьшению открытой пористости пламенных покрытий (до 3 %). Покрытие на основе магнезита и хромита имеет черный цвет, мелкие кристаллы вторичной шпинели образуют блоки. На контакте с огнеупором структура покрытия более мелкозернистая, чем ближе к поверхности покрытия, взаимного проникновения защитного материала и огнеупора не наблюдается.

Для получения покрытий на основе *диоксида циркония*, стабилизированного иттрием, рекомендуется использовать различные методы атмосферного плазменного напыления порошка в зависимости от требований к покрытию. Для создания термобарьерных покрытий с высокой пористостью 20-30% подходит метод атмосферного плазменного напыления порошка, при этом оптимальный размер частиц порошка составляет 40–63 мкм. Для получения плотных газонепроницаемых покрытий, рекомендуется использовать метод плазменного напыления суспензии, который обеспечивает пористость менее 1,4%. Метод плазменного напыления раствора-прекурсора позволяет формировать столбчатую структуру с пористостью около 12%, что делает его пригодным для термобарьерных покрытий, работающих в условиях циклических тепловых нагрузок [177].

Композиционные покрытия на основе *карбидов* обладают рядом ценных свойств, благодаря которым они широко используются в различных областях техники. Основными из этих свойств являются большая их твердость и высокое сопротивление износу при трении о металлические и неметаллические материалы. Эти свойства в значительной мере сохраняются при высоких температурах. Пластическая деформация при низкой температуре покрытий на основе карбидов с металлической связкой незначительна, они почти не подвержены упругой деформации. Ударная вязкость покрытий на основе карбидов со стекловидной связкой несколько ниже, но твердость их остается высокой. Эти покрытия стойки против воздействия кислот и щелочей, плохо смачиваются расплавами металлов и шлаков [178].

Высокотемпературное нанесение чистых *углеродных* покрытий затруднено из-за их окисления на воздухе. Альтернативный метод предусматривает пропускание CO_2 через активированный уголь при 800-1000 °С с последующим осаждением углерода на нагретое до 400-600 °С изделие и финальным отжигом в инертной среде, что позволяет получать равномерные плотные покрытия без сложных подготовительных процедур и специализированного оборудования [179].

Титан-циркониевые и *титан-ванадиевые нитридные* покрытия, нанесенные методом реактивного магнетронного напыления, показали улучшенные трибологические и механические свойства в твердости до 37 ГПа и износостойкости, с абразивным механизмом износа [180].

Многослойные покрытия представляют собой сочетание слоев разной природы и во многих случаях при сравнении с однослойными являются более эффективными. Для получения двухслойных покрытий часто поверхность материала окисляют до образования окисных пленок, после чего на нее наносят покрытие. Защитные свойства пленки, образующейся при нагревании, зависят от ее способности препятствовать контакту кислорода с металлом [181, 182].

Наибольшее практическое значение представляют огнеупорные покрытия штатных материалов, главным образом на алюмосиликатной основе, которые наносятся на рабочие поверхности готовых изделий тонким (1–5 мм толщиной) слоем,

который в процессе предварительного обогрева теплового агрегата (печи, котлы, дымоходы и т.д.) при температурах инициирования самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) образует во всем объеме слоя покрытия оксидно-керамические структуры, состоящие из муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$), кианита ($\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$), оксидов алюминия, циркония, хрома, карбидов кремния, боридов алюминия и др. Состав такого покрытия обладает высокой огнеупорностью (до $2000-2200\text{ }^\circ\text{C}$), эрозионной стойкостью в среде агрессивных сред, более высокими прочностными характеристиками и значительно более высоким ресурсом работы футеровочных материалов в условиях высокой статических и динамических термонагрузок, в том числе и циклического типа [183–185].

Таким образом, применение многослойных композитных покрытий, включающих различные по составу и свойствам слои, позволяет обеспечить надежную защиту футеровки тепловых агрегатов от эрозии, коррозии и перепадов температур. Этот метод не только расширяет рабочий диапазон огнеупорных материалов, но и придает поверхности гидрофобные свойства, снижая ее взаимодействие с расплавами металлов, шлаков, стекла и других агрессивных веществ. Благодаря многоуровневой структуре покрытие также повышает механическую устойчивость и срок службы конструкции, что особенно важно при эксплуатации в условиях высоких температур и агрессивной среде.

1.6 Выводы

1. На основе проведенного обзора научных информационных источников по проблемам эксплуатации огнеупорных материалов и современным подходам к улучшению свойств огнеупорных материалов, можно сделать вывод, что ключевым направлением повышения их коррозионной стойкости является формирование на поверхности огнеупорных материалах защитных покрытий и введение в огнеупорные массы искусственных керамических вяжущих. Использование ИКВ с наноразмерной составляющей позволяет создавать материалы со значительно лучшими характеристиками, включая повышенную износостойкость и устойчивость к

агрессивным средам. Огнеупорные материалы, содержащие добавки оксидов, карбиды и нитриды в основном материале, демонстрируют значительное преимущество благодаря способности изменять свои свойства для противодействия внешним воздействиям. Эффективность таких решений подтверждается исследованиями, где показано, что даже незначительное снижение пористости на 10–20 %, может значительно увеличить срок службы огнеупорных материала, особенно в условиях контакта с расплавленными металлами, шлаками или стеклом. Кроме того, технологические особенности производства, такие как метод помола компонентов и выбор оптимальных температурных режимов обжига, также играют важную роль в формировании структуры материала и его эксплуатационных свойств.

2. Проведен анализ видов коррозии, которым подвергаются огнеупорные материалы при эксплуатации в агрессивных условиях воздействия высоких температур и расплавов различного состава. Коррозия огнеупорных материалов представляет собой сложный процесс, обусловленный взаимодействием высокотемпературных расплавов, газовых сред и шлаков с их поверхностью, что приводит к постепенному разрушению структуры и снижению эксплуатационных характеристик. Характерные особенности этого процесса включают химическое растворение, образование низкоплавких фаз, проникновение агрессивных компонентов в поры и трещины, а также термомеханическую деградацию, что в совокупности определяет долговечность и стойкость огнеупоров в экстремальных условиях эксплуатации.

3. Показано, что коррозионная устойчивость огнеупорных материалов во многом определяется химическим составом как самого огнеупора, так и расплава, с которым он контактирует. Важную роль играют поверхностная энергия взаимодействующих материалов, характеристики новых фаз, возникающих в процессе их взаимодействия, а также степень смачиваемости огнеупора расплавом, выраженная через краевой угол смачивания. Для кислородсодержащих огнеупоров смачиваемость будет зависеть от поверхностной энергии и насколько прочно кислород связан с металлами в составе огнеупора. Бескислородные огнеупоры, а также

покрытия, созданные на их основе, обладают более высокой поверхностной энергией и большим краевым углом смачивания, превышающим 170° , что делает их более предпочтительными в сравнении с оксидными огнеупорами в условиях, где важна высокая коррозионная устойчивость.

4. Повышение коррозионной и эрозионной устойчивости огнеупоров, а также продление срока службы футеровок высокотемпературных агрегатов за счет использования дорогостоящих огнеупорных композиций не всегда экономически оправдано, поэтому альтернативным решением становится нанесение защитных покрытий на поверхность алюмосиликатных огнеупоров. Покрытия блокируют проникновение агрессивных веществ и минимизируют прямой контакт материала с расплавами и газами, что способствует сохранению целостности конструкции в экстремальных условиях эксплуатации. Защитные покрытия, наносимые различными методами – от газопламенного напыления до плазменного – обеспечивают дополнительную защиту основному материалу, предотвращая проникновение агрессивных расплавов внутрь структуры огнеупора. В частности, покрытия на основе оксидов (например, Al_2O_3 , ZrO_2) и тугоплавких соединений (карбиды, нитриды, силициды) проявляют высокую термическую и химическую стабильность, что делает их перспективными для применения в экстремальных условиях.

5. Оценивая общую степень разработанности темы, можно отметить, что расширение ассортимента огнеупорных материалов, способных эффективно функционировать при высоких температурах в условиях агрессивных сред, является предметом исследований различных как российских, так и зарубежных научных школ. Значительное количество научных исследований как отечественных, так и зарубежных ученых, сосредоточено на разработке методов и технологий, направленных на повышение их долговечности и устойчивости к агрессивным условиям эксплуатации, путем оптимизации состава огнеупорных масс. Однако задача повышения коррозионной стойкости огнеупорных изделий, соответствующих современным требованиям металлургической и стекольной промышленности, все еще остается весьма актуальной. С другой стороны, в качестве перспективных способов

повышения долговечности различных материалов рассматриваются термические и газодинамические методы нанесения функциональных покрытий, которые в контексте применения в технологии огнеупоров являются малоизученными. При этом среди данных способов создания коррозионно-устойчивых покрытий особый интерес представляет метод детонационного напыления.

2 СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Подбор сырья играет ключевую роль в получении огнеупорных материалов, определяя их конечные свойства и эксплуатационные характеристики. В данном исследовании для синтеза искусственных керамических вяжущих (ИКВ) использовали высокоглиноземистый шамот марки ШВГ-77 и карбид кремния, а для создания покрытий методом детонационного напыления использовали порошков оксида алюминия и оксида магния, соответствующие требованиям ГОСТ и ТУ. Современные методы исследования, включая рентгеноструктурный анализ, сканирующую электронную микроскопию, лазерную гранулометрию и измерения реологических свойств, а также применение сертифицированного оборудования и общепринятых методик, позволили изучить фазовый состав, структуру, гранулометрические и физико-механические свойства материалов. Это позволило обеспечить высокую достоверность результатов и соответствие полученных огнеупорных композитов установленным стандартам.

2.1 Сырьевые материалы

В качестве исходных материалов для синтеза искусственных керамических вяжущих (ИКВ) использовали:

– высокоглиноземистый шамот марки ШВГ-77 (ТУ 199-0-4-01-2004) – огнеупорный материал с высокой термостойкостью и химической устойчивостью к шлакам и щелочам на основе глинозёма (Al_2O_3) с содержанием оксида алюминия ~77 %, кремнезёма (SiO_2) – 15–20 % и минимальным количеством примеси оксидов железа, кальция и магния (<3 %). Структурную целостность композиции обеспечивает муллитовая связующая фаза;

– карбид кремния (ТУ 3989-040-00220931-2007, черного цвета) – твёрдый абразивный материал, на основе кристаллического соединения углерода и кремния SiC, внешне представляет собой чёрный мелкокристаллический порошок.

Шамот также использовался в качестве заполнителя при разработке составов огнеупоров.

В качестве исходных материалов для получения покрытий использовали порошковые материалы: оксид алюминия γ - Al_2O_3 марки ЧДА (ТУ 6-09-426-75) и оксид магния марки МА (ГОСТ 34445-2018).

Химический состав используемых материалов представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав исходных материалов

Наименование материала	Содержание окислов, масс. доли, %										
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SiC	$\text{C}_{\text{своб}}$	Fe	Si
Высокоглиноземистый шамот	23,80	75,52	0,87	0,76	–	0,21	0,22	–	–	–	–
Карбид кремния	–	–	–	–	–	–	–	96,21	0,13	1,05	–
Оксид алюминия	–	98,50	–	–	–	–	–	–	–	0,50	0,40
Оксид магния	0,30	–	0,50	0,10	99,0	–	–	–	–	–	–

Гранулометрический состав порошков, указанный в паспорте, включает данные о размерах частиц и их распределении. Подробная информация по каждому типу порошка представлена в таблице 2.2, где указаны характеристики d_{10} , d_{50} и d_{90} , отражающие процентные доли частиц определенного размера.

Таблица 2.2 – Гранулометрический состав исходных порошков

Наименование, марка	Гранулометрический состав, мкм		
	d_{10}	d_{50}	d_{90}
Оксид алюминия (глинозем), ЧДА	2,28	19,96	46,36
Оксид магния, МА	1,0	3,5	16,0

Для оценки свойств разрабатываемых огнеупоров в качестве контрольного использовался заводской состав огнеупора МКС-72, включающий не более 72 % Al_2O_3 , не более 1,5 % Fe_2O_3 , открытой пористостью 24 %, линейной усадкой при температуре 1600 °С не более 3 % и пределом прочности при сжатии не менее 30

МПа.

2.2 Оборудование и методика синтеза искусственных керамических вяжущих

Получение искусственных керамических вяжущих (ИКВ) из боя высокоглиноземистого шамота и карбида кремния осуществлялся как отдельным, так и совместным способом помола. Получение ИКВ проводили методом мокрого помола с постадийной загрузкой в шаровой мельнице с корундовым барабаном объемом 0,1 м³ (100 л) [21]. В качестве мелющих тел использовали корундовые цельпесы плотностью 3,7 г/см³. Корпус шаровой мельницы покрывался слоем поролона и брезента, который позволял уменьшить теплоотдачу. Помол проводился в оптимальной области рН при постадийной загрузке материала с постепенным повышением значения объемной концентрации твердой фазы C_v . В качестве разжижающей добавки использовали жидкое натриевое стекло (ГОСТ 13078-81).

Полученные ИКВ стабилизировались гравитационным механическим перемешиванием в лабораторном 50 литровом резервуаре с линейной скоростью 1 м/с.

Относительная и абсолютная влажность определялась исходя из следующих отношений:

$$W_{отн} = \frac{m_1 - m_2}{m_1}, \% \quad (2.1)$$

$$W_{отн} = \frac{m_1 - m_2}{m_2}, \% \quad (2.2)$$

$$W_{абс} = \frac{W_{отн}}{100 - W_{отн}}, \quad (2.3)$$

Для анализа текучести суспензий применялся вискозиметр Энглера, который дает возможность определить ряд относительных характеристик вязкости.

Показатель относительной вязкости определялся как соотношение временных интервалов вытекания керамической суспензии и аналогичного объема воды. Измерение проводилось в одинаковых условиях, а результат выражался в единицах, соответствующих градусам Энглера (°Е):

$$^{\circ}E = \tau_{жс} / \tau_{в}, \quad (2.4)$$

где $\tau_{жс}$ – время истечения исследуемой системы, с; $\tau_{в}$ – время истечения воды, с.

Определение вязкости по времени вытекания базируется на обратной взаимосвязи между коэффициентом вязкости жидкости η (Па·с) и скоростью её прохождения через узкую трубку (закон Пуазейля):

$$\frac{V}{\tau} = P \cdot \pi \cdot r^4 / (8\eta \cdot l), \quad (2.5)$$

где V – объём вытекающей жидкости, см³; τ – время истечения, с; P – давление, вызывающее течение, Па; l – длина трубки, см; r – радиус трубки, см.

Объемная концентрация твердой фазы, рассчитана по формуле (2.6):

$$C_v = \frac{(\rho_{сус} - 1)}{(\rho_{ист} - 1)}, \quad (2.6)$$

где $\rho_{сус.}$ – плотность исследуемой суспензии, г/см³; $\rho_{ист.}$ – истинная плотность исходных твердых компонентов, г/см³.

Определение реологических свойств полученных суспензий проводили на ротационном вискозиметре модели «Rheotest-2», оснащённом коаксиальными цилиндрами. В процессе измерений частота вращения рабочего цилиндра варьировалась в диапазоне от 1 с⁻¹ до 437 с⁻¹. Прибор имеет двенадцать фиксированных скоростных режимов, каждому из которых соответствует конкретное значение градиента скорости. На основе этих данных рассчитывалось динамическое напряжение сдвига по установленной методике, используя специальную формулу:

$$\tau = k \cdot \alpha, \quad (2.7)$$

где τ – сдвигающее напряжение, Па; k – постоянная рабочего цилиндра; α – относительное значение по шкале прибора, град.

Величина эффективной вязкости вычислялась по следующей формуле:

$$\eta_{эфф} = \frac{\tau}{\varepsilon}, \quad (2.8)$$

где ε – градиент скорости сдвига, с⁻¹.

На основе выполненных вычислений строили графики, отражающие связь между вязкостью и скоростью сдвиговой деформации $\eta = f(\varepsilon)$. Для расчета реологических свойств использована программа, разработанная в Microsoft Excel®.

Исследование гранулометрического состава ИКВ частиц осуществлялось с использованием анализатора FRITSCH Analysette 22 NanoTec plus. Измерения проводились методом лазерной дифракции согласно требованиям международного стандарта ISO 13320:2009, который соответствует российскому ГОСТ 8.777–2011.

2.3 Методы формирования огнеупорных масс и исследования их физико-механических характеристик

Зерновой состав заполнителя, используемого для получения образцов огнеупоров, определяли ситовым методом по стандартной методике ГОСТ 27707-2007.

Подбор зернового состава для масс проводился по значению коэффициента упаковки $K_{уп}$ (2.9) и коэффициента уплотнения $K_{упл.}$ (2.10):

$$K_{уп} = \frac{\rho_{нас.}}{\rho_{ист.}}, \quad (2.9)$$

где $\rho_{нас.}$ – насыпная плотность материала, г/см³; $\rho_{ист.}$ – истинная плотность материала, г/см³.

$$K_{упл.} = \frac{\rho_{нас.}}{\rho_{н.}}, \quad (2.10)$$

где $\rho_{н.}$ – плотность материала после снятия нагрузки, г/см³.

Формование огнеупорных масс.

1. Вибропресование образцов из огнеупорных масс на основе ИКВ и полифракционного заполнителя производилось в металлической пресс-форме на вибростолу при давлении 0,1 МПа.

На вибростол устанавливается пресс-форма и заполняется огнеупорной массой, которая уплотняется благодаря включению кратковременной вибрации с частотой 50 Гц. Далее на пуансон подается давление 0,1 МПа с выдержкой 3 с. После завершения процесса формования выключается вибрация и снимается давление на

пуансон. Под действием кратковременной вибрации и давления происходит уплотнение огнеупорной массы и формование образцов.

2. Полусухое прессование образцов из огнеупорных масс на основе ИКВ и полифракционного заполнителя производилось в металлические формы с помощью гидравлического пресса П-100 при удельном давлении 50 МПа.

Образцы из огнеупорных масс на основе ИКВ и полифракционного заполнителя формовали методом полусухого прессования на гидравлическом прессе П-10 с помощью металлической пресс-формы. Масса помещалась в пресс-форму между нижним и верхним пуансонами. Затем к верхнему пуансону с помощью гидравлического пресса прикладывалось определенное усилие. При достижении давления 50 МПа производили выдержку 3 с после далее нагрузки снимают. При этом происходило формование образцов.

Сушка образцов, изготовленных согласно вышеупомянутым методикам, осуществляли в сушильной камере модели СНОЛ-350. Температурный режим составлял 100–110 °С, а продолжительность сушки достигала 10 часов.

Обжиг высушенных образцов проводили в лабораторной печи, оснащенной нагревательными элементами из карбида кремния. Процесс осуществлялся при температурных режимах от 1000 до 1300 °С, с выдержкой в течение 60 минут.

Для анализа основных физико-механических характеристик разработанных материалов применялись стандартные методики, регламентированные нормативными документами:

- коэффициент линейного изменения – по ГОСТ 5402-2000;
- кажущаяся плотность и открытая пористость – по ГОСТ 2409-95;
- предел прочности при сжатии – по ГОСТ 4071.1-94.

2.4 Тигельный метод оценки коррозионной стойкости

Для исследования коррозионной стойкости были подготовлены образцы, вы-

полненные в форме тиглей. Их формировали двумя способами: полусухим прессованием и методом виброформования. В качестве форм использовались металлические матрицы с размерами 50×50×50 мм, при этом одновременно создавалось отверстие диаметром 20–25 мм и глубиной 35 мм. После заполнения расплавом образцы подвергались термической обработке в печи при температуре 1400 °С на протяжении 2 часов. По завершении нагрева и последующего охлаждения образцы разрезали по оси симметрии с применением алмазного диска. Для оценки степени пропитки полученные срезы фотографировали, а затем проводили анализ площадей пропитки на изображениях. Расчет значений выполняли согласно формуле (2.11).

$$N_{max} = \frac{S_2}{S_1} \cdot 100, \%, \quad (2.11)$$

где: S_1 – площадь пропитки расплавом; S_2 – площадь образца.

Таблица 2.3 – Химический состав и поверхностное натяжение расплавов

Вид расплава	Химический состав, масс.%											Поверхностное натяжение, мН/м
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Li ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	ZrO ₂	
Металлургический шлак	26,8	–	6,4	45,4	12,3	–	–	–	8,1	1	–	471
Боросиликатное стекло	76	8,4	–	2,5	1,7	7,3	2,08	1,3	0,2	–	0,52	268

В ходе экспериментальных исследований изучалось воздействие двух различных расплавов на устойчивость огнеупорных композитов к коррозии. В качестве первого материала использовался расплав боросиликатного стекла (стеклоустойчивость), изготовленного предприятием ЗАО «Борисовское стекло», а вторым выступал электрометаллургический шлак (шлакоустойчивость), произведенный ОАО «Оскольский электрометаллургический комбинат» (ОЭМК), который подвергался охлаждению в воздушно-сухих условиях. Химический состав данных

материалов и значения поверхностного натяжения расплавов различных видов приведены в таблице 2.3.

2.5 Оборудование и методика нанесения покрытий методом детонационного напыления

Для нанесения покрытий применялась технология детонационного напыления, основанная на использовании многокамерной кумулятивной детонационной установки (МКДУ 500), которая обеспечивает высокоскоростное газодинамическое формирование покрытий [186, 187]. Данное устройство зарегистрировано как уникальная научная установка «Научно-исследовательский комплекс по нанесению и исследованию свойств наноструктурных функциональных покрытий» БГТУ им. В.Г. Шухова (<https://ckp-rf.ru/catalog/usu/3552744/>; https://ckp-rf.ru/equipment/search_usu/3557868/).

МКДУ представляет собой бесклапанную систему (рисунок 2.1), в которой реализуется режим нестационарного детонационного горения газовой смеси с частотой 20–50 Гц. Специально спрофилированные камеры ускорителя позволяют генерировать повторяющиеся импульсы детонации, создавая условия для ускорения частиц порошковой смеси до экстремальных скоростей. Это ключевой элемент технологии, обеспечивающий эффективное взаимодействие частиц с поверхностью подложки.

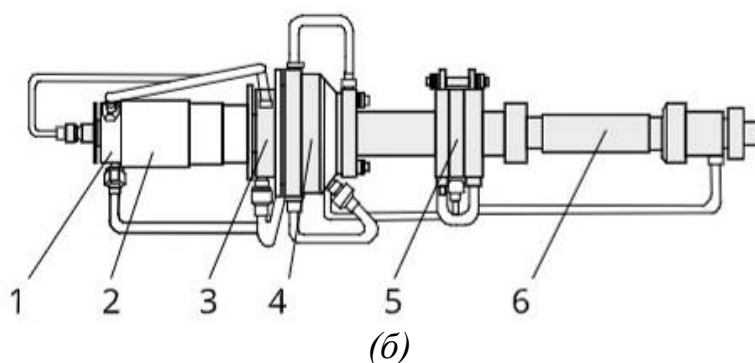
Важным компонентом установки является питатель со сменными дисками, предназначенный для равномерной и дозированной подачи порошков в зону напыления. Перед загрузкой в питатель смесь порошков подвергается сушке в эксикаторе, что исключает наличие влаги и гарантирует стабильность процесса. Регулировка скорости подачи материала позволяет точно контролировать толщину и структуру формируемого покрытия, адаптируя параметры под конкретные требования.

Установка МКДУ обеспечивает высокую скорость движения частиц (до 1600 м/с) при относительно низкой температуре, что критически важно для сохранения

фазового состава и исходной структуры материала. Благодаря ускорению продуктов сгорания частицы порошка деформируются и уплотняются при ударе о подложку, не подвергаясь значительному термическому воздействию. Это минимизирует окисление и структурные изменения, сохраняя свойства исходного материала.



(a)



(б)

Рисунок 2.1 – Роботизированный комплекс детонационного нанесения покрытий (a), схема устройства МКДУ (б): 1 – узел смешивания газов; 2 – форкамера; 3 – детонационная камера; 4 – кумулятивно-детонационная камера; 5 – узел для газодинамической синхронизации газопорошковой струи и продуктов сгорания; 6 – камера для ускорения и нагрева порции порошка [186]

Результатом применения технологии является формирование плотных покрытий с пористостью менее 1 % и высокой адгезией к поверхности. Такие характеристики достигаются за счет кинетической энергии частиц, обеспечивающей их

глубокое внедрение в подложку.

Технологический процесс многокамерного детонационного нанесения покрытий состоит из следующих операций: подготовка поверхности объекта перед нанесением покрытий; подготовка порошка; нанесение покрытий; контроль качества покрытий.

2.6 Методы исследования структуры и фазового состава материалов

Исследования фазового состава и структуры проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. Съёмку дифрактограмм вели на отфильтрованном CuK_α – излучении (Ni – фильтр); напряжение на трубке – 20кВ; анодный ток трубки – 20 мА; предел измерений 10000 – 4000 имп./с; скорость поворота детектора – 2,4 °/мин; угловая отметка – 1°. Для идентификации фаз использовалась картотека JCPDF.

Структуру и морфологию исследовали методом сканирующий электронный микроскопии TESCAN MIRA 3 LMU, производство компании «TESCAN» (г. Борно, Чехия). Основа сканирующего электронного микроскопа – электронная пушка и электронная колонна, функция которой состоит в формировании остро-сфокусированного электронного зонда средних энергий (200 эВ – 50 кэВ) на поверхности образца. Прибор оснащен вакуумной системой. Также в каждом СЭМ есть предметный столик, позволяющий перемещать образец минимум в трех направлениях. При взаимодействии электронов с объектом возникают несколько видов сигналов, каждый из которых улавливается специальным детектором. Соответственно, изображения, продуцируемые микроскопом, могут быть построены с использованием различных сигналов, часто нескольких сигналов одновременно.

Обычно для получения информации о структуре поверхности используются вторичные и отражённые электроны. Контраст во вторичных электронах сильнее всего зависит от рельефа поверхности, тогда как отражённые электроны несут информацию о распределении электронной плотности. Облучение образца пучком

электронов приводит не только к образованию вторичных и отражённых электронов, а также вызывает испускание характеристического рентгеновского излучения. Анализ этого излучения позволяет определить элементный состав микрообъёма образца.

2.7 Методы исследования физико-механических характеристик покрытий

Определение пористости проводили с помощью программного обеспечения ImageJ по ASTM E2109-01. Для расчета пористости исследуемый образец распиливался пополам. После этого одну половину образца разогревали на электрической плитке. На разогретую плоскость сечения образца наносили клей, который заполнял поры на исследуемой поверхности. После остывания образца излишки клея с плоскости механически удаляли на мелкозернистой наждачной бумаге, чтоб клей оставался только в порах. С помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) получали электронное изображение на детекторе обратно отраженных электронов (BSE). При этом изображения получали со световым контрастом для выделения темных областей пор, заполненных клеем, и отдельно светлого каркаса. Для повышения точности результата среднее значение пористости получали, используя не менее 5 фотографий разных участков сечения образца при одинаковом увеличении. Расчет пористости проводили при помощи программного комплекса ImageJ, предназначенный для обработки и анализа изображений. Расчет пористости с помощью программного пакета на изображении выделялись темные области пор, затем проводилось вычисление суммарного процентного соотношения темных областей пор и светлых областей покрытия.

Измерение *микротвердости* проводили на микротвердомере Nexus 4000 по ГОСТ 9450-76. Испытание на микротвердость проводили вдавливанием в испытываемый образец четырехгранной алмазной пирамиды с углом при вершине 136° , таким же, как у пирамиды при испытании по Виккерсу. Отличительной особенностью испытания на микротвердость является применение малых нагрузок – от 0,05 до 5 Н.

Количественное определение адгезии проводили на адгезиметре ПСО–МГ4 в соответствии с ГОСТ 31383. Метод состоит в измерении силы, необходимой для отрыва покрытия от защищаемой поверхности, в направлении, перпендикулярном плоскости покрытия, с помощью приклеенного металлического диска (грибка) и адгезиметра.

Для оценки *смачиваемости поверхности* материалов расплавами методом «лежащей капли» при температурах расплава использовалась разработанная установка. Подробное описание конструкции установки, ее технических характеристик и методики проведения испытаний представлено в главе 4.3.1.

2.8 Выводы

1. Материалы, использованные в исследовании, отвечают стандартам, установленным в регулирующих документах для данного вида сырья. Для синтеза искусственных керамических вяжущих (ИКВ) использовались карбид кремния (по стандарту ГОСТ 26327-84, черного цвета) и высокоглиноземистый шамот марки ШВГ-77 (соответствующий ТИ 199-0-4-01-2004). Шамот также использовался в качестве заполнителя при разработке составов огнеупоров. Для нанесения структурно-сопряженных корундовых ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и шпинелевых (MgAl_2O_4) покрытий использовали порошки глинозема ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и смеси глинозема с периклазом (MgO).

2. Синтез ИКВ осуществляли в шаровой мельнице с корундовой футеровкой и мелющими телами по технологии мокрого помола с поэтапной загрузкой материала, что способствовало достижению оптимальной степени измельчения и обеспечивало стабильность суспензии за счет равномерного распределения частиц твердой фазы в жидкой среде.

3. Зерновой состав твердой фазы ИКВ анализировался на лазерном анализаторе размеров частиц FRITSCH Analysette 22 NanoTec plus в соответствии с ГОСТ 8.777–2011. Реологические характеристики ИКВ измерялись с использованием ротационного вискозиметра «Реотест-2» с системой коаксиальных гладких цилиндров.

4. Процесс формования огнеупорных материалов включал методы вибро- и полусухого прессования в соответствии с общепринятыми методиками. В качестве контрольного использовался заводской состав огнеупора МКС-72, включающий не более 72 % Al_2O_3 , не более 1,5 % Fe_2O_3 , открытой пористостью 24 %, линейной усадкой при температуре 1600 °С не более 3 % и пределом прочности при сжатии не менее 30 МПа.

5. Процесс нанесения (напыления) покрытий осуществлялся с использованием многокамерной кумулятивной детонационной установки «МКДУ 500». Данное устройство зарегистрировано как уникальная научная установка «Научно-исследовательский комплекс по нанесению и исследованию свойств наноструктурных функциональных покрытий» БГТУ им. В.Г. Шухова.

6. Для изучения химического и минерального состава сырьевых и синтезированных материалов применялись современные методы и аналитическое оборудование (СЭМ TESCAN MIRA 3 LMU, дифрактометр «ARL X'TRA»). Оценка физико-механических свойств вяжущих, огнеупоров и нанесенных на них покрытий осуществлялась согласно соответствующей нормативной документации и общепринятых методов.

7. Огнеупорные материалы подвергались испытаниям на стекло- и шлакоустойчивость статическими методами (тигельный метод) при температуре 800–1400 °С в течение 1 часа. Стеклоустойчивость образцов анализировалась в расплаве боросиликатного стекла, шлакоустойчивость – при воздействии шлака ОЭМК при температуре 1400 °С. Смачиваемость поверхности огнеупорных материалов силикатными расплавами оценивалась по краевому углу смачивания методом «лежащей капли» при температурах расплава с помощью разработанной установки.

8. Надежность полученных данных, научных выводов и результатов, представленных в диссертации, обеспечена благодаря исследованиям и экспериментам, проведенным с использованием сертифицированного оборудования. Использованные методы испытаний базировались на утвержденных и широко применяемых научных подходах, которые соответствуют действующим стандартам и нормативам.

3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИСКУССТВЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ (ИКВ) МУЛЛИТ-КАРБОРУНДОВОГО СОСТАВА

Анализ проблем, существующих как в технологии производства огнеупорных материалов, так и возникающих при их эксплуатации с учетом уровня агрессивности среды, позволил выявить пути повышения их эксплуатационной стойкости (рисунок 3.1). В частности, особое внимание уделяется модификации состава материалов путем введения микро- либо наноразмерных компонентов различного состава – карбидов, нитридов, боридов и других тугоплавких соединений, применению современных технологий нанесения защитных покрытий, оптимизации технологии производства (контроль пористости и структуры), что в комплексе позволяет значительно повысить эксплуатационную стойкость и долговечность огнеупоров в экстремальных условиях.

Разработка технологии ИКВ на основе муллит-карборундового состава представляет собой перспективное направление в технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, ориентированное на получение материалов с высокими показателями прочности и устойчивости к агрессивным средам при высоких температурах эксплуатации. Использование высокоглиноземистого шамота и карбида кремния в качестве ключевых компонентов позволит создавать материалы с улучшенными характеристиками, включая механическую прочность, минимальную пористость и устойчивость к агрессивным воздействиям, однако остается открытым вопрос оптимизации состава, поскольку даже незначительные изменения пропорций этих компонентов могут существенно влиять на свойства конечного продукта. Дополнительное создание защитных структурно-сопряженных покрытий, таких как корундовое (Al_2O_3) или шпинелевое (MgAl_2O_4), получаемых с использованием современной технологии нанесения – методом детонационного напыления, позволит значительно повысить коррозионную и термическую стойкость огнеупоров, создавая барьер против проникновения агрессивных расплавов в объем контактного слоя огнеупора.

РАЗРАБОТКА ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ИКВ МУЛЛИТ-КАРБОРУНДОВОГО СОСТАВА С ЗАЩИТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ			
АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	ПРОБЛЕМЫ	СПОСОБЫ РЕШЕНИЯ	РЕЗУЛЬТАТ
Оптимизация технологических процессов производства	Экологичность процесса при использовании традиционных сырьевых материалов	Мокрый помол ИКВ, исключающий пылеобразование в процессе производства. Возможность переработки и использования вторичных огнеупоров	Повышение экологической безопасности производства
	Высокие производственные затраты на измельчение сырьевых материалов при раздельном помоле	Оптимизация технологического процесса получения ИКВ в части сокращения производственных операций за счет использования мокрого совместного помола с постадийной дозагрузкой	Обеспечение оптимальной влажности, снижение вязкости суспензии и увеличение её плотности, повышение объемной концентрации твердой фазы и оптимизация гранулометрического состава
Улучшение физико-механических свойств	Высокая усадка и открытая пористость огнеупорных материалов	Разработка огнеупоров на основе искусственных керамических вяжущих	Повышение плотности, прочности, долговечности и эксплуатационных характеристик огнеупорных материалов
	Низкая термостойкость и прочность огнеупорных материалов		
Повышение коррозионной устойчивости контактной зоны	Высокая смачиваемость огнеупорных материалов	Введение компонентов, уменьшающих смачиваемость расплавами. Нанесение плотных защитных структурно-сопряженных покрытий на поверхность огнеупоров	Повышение стойкости к коррозии и эрозии за счет снижения смачиваемости расплавами
	Высокая пористость и шероховатость огнеупорных материалов		Создание барьера к проникновению расплавов вглубь огнеупоров
	Поверхностная эрозия огнеупорных материалов		

Рисунок 3.1 – Проблемы и способы повышения эффективности огнеупорных материалов с повышенными физико-механическими и коррозионными характеристиками

Кроме того, комбинирование огнеупора на основе ИКВ с защитным структурно-сопряженным покрытием открывает новые возможности для создания материалов с увеличенным сроком службы и повышенной надежностью в экстремальных условиях эксплуатации.

Таким образом, **рабочей гипотезой** данного исследования в рамках представленной диссертационной работы стало предположение о том, что существенно повысить эксплуатационные характеристики огнеупорных материалов возможно за счет сочетания двух технологических решений:

- разработки состава и технологии искусственных керамических вяжущих муллит-карборундового состава на основе высокоглиноземистого шамота и карбида кремния, получаемых мокрым постадийным помолом, и огнеупоров на их основе с использованием в качестве заполнителя высокоглиноземистого шамота;

- нанесении на готовый огнеупорный материал защитного структурно-сопряженного покрытия корунда и шпинели из порошков глинозема и смеси глинозема и периклаза, формируемого методом детонационного напыления.

Создание высокоэффективного композиционного (двухслойного) огнеупорного материала станет возможным благодаря, с одной стороны, оптимальному соотношению компонентов по химическому и гранулометрическому составу как в составе ИКВ, так и в огнеупорной массе на его основе, что позволит улучшить технологические характеристики огнеупорных масс в части оптимизации гранулометрического состава и реологических свойств, и повысить физико-механические свойства непосредственно огнеупоров, а с другой, рациональному выбору состава и режимов напыления порошков методом детонационного напыления при создании структурно-сопряженного покрытия, обеспечивающего защитную функцию от эрозии, коррозии и термических воздействий при высоких температурах эксплуатации огнеупоров.

Ключевыми факторами, определяющими эффективность огнеупоров как на основе ИКВ, так и огнеупоров с защитным покрытием, являются их низкая пористость, высокая прочность, термическая стабильность, коррозионная стойкость,

способность противостоять воздействию агрессивных сред (расплавов стекла, металла и шлака). Ожидается, что такой комплексный подход обеспечит значительное улучшение ключевых эксплуатационных характеристик: повышение механической прочности на 20–30 % относительно существующих аналогов, снижение открытой пористости до значений менее 5 %, а также существенное увеличение устойчивости к агрессивному воздействию расплавов стекла, металлов и шлаков.

Комплексный анализ влияния различных факторов на структуру и свойства материалов позволит выработать научно обоснованные рекомендации по совершенствованию технологии производства высокоэффективных огнеупоров с защитным структурно-сопряженным покрытием, что обеспечит создание более эффективных и экономически выгодных решений для современного материаловедения и технологий силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Для подтверждения рабочей гипотезы в части взаимосвязи состава сырьевых компонентов и технологических параметров получения ИКВ муллит-карборундового состава в рамках первого этапа работы проведены комплексные исследования зернового состава, микроструктуры, реологических и физико-механических характеристик ИКВ. Особое внимание уделено анализу влияния технологических параметров, таких как методы помола и состав исходных компонентов, на формирование конечных свойств материалов. Полученные результаты открывают возможности оптимизации процессов производства и расширения областей применения ИКВ в условиях повышенных эксплуатационных нагрузок.

3.1 Состав и структура карбида кремния и высокоглиноземистого шамота как сырье для получения ИКВ

В работе для получения ИКВ использовали высокоглиноземистый шамот ШВГ-77 (ТИ 199-0-4-01-2004) и карбида кремния (ГОСТ 26327-84 чёрный). Химический состав исследуемых материалов представлен в главе 2 таблица 2.1.

В современной промышленности материалы на основе карбида кремния

(SiC) и высокоглиноземистого шамота занимают важное место благодаря своим свойствам. Эти материалы широко применяются в различных отраслях промышленности.

Высокоглиноземистый шамот марки ШВГ-77 (ТИ 199-0-4-01-2004) представляет собой огнеупорный материал, в состав которого входит значительная доля оксида алюминия (Al_2O_3), обычно составляющая от 60 % до 95 %. Остальная часть материала включает добавки, такие как оксид кремния (SiO_2), оксид железа (Fe_2O_3) и другие примеси, которые играют ключевую роль в формировании свойств материала. При спекании высокоглиноземистого шамота образуются две основные фазы: корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) – основная кристаллическая фаза, обеспечивающая прочность и устойчивость материала, и муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) – вторичная фаза, которая усиливает структуру за счёт заполнения пор и улучшения адгезии между частицами [56]. Рентгенофазовый анализ (рис. 3.2) показал, что высокоглиноземистый шамот характеризуется наличием в фазовом составе муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

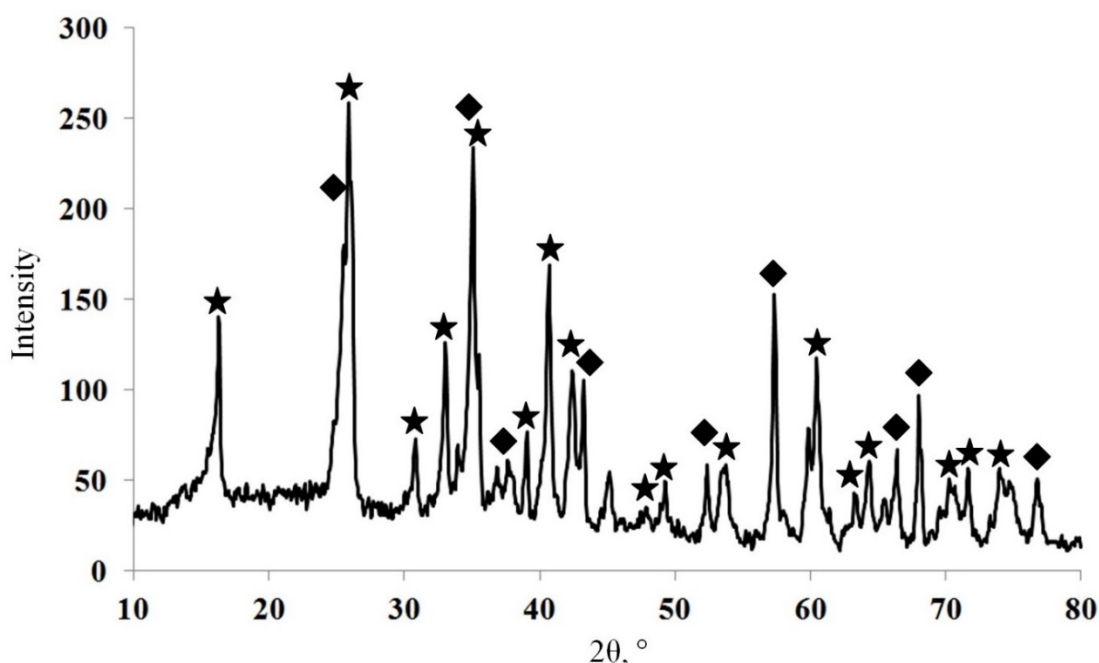


Рисунок 3.2 – Рентгенофазовая порошковая дифрактограмма шамота марки ШВГ-77 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)

★ – муллит, ◆ – корунд

Структура высокоглиноземистого шамота характеризуется плотной микроструктурой, где крупные зёрна корунда, формируют скелет материала, обеспечивая его механическую прочность и способность выдерживать высокие нагрузки. Муллит, заполняя пространства между зёрнами корунда, повышает термическую стабильность и устойчивость к химическим воздействиям. Высокоглиноземистый шамот, благодаря фазовому составу, демонстрирует высокую термостойкость и устойчивость к воздействию агрессивным высокотемпературным средам. Кроме того, данный материал сохраняет свои свойства при многократных тепловых циклах, что обеспечивает его долговечность в условиях переменного нагрева и охлаждения (таблица 3.1).

Таблица 3.1. – Механические свойства материалов [110, 188]

Характеристики материала	Высокоглиноземистый шамот ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)	Карбид кремния (SiC)
Температура плавления, °C	~1800	~2730
Плотность кажущаяся, г/см ³	2,8	3,21
Твердость по шкале Мооса	8	9,5
Предел прочности при сжатии, МПа	50	300
Предел прочности при изгибе, МПа	120	155
Модуль упругости, ГПа	50	365
Теплопроводность, Вт/(м·К)	1,5	84
Коэффициент теплового расширения, $10^{-6} 1/^\circ\text{C}$	5,0	4,0

Карбид кремния (SiC) представляет собой соединение кремния и углерода, существующее в нескольких модификациях, из которых наиболее известны α -SiC (с гексагональной решёткой) и β -SiC (с кубической сингонией). Превращение β -SiC в α -SiC монотропно и начинается при $\sim 2100^\circ\text{C}$, а при 2400°C происходит весьма

быстро [189]. Природный карбид кремния встречается крайне редко в виде минерала муассанита, поэтому его производство осуществляется искусственным путём. Этот процесс включает реакцию между кварцем и углеродосодержащими веществами при температурах до 2200 °С, что позволяет получить материал с высокой степенью чистоты и стабильностью свойств [190]. Благодаря своим свойствам (табл. 3.1) карбид кремния широко используется в различных отраслях промышленности. К ним относятся высокая механическая прочность в широком температурном диапазоне, высокая стойкость к термическим ударам, а также устойчивость к шлаковой эрозии, обусловленная его химической инертностью и низкой смачиваемостью оксидными расплавами при высоких температурах [191, 192].

Технический карбид кремния, производимый в соответствии с ГОСТ 26327-84, классифицируется по содержанию примесей на два класса: черный и зеленый. В рамках данной работы был выбран черный карбид кремния, поскольку он характеризуется более низким содержанием примесей по сравнению с зеленым. Рентгенограмма исследуемого образца черного SiC представлена на рисунке 3.3.

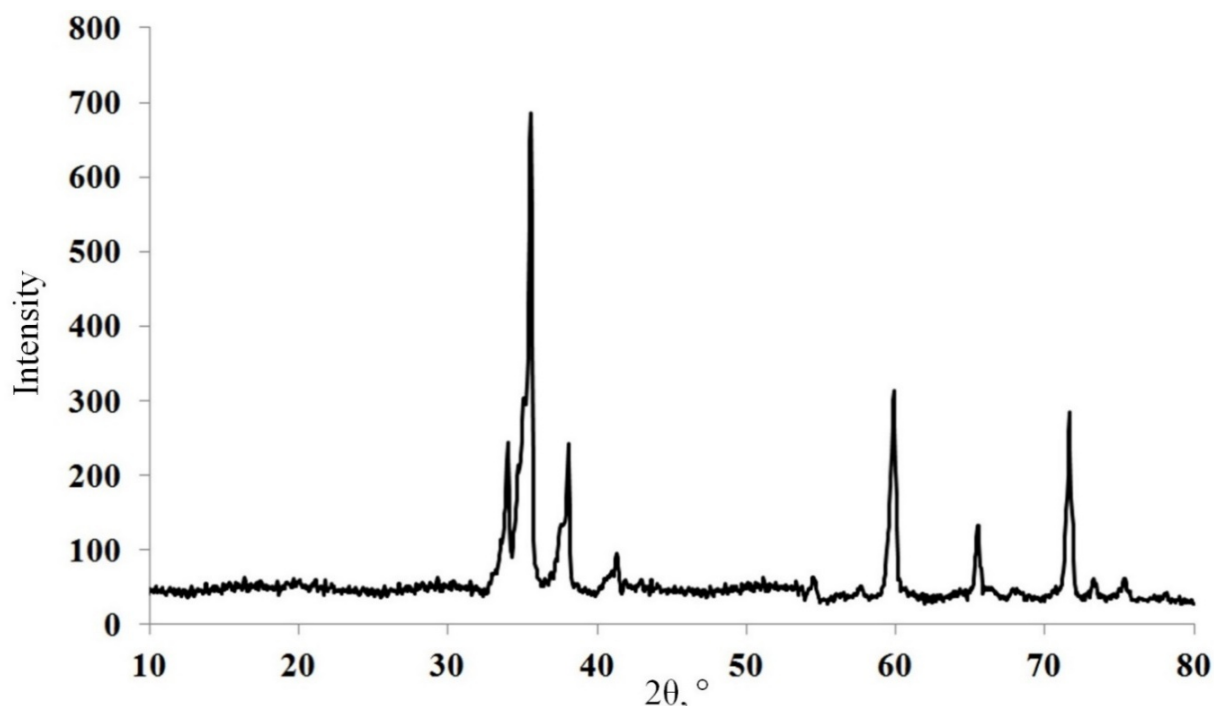


Рисунок 3.3 – Рентгенофазовая порошковая дифрактограмма технического SiC (черного)

Таким образом, карбид кремния и высокоглиноземистый шамот представляют собой два огнеупорных материала, каждый из которых обладает своими достоинствами. Карбид кремния отличается высокой твёрдостью и термоустойчивостью, что делает его подходящим материалом для экстремальных условий эксплуатации. Высокоглиноземистый шамот, в свою очередь, обеспечивает огнеупорность и стойкость к действию высокотемпературных агрессивных сред в широком диапазоне температур. Оба материала демонстрируют значительный потенциал как сырьё для получения ИКВ, где их комбинированные свойства могут послужить для создания высокоэффективных огнеупорных материалов.

3.2 Зерновой состав и структура суспензий искусственных керамических вяжущих

Свойства искусственных керамических вяжущих зависят от состава сырьевой смеси, параметров помола и, как следствие, характеристик получаемой суспензии. Для исследования процесса помола были проведены эксперименты с двумя различными материалами: карбидом кремния (SiC) и высокоглиноземистым шамотом ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$). Процесс помола проводился по технологии высококонцентрированных керамических суспензий (ВКВС) с пошаговой загрузкой: сначала в мельницу загружали воду и половину материала, затем добавляли остаток порциями.

Помол проводили в шаровой мельнице (объемом $0,1 \text{ м}^3$) с корундовой футеровкой и уралитовыми мелющими телами (плотность $3,2 \text{ г/см}^3$). В качестве дисперсионной среды применяли дистиллированную воду, а для разжижения суспензии использовали натровое жидкое стекло (плотность $1,24 \text{ г/см}^3$), которое создает на поверхности частиц двойной электрический слой, повышая их электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) и предотвращая коагуляцию. Помол проводили в оптимальной области $\text{pH} \sim 8$, постепенно повышая объемную концентрацию твердой фазы C_v .

Первая стадия включает загрузку 50 % твердого вещества и 100 % воды с

последующим помолом, который продолжается до полного прохода твердого вещества через сито № 0063. Последующая дозагрузка материала (16,5 %, 12,5 %, 12,5 % и 8,5 % от общей массы, что соответствует поэтапному увеличению концентрации дисперсной фазы) производится при достижении контрольных показателей: остаток на сите № 0063 менее 5 %, а время истечения через вискозиметр Энглера не более 200 с. Такой подход позволяет избежать перегрузки системы и достичь критической концентрации твердой фазы C_v , при которой суспензия сохраняет текучесть, но уже обладает вяжущими свойствами. Такое дробление процесса на пять стадий (одна начальная и четыре дозагрузки) обеспечивает оптимальное измельчение и контроль вязкости, что подтверждается исследованиями объемных фазовых характеристик суспензий, описанных в работе Пивинского Ю.Е. [18, 21].

После помола суспензию переливали в резервуар, где она подвергалась стабилизации. Процесс стабилизации ИКВ осуществляли путем механического гравитационного перемешивания в течение 6 часов, что приводило к оптимизации реологических характеристик, уменьшению дилатансии благодаря увеличению доли кинетически свободной жидкости, а также способствовало равномерному распределению частиц, удалению захваченного воздуха при помоле и стабилизации системы. Эти результаты согласуются с основополагающими принципами, описанными в работах Пивинского Ю.Е. [23].

В результате проведенных помолов были получены индивидуальные ИКВ на основе высокоглиноземистого шамота ($Al_2O_3-SiO_2$) и карбида кремния (SiC). Под индивидуальными ИКВ понимаются вяжущие материалы, полученные путем отдельного помола одного из компонентов – либо высокоглиноземистого шамота, либо карбида кремния, без их смешивания.

После завершения процесса стабилизации ИКВ были определены основные свойства, результаты которых представлены в таблице 3.2. Как показал анализ суспензий, независимо от их материала, обладают выраженными вяжущими свойствами и демонстрируют высокую плотность, в пределах от 2,37 до 2,45 г/см³.

Особое внимание заслуживает различие в остатке на сите № 0,063 для ИКВ

на основе карбида кремния (SiC) и высокоглиноземистого шамота. Для карбида кремния этот показатель составляет всего 1,4 %, что значительно ниже, чем у высокоглиноземистого шамота, который составляет 4,0 %. Такая разница может быть объяснена более мелкой фракцией частиц SiC, которая обеспечивает большую однородность материала и, как следствие, улучшает его эксплуатационные характеристики. Это также может свидетельствовать о более эффективном процессе помола для карбида кремния по сравнению с высокоглиноземистым шамотом [193].

Таблица 3.2 – Свойства суспензий искусственных керамических вяжущих в зависимости от состава [193]

Состав ИКВ	Исследуемый параметр					
	Влажность, W, %	Плотность, ρ , г/см ³	Время истечения, τ , мин	Остаток на сите № 0,063, %	Содержание частиц размером менее 100 нм, %	Объёмная концентрация твердой фазы, C_v
Высокоглиноземистый шамот (Al ₂ O ₃ -SiO ₂)	15,4	2,37	4,02	4,0	0,80	0,62
Карбид кремния (SiC)	16,3	2,45	2,44	1,4	0,29	0,65

Еще одним важным параметром является время истечения (τ), которое характеризует текучесть суспензий. Для карбида кремния это значение составляет 2,44 минуты, тогда как для высокоглиноземистого шамота – 4,02 минуты. Наименьшее время истечения, наблюдаемое у ИКВ на основе карбида кремния, указывает на его более высокую текучесть. Это свойство особенно важно при использовании материала в технологических процессах при производстве. В то же время, более длительное время истечения у высокоглиноземистого шамота может быть связано с его повышенной вязкостью, что требует дополнительных усилий для достижения

оптимальных реологических характеристик.

Параметр объемной концентрации твердой фазы (C_v) проявляет специфические характеристики. В случае высокоглиноземистого шамота значение C_v равно 0,62, в то время как для карбида кремния – достигает 0,65. Это свидетельствует о том, что суспензии на основе карбида кремния содержат относительно больше твердых частиц, что может положительно влиять на их прочностные характеристики. Однако содержание частиц размером менее 100 нм варьируется: для карбида кремния оно составляет 0,29 %, а для высокоглиноземистого шамота – 0,8 %. Это различие может быть связано с разной степенью дисперсности частиц в каждом из материалов, тем самым воздействуя на их конечные свойства, такие как адгезия, механическая прочность и термическая стабильность.

Анализ зернового состава имеет важное значение для понимания механических свойств материалов, так как размер зерен может существенно влиять на процессы структурообразования. Исследование зернового состава ИКВ является необходимым для разработки новых материалов с оптимальными свойствами и повышения эффективности производства. С помощью лазерного анализатора размеров частиц FRITSCН Analysette 22 NanoTec plus исследовался зерновой состав индивидуальных ИКВ разных составов.

Результаты анализа распределения размеров частиц твердой фазы и их относительного количества в образце, представленные в виде интегральной кривой (рисунок 3.4), показали следующее. Все суспензии, представленные в исследовании, обладают значительной полидисперсностью с коэффициентом полидисперсности (K_n), порядка от 5,5 до 6,0, и содержат достаточно большое количество частиц с размерами менее 1 мкм (от 10 до 12 %). Средний медианный диаметр частиц составляет от 3 до 6 мкм [194].

С использованием метода центрифугирования при факторе разделения 7500g определена концентрация частиц размером менее 100 нм в составе индивидуальных ИКВ на основе высокоглиноземистого шамота и карбида кремния. Благодаря разнице в плотности и размерах, крупные частицы оседают быстрее, а мелкие оста-

ются во взвеси или концентрируются в определенном слое. Для исследуемых материалов концентрация частиц менее 100 нм составила от 0,3 до 0,8 %.

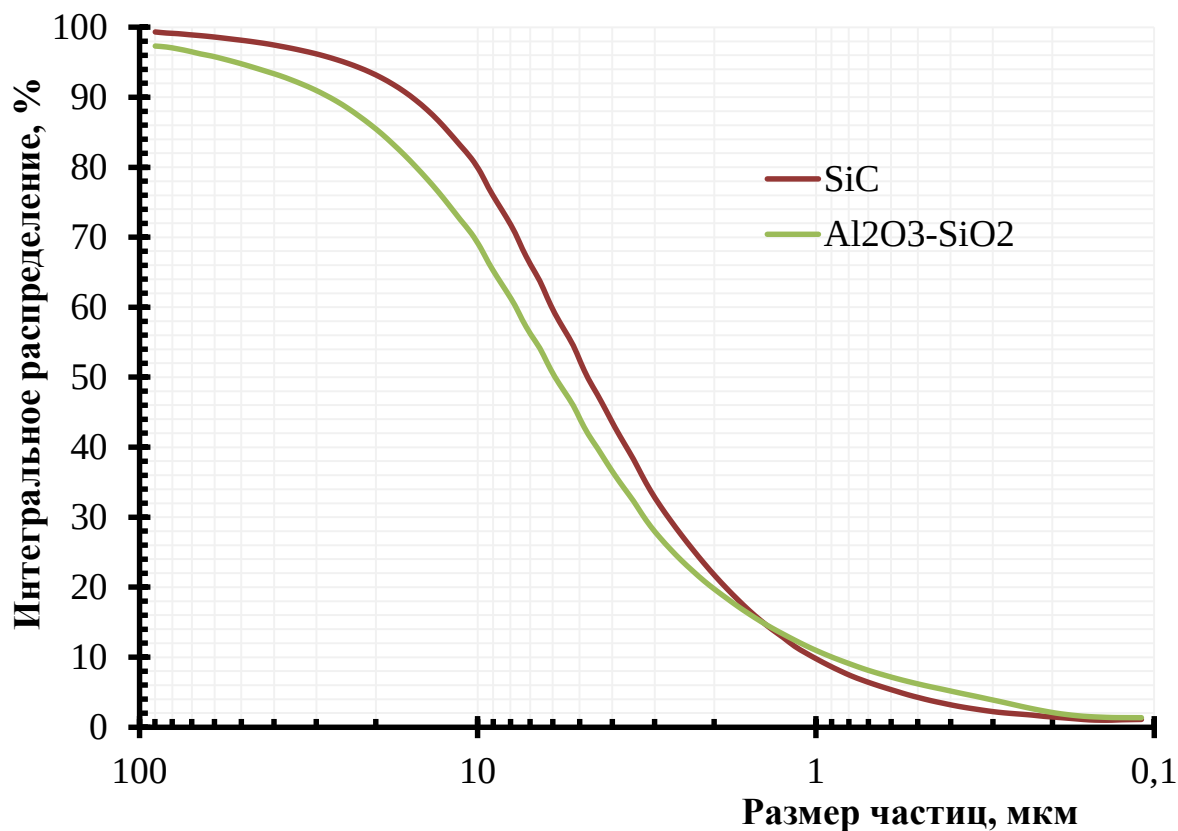


Рисунок 3.4 – Интегральное распределение частиц твердой фазы индивидуальных ИКВ различного состава

Микроструктуру частиц твердой фазы ИКВ исследовали при помощи сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) Mira-3М, используя образцы вяжущих в виде высушенных твердых частиц и коллоидной фракции после центрифугирования ИКВ на основе SiC и Al₂O₃-SiO₂. Морфологию частиц анализировали для оценки влияния состава индивидуальных ИКВ, результаты представлены на рис. 3.5–3.6.

Изучение микрофотографий микроструктуры ИКВ на основе карбида кремния (рисунок 3.5 а), показало, что система характеризуется высокой полидисперсностью. Это проявляется в наличии крупных агломератов размером более 10–20 мкм, окруженных множеством мелких частиц диаметром до 5 мкм. Распределение частиц по размерам (рисунок 3.4) подтверждает данную особенность структуры. При детальном исследовании коллоидной фракции методом центрифугирования и

последующем анализе с большим увеличением выявлены частицы размером менее 100 нм, которые четко фокусируются в микроскопе. Микрофотографии отдельных высушенных наночастиц (рисунок 3.5 б, в) демонстрируют, что средний размер коллоидной фракции составляет 30–50 нм.

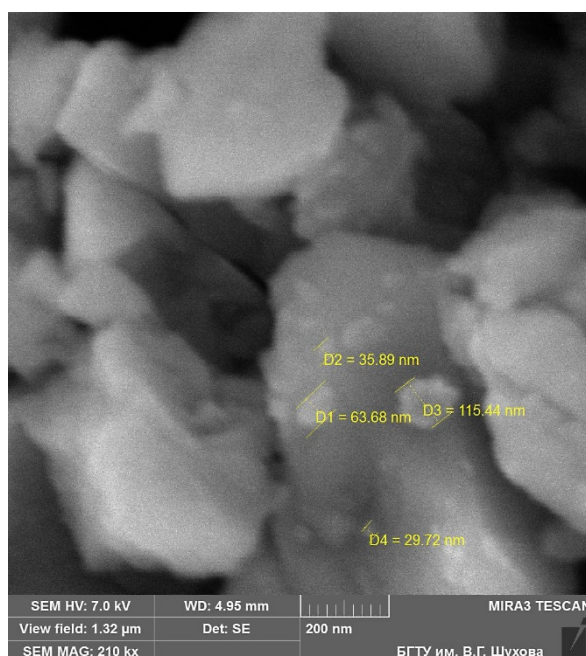
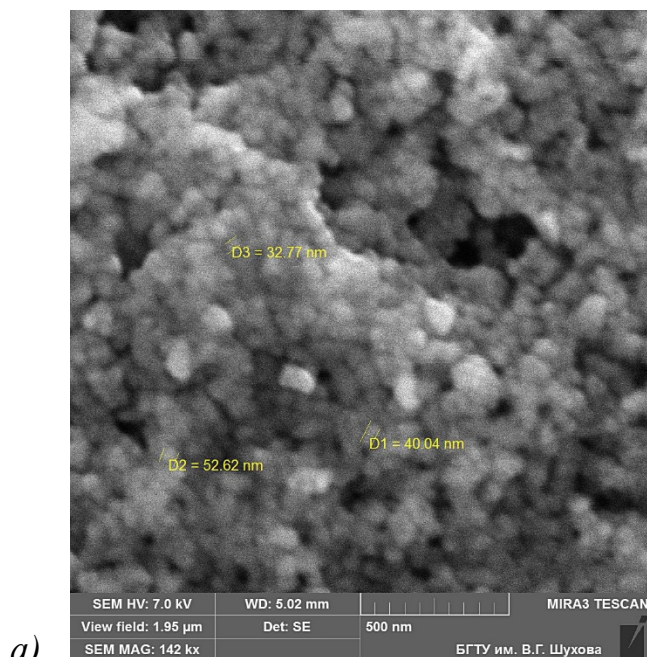
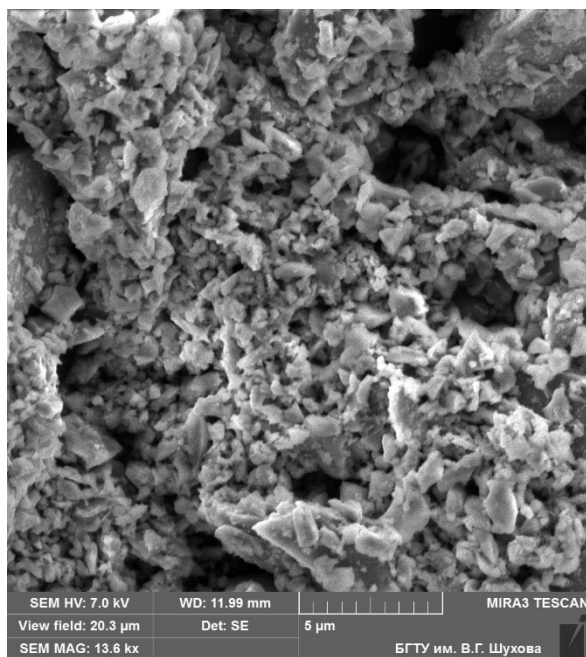
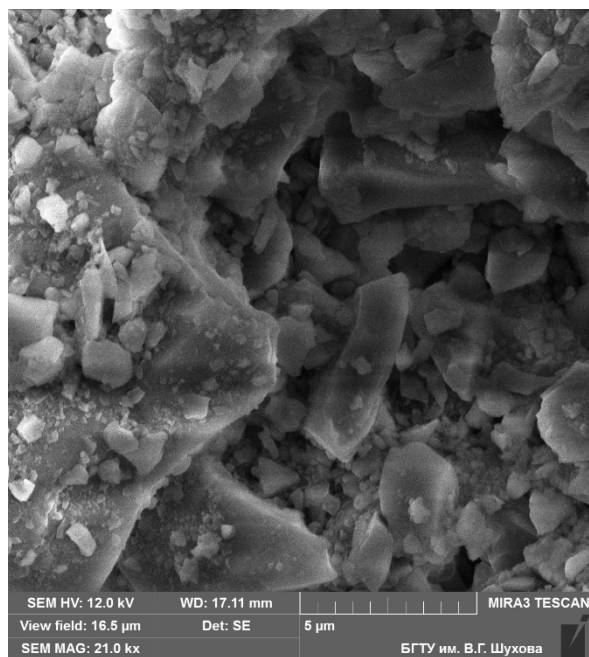


Рисунок 3.5 – Микроструктура высушенных частиц твердой фазы (а) и после центрифугирования коллоидной фракции (б, в) ИКВ на основе карбида кремния (SiC)

Анализ микрофотографий частиц твердой фазы ИКВ на основе высокоглиноземистого шамота (рисунок 3.6 а), выявил, что основная масса крупных частиц

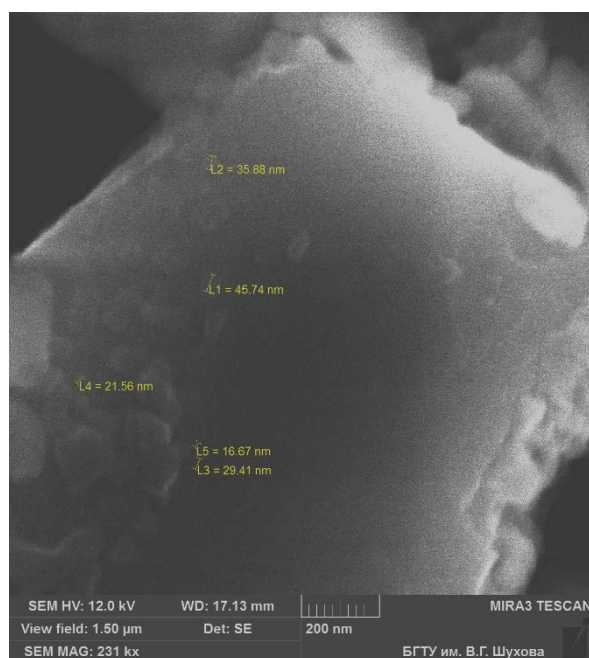
имеет размер в пределах 5–10 мкм, при этом они окружены более мелкими дисперсными частицами. Подробное исследование (рисунок 3.6 б, в) высушенной коллоидной фракции материала после центрифугирования продемонстрировало наличие частиц диаметром 16–20 нм. Данная картина указывает на полидисперсность системы.



а)



б)



в)

Рисунок 3.6 – Микроструктура высушенных частиц твердой фазы (а) и после центрифугирования коллоидной фракции (б, в) ИКВ на основе высокоглиноземистого шамота ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)

Таким образом, индивидуальное ИКВ на основе карбида кремния (SiC) характеризуется более высокой степенью измельчения, что подтверждается малым

остатком на сите № 0,063 не более 1,4 % и преобладанием мелких частиц размером менее 100 нм до 0,29 %. Это обеспечивает лучшую текучесть суспензии (время истечения $\tau = 2,44$ мин) и большее содержание твердой фазы $C_v = 0,65$. В то же время, индивидуальное ИКВ на основе высокоглиноземистый шамот ($Al_2O_3-SiO_2$) характеризуется более крупными частицами (основной диапазон 5–10 мкм), что приводит к увеличению времени истечения ($\tau = 4,02$ мин) и меньшей объемной концентрации твердой фазы $C_v = 0,62$. Однако данный материал содержит большее количество частиц размером менее 100 нм до 0,8 %, что может положительно сказаться на механической прочности. Кроме того, исследование зернового состава и микроструктуры полученных индивидуальных ИКВ указывает на формирование нанодисперсных частиц вследствие механохимических процессов, возникающих во время процесса помола.

3.3 Реологических свойств ИКВ в зависимости от состава

Для оценки влияния состава сырьевых компонентов на реологические свойства муллит-карборундового ИКВ, искусственные керамические вяжущие получали: отдельным помолом карбида кремния и высокоглиноземистого шамота – индивидуальные ИКВ; с последующим смешением полученных суспензий с шагом 10 %. Реологические свойства ИКВ определяли с использованием ротационного вискозиметра «Реотест-2» с системой коаксиальных гладких цилиндров.

3.3.1 Свойства индивидуальных ИКВ на основе $Al_2O_3-SiO_2$ и SiC

Для определения влияния каждого ИКВ на реологические свойства смешанного муллит-карборундового вяжущего, на начальном этапе исследования были изучены индивидуальные ИКВ системы $Al_2O_3-SiO_2$ и SiC. Основное внимание уделялось анализу реологических характеристик, отражающих зависимость эффективной вязкости от градиента скорости сдвига для каждого из исследуемых ИКВ,

которые представлены на рисунке 3.7 [193].

Из анализа представленных зависимостей следует, что полученной ИКВ на основе высокоглиноземистого шамота демонстрируют неньютоновский тип поведения, характерный как для тиксотропных, так и для дилатантных жидкостей. На начальном этапе увеличения градиента скорости сдвига наблюдается снижение эффективной вязкости, что связано с разрушением внутренней структуры суспензии. Максимальное тиксотропное разупрочнение достигается при градиенте скорости сдвига 27 с^{-1} , при этом минимальное значение вязкости составляет $0,9 \text{ Па}\cdot\text{с}$. При дальнейшем увеличении градиента скорости сдвига эффективная вязкость начинает возрастать, что свидетельствует о переходе системы в область дилатантного характера течения. Для ИКВ на основе высокоглиноземистого шамота вязкость увеличивается в 1,5 раза, что указывает на значительное изменение реологических свойств при высоких нагрузках.

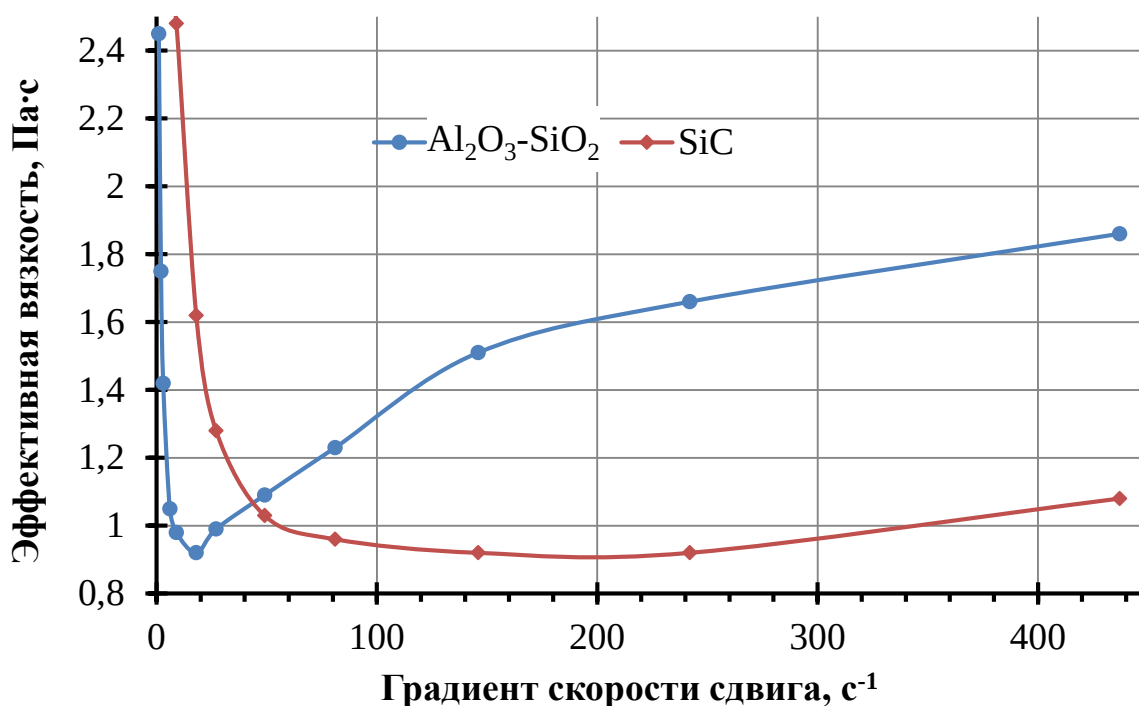


Рисунок 3.7 – Реологические характеристики индивидуальных ИКВ высокоглиноземистого шамота ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) и карбида кремния (SiC)

Суспензии на основе карбида кремния также проявляют неньютоновский характер течения, относящийся к тиксотропному и дилатантному типу. На начальном

этапе увеличения градиента скорости сдвига наблюдается снижение эффективной вязкости, что связано с разрушением внутренних связей в системе. Максимальное тиксотропное разупрочнение для ИКВ SiC достигается при градиенте скорости сдвига 200 с^{-1} вязкость достигает минимального показателя $0,9 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Дальнейшее повышение градиента скорости сдвига приводит к росту эффективной вязкости, однако для карбида кремния это увеличение менее выражено по сравнению с высокоглиноземистым шамотом. Это указывает на более устойчивую структуру суспензии SiC при высоких нагрузках [194].

Таким образом, на основе анализа реологических характеристик установлено, что суспензии, полученные из высокоглиноземистого шамота и карбида кремния, обладают тиксотропно-дилатантным характером течения, что проявляется в снижении вязкости при увеличении градиента скорости сдвига до определенного значения, после которого наблюдается дилатантный характер течения. Для высокоглиноземистого шамота это явление выражено более значительно, что свидетельствует о большей чувствительности данной системы к изменению внешних нагрузок. В то же время суспензии на основе карбида кремния демонстрируют более стабильные реологические свойства при высоких градиентах скорости сдвига, что может быть связано с особенностями их структуры.

3.3.2 Реологические свойства муллит-карборундового ИКВ системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC}$, полученных отдельным помолотом

В ходе последующей стадии исследований были изучены бинарные системы, в которых содержание ИКВ на основе карбида кремния и высокоглиноземистого шамота варьировался с интервалом в 10 % (рисунок 3.8). Такой подход позволил проанализировать, как соотношение компонентов ИКВ влияет на реологические и механические характеристики материалов.

Из анализа реологических характеристик установили, что изменение соотношения ИКВ карбида кремния и высокоглиноземистого шамота в основном не влияет на изменение типа течения (тиксотропный, дилатантный). Стоит отметить, что

состав, содержащий 30 % ИКВ карбида кремния и 70 % ИКВ высокоглиноземистого шамота (ш-ИКВ), характеризуется ярко выраженным тиксотропным характером течения. Для более детального изучения влияния компонентов бинарной смеси на реологические характеристики была построена зависимость эффективной вязкости при различных градиентах скорости сдвига от концентрации ИКВ (рисунок 3.9) [193].

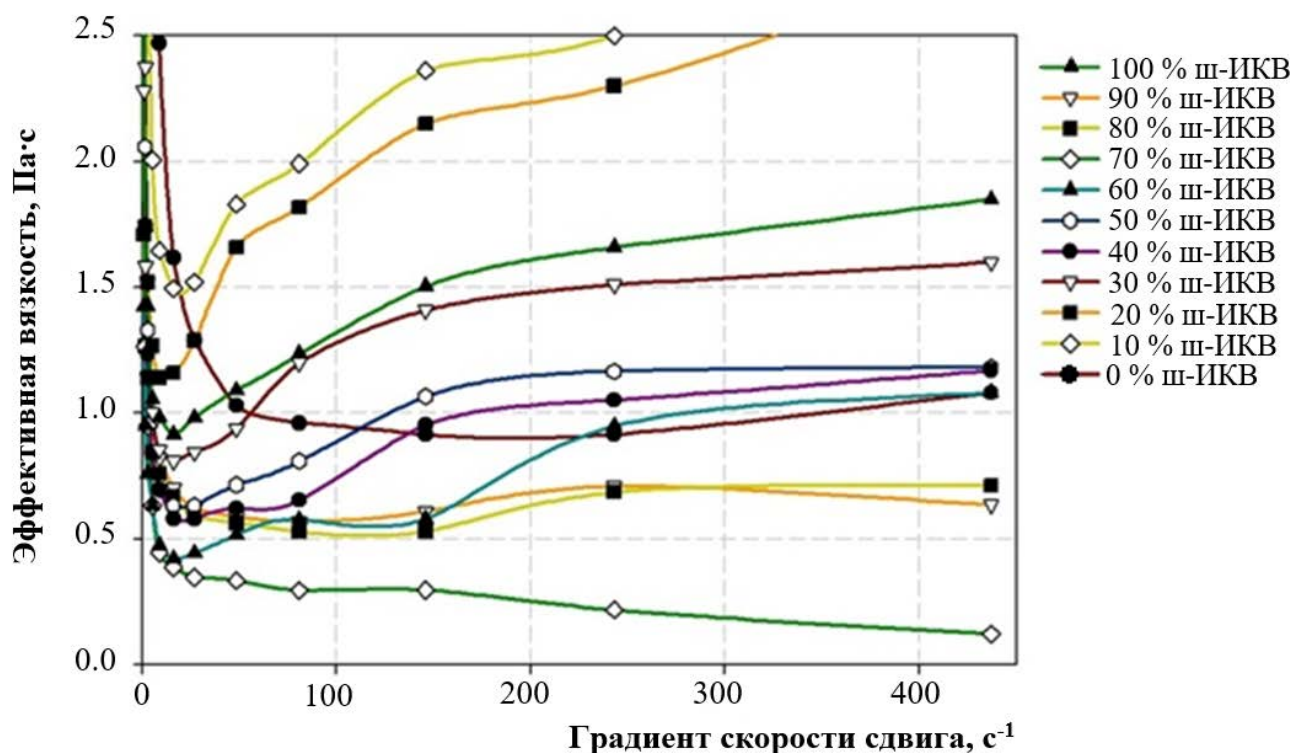


Рисунок 3.8 – Реологические характеристики бинарных ИКВ в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC}$, полученных отдельным помолом [193]

Из анализа представленного графика можно увидеть, что при увеличении в ИКВ высокоглиноземистого шамота до 60–80 % в бинарной смеси происходит значительное снижение эффективной вязкости в 6–10 раз при любых значениях приведенного градиента скорости сдвига. Дальнейшее увеличение в ИКВ высокоглиноземистого шамота приводит к повышению эффективной вязкости в 4–5 раз [193].

При низких градиентах скорости сдвига система характеризуется повышенной вязкостью, обусловленной доминированием структурных связей между частицами, формирующими устойчивые агрегаты, которые усиливают сопротивление

течению. С увеличением градиента скорости происходит разрушение этих связей, что снижает структурную прочность и приводит к падению вязкости. Данная зависимость соответствует реопектическому поведению псевдопластических материалов, для которых характерно уменьшение внутреннего трения при росте скорости деформации. Эффект объясняется обратимым распадом агрегатов под механическим воздействием, что облегчает перераспределение частиц в потоке [195].

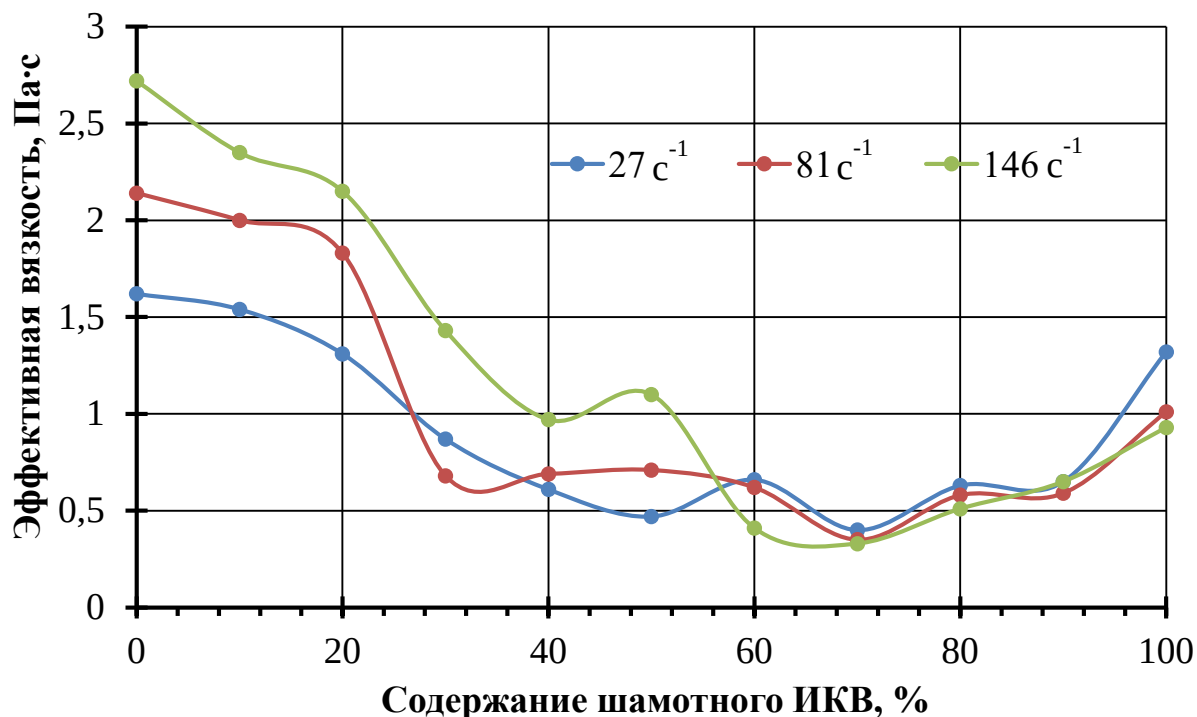


Рисунок 3.9 – Реологические характеристики бинарных ИКВ в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC}$, полученных отдельным помолом, при различных градиентах скорости сдвига [193]

Вторым важным аспектом, является влияние состава системы на реологические свойства. При добавлении карбида кремния (SiC) к высокоглиноземистому шамоту форма кривой вязкости существенно изменяется. Эти изменения обусловлены особенностями взаимодействия между частицами различных фаз, которые определяют структуру дисперсной среды. При определенном содержании SiC эффект снижения вязкости становится более выраженным при высоких градиентах скорости сдвига. Это может быть связано с лучшей организацией системы или из-

менением механизма внутреннего трения, что подчеркивает значимость состава системы для её реологических свойств.

3.4 Физико-механические характеристики отливок индивидуальных ИКВ и бинарных систем, полученных раздельным помолом

В данной главе приведены результаты экспериментального исследования образцов индивидуальных ИКВ на основе высокоглиноземистого шамота и карбида кремния и их бинарных систем, полученных раздельным помолом, подвергнутых термической обработке в заданном температурном диапазоне. Особое внимание уделено анализу влияния температуры обжига на ключевые физико-механические параметры, включая прочность на сжатие, линейную усадку, открытую пористость и кажущуюся плотность. Полученные данные позволяют не только определить оптимальные режимы термообработки для достижения заданных свойств материала, но и выявить температуры, обуславливающие фазовые и структурные изменения в керамической матрице.

Для проведения комплексного исследования физико-механических свойств ИКВ различных составов были изготовлены образцы изготавливали в форме кубов с длинной ребра 30 мм методом литья шликера в гипсовые формы. Затем полученные образцы сушили при температуре 100–110 °С на протяжении 6 часов с последующим обжигом в интервале 1000–1300 °С, что позволило проследить эволюцию их свойств в зависимости от температурного воздействия.

3.4.1 Свойства отливок индивидуальных ИКВ на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и SiC

Исследование физико-механических свойств индивидуальных ИКВ на основе систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и SiC после формования и последующего обжига в интервале температур 1000–1300 °С представляет значительный интерес с точки зрения их практического применения в высокотемпературных и механически нагруженных условиях.

Анализ полученных зависимостей физико-механических свойств индивидуальных ИКВ, представлены на рисунке 3.10–3.13. Графики иллюстрируют зависимость усадки, открытой пористости, кажущейся плотности и предела прочности при сжатии образцов, полученных отдельным помолом индивидуальных ИКВ на основе высокоглиноземистого шамота и карбида кремния, от температуры обжига. Каждая кривая на графике соответствует определенному ИКВ, демонстрируя его реакцию на повышение температуры. Изменения на графике кривых указывают на физико-химические процессы, происходящие в материалах при термической обработке [194].

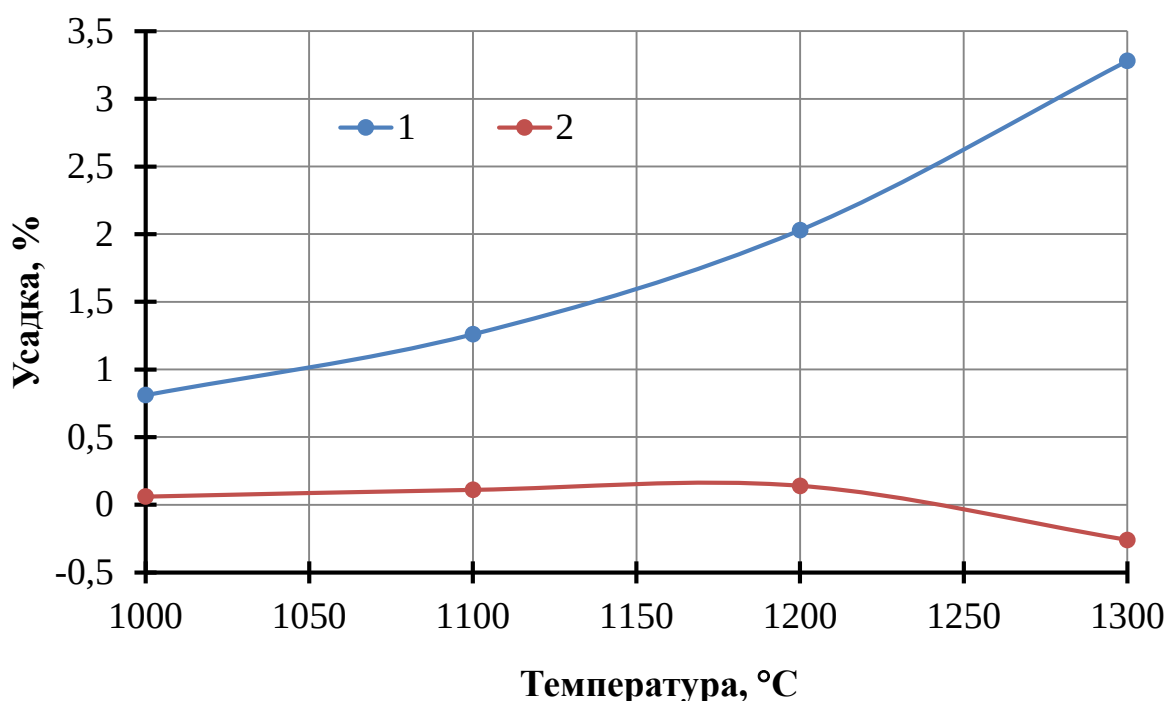


Рисунок 3.10 – Зависимость усадки образцов на основе индивидуальных ИКВ от температуры обжига на основе: 1 – шамота; 2 – карбида кремния

Анализ усадки образцов ИКВ на основе высокоглиноземистого шамота (рисунок 3.10 (кривая 1)) показал постепенное увеличение объема на 8 % при повышении температуры до 1300 °C относительно исходного состояния при температуре 1000 °C. Рост объема данного материала в этом интервале температур вызван несколькими факторами, связанными с фазовыми превращениями и рекристаллизацией. В частности, при данных температурах происходит формирование муллита

($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), который образуется из алюмосиликатов и занимает больше пространства по сравнению с исходными фазами. Помимо этого, возможны процессы газообразования вследствие декомпозиции примесей, что также способствует увеличению объема.

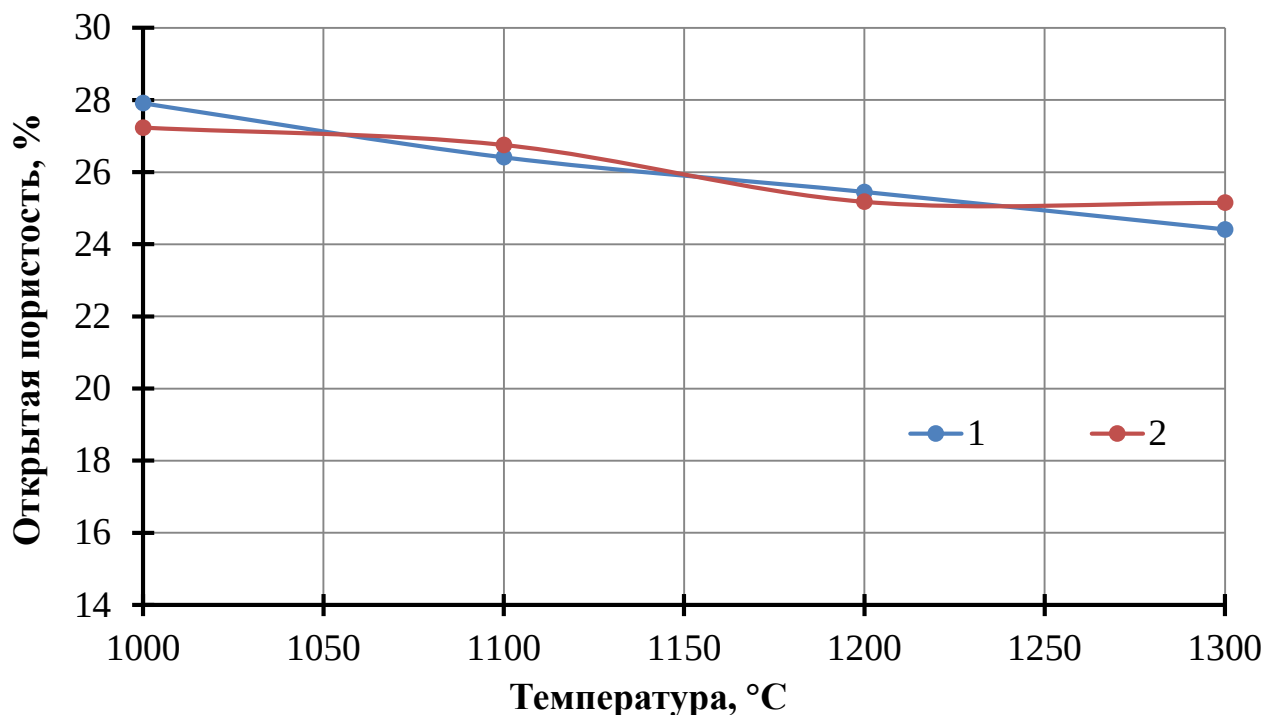


Рисунок 3.11 – Зависимость открытой пористости

образцов на основе индивидуальных ИКВ от температуры обжига на основе:

1 – шамота; 2 – карбида кремния

С другой стороны, образцы ИКВ на основе карбида кремния (кривая 2) продемонстрировали максимальное увеличение объема на 3 % при 1200 °C, после чего произошло уменьшение размеров на 2 % при 1300 °C за счет активного спекания. Это явление объясняется процессами спекания и фазовыми превращениями, происходящими в материале. На начальной стадии на поверхности происходят процессы частичного окисления SiC и образования SiO₂ (кристобалита) в результате этого процесса происходит увеличение массы за счет замены SiC на SiO₂, что компенсирует потерю плотности отдельных частиц. При повышении температуры до 1300 °C наблюдается уплотнение материала за счет диффузии и слияния частиц, что также способствует снижению объема и уплотнению структуры.

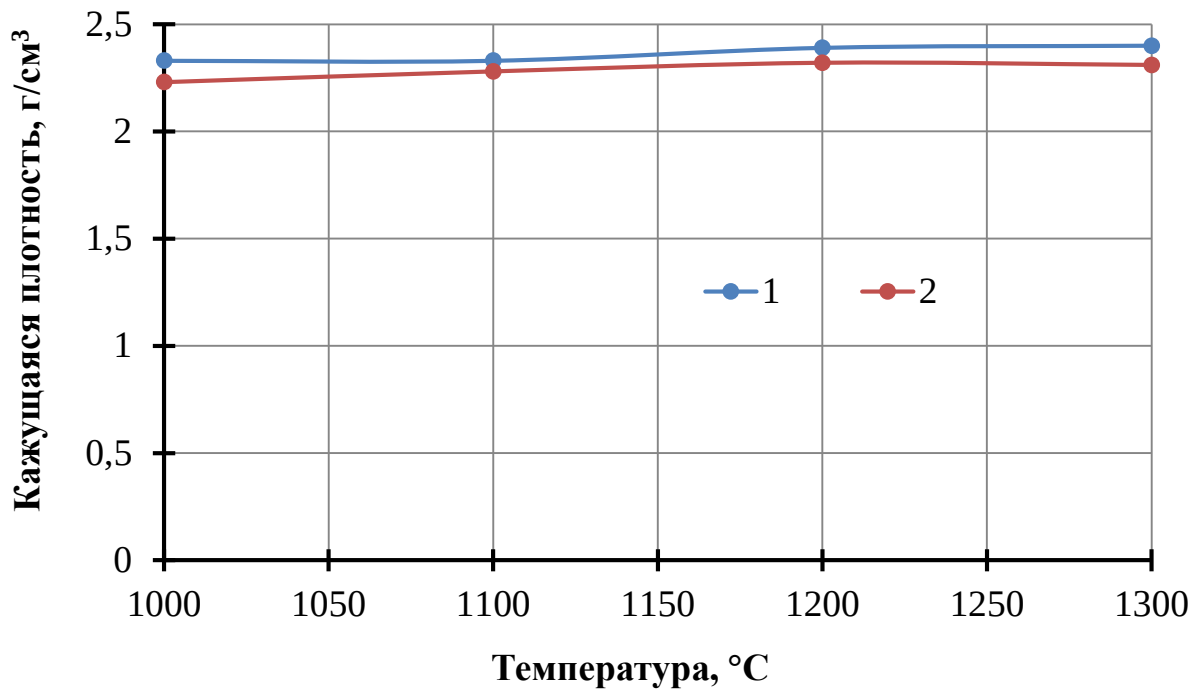


Рисунок 3.12 – Зависимость кажущейся плотности образцов на основе индивидуальных ИКВ от температуры обжига на основе:
1 – шамота; 2 – карбида кремния

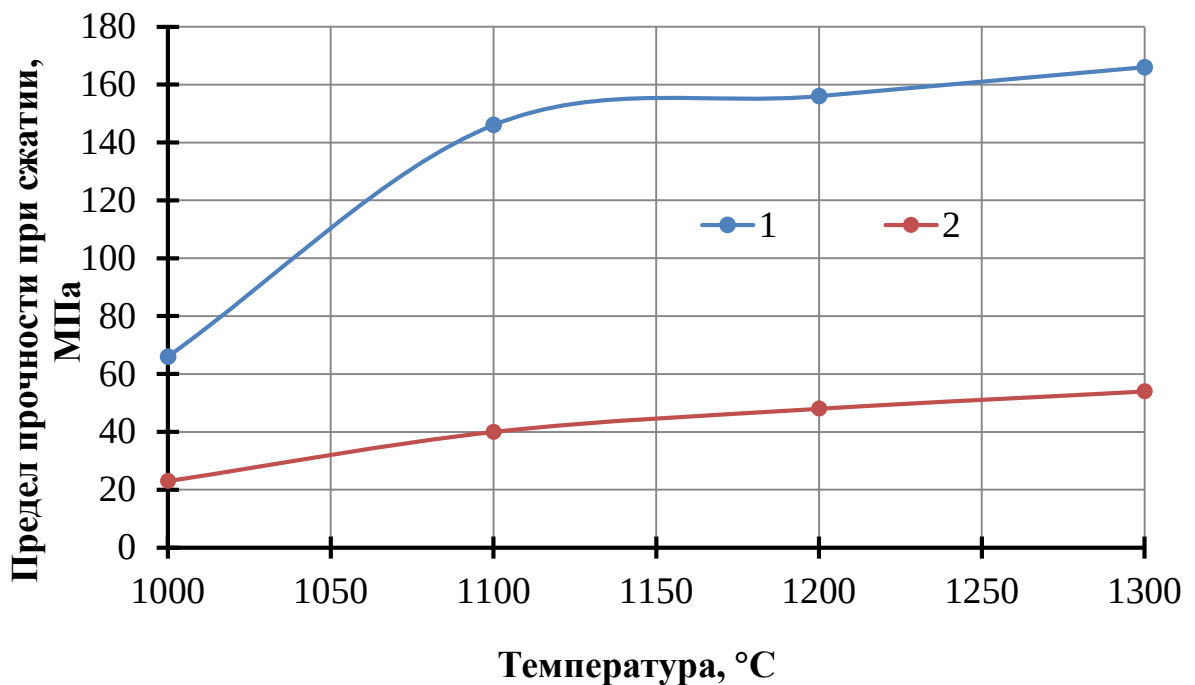


Рисунок 3.13 – Зависимость предела прочности при сжатии образцов индивидуальных ИКВ от температуры обжига на основе:
1 – шамота; 2 – карбида кремния

С повышением температуры обжига ИКВ на основе высокоглиноземистого шамота (кривая 1) и на основе карбида кремния (кривая 2) демонстрируют снижение открытой пористости (рисунок 3.11) на 12,5 %, что связано с уплотнением структуры материала вследствие спекания и уменьшения количества открытых пор.

Анализ данных рисунка 3.12 показывает зависимость кажущейся плотности от температуры для исследуемых материалов, с учетом погрешностей, имеет одинаковый характер. Для образцов ИКВ на основе высокоглиноземистого шамота (кривая 1) наблюдается небольшой рост плотности от 2,33 до 2,4 г/см³ при повышении температуры, в то время как для образцов ИКВ на основе карбида кремния (кривая 2) плотность увеличивается незначительно – от 2,23 до 2,31 г/см³. Несмотря на разницу в абсолютных значениях, тенденция изменения плотности в обоих случаях схожа и составляет порядка 3 %. Минимальные изменения плотности полученных образцов ИКВ свидетельствуют о сохранении структурной целостности материалов даже после высокотемпературного обжига.

Анализ предела прочности при сжатии от температуры обжига (рисунок 3.13), показал, что для ИКВ на основе высокоглиноземистого шамота (кривая 1) прочностные характеристики растут во всем интервале температур обжига, что объясняется оптимальным распределением твердой фазы и интенсификацией процесса спекания. Особенно заметен скачкообразный рост прочности в диапазоне 1000–1100 °С, связанный с этапом формирования муллитовой фазы, после стабилизируется с небольшим увеличением. Для ИКВ на основе карбида кремния (кривая 2) также наблюдается рост прочности при повышении температуры обжига, однако абсолютные значения значительно ниже, чем у шамота. Это связано с особенностями структуры карбида кремния и механизмами его спекания, а также с окислительными процессами при высоких температурах, которые могут привести к образованию хрупкого SiO₂ слоя на поверхности частиц. Тем не менее, общая тенденция повышения прочности сохраняется благодаря уплотнению материала.

Стоит отметить, что прочность образцов (рисунок 3.13) увеличивается во

всем диапазоне температур обжига, что указывает на упрочнение материала благодаря оптимальному распределению твердой фазы, а также более активному протеканию процессов спекания.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при изменении температурных условий обжига от 1000 до 1300 °С образцы ИКВ на основе высокоглиноземистого шамота демонстрируют значительное улучшение физико-механических свойств: увеличение объема на 8 % за счет фазовых превращений и образования муллита, снижение открытой пористости, рост кажущейся плотности и скачкообразное увеличение прочности на 40–50 % в диапазоне 1000–1100 °С. В то же время, образцы на основе карбида кремния проявляют более умеренные изменения: максимальное увеличение объема на 3 % при 1200 °С с последующим уменьшением на 2 % при 1300 °С, незначительный рост плотности (4–5 %) и постепенное увеличение прочности, хотя и с меньшими абсолютными значениями из-за окислительных процессов. На основе ИКВ, полученных из карбида кремния и представленных в данной диссертационной работе, были получены огнеупоры, при этом на «Способ получения карбидокремниевых огнеупоров» получен патент РФ № 2019133641, в котором отражен состав ИКВ и технология его получения. В рамках данной работы сами огнеупоры на индивидуальном ИКВ из карбида кремния не рассматриваются [197].

3.4.2 Свойства отливок ИКВ системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC}$, полученных раздельным помолом

Для оценки влияния соотношения сырьевых компонентов на физико-механические свойства, ИКВ получали раздельным помолом высокоглиноземистого шамота и карбида кремния с последующим смешением полученных суспензий с шагом 10 %, как уже отмечалось ранее.

Анализ полученных зависимостей позволил установить следующие закономерности. На рисунке 3.14 представлена зависимость потери массы образцов ИКВ

от содержания высокоглиноземистого шамота при различных температурах обжига (1100 °C, 1200 °C и 1300 °C). При всех температурах наблюдается общая тенденция уменьшения потери массы с увеличением содержания высокоглиноземистого шамота в ИКВ. Наибольшая потеря массы фиксируется при нулевом содержании высокоглиноземистого шамота во всех случаях термообработки, а минимальная – при его максимальном содержании (100 %). С повышением температуры обжига характер кривых меняется: при 1200 °C значения потерь массы достигают наибольших показателей в диапазоне 20–50 % содержания высокоглиноземистого шамота, а при 1300 °C кривая становится более плавной с менее выраженным экстремумом.

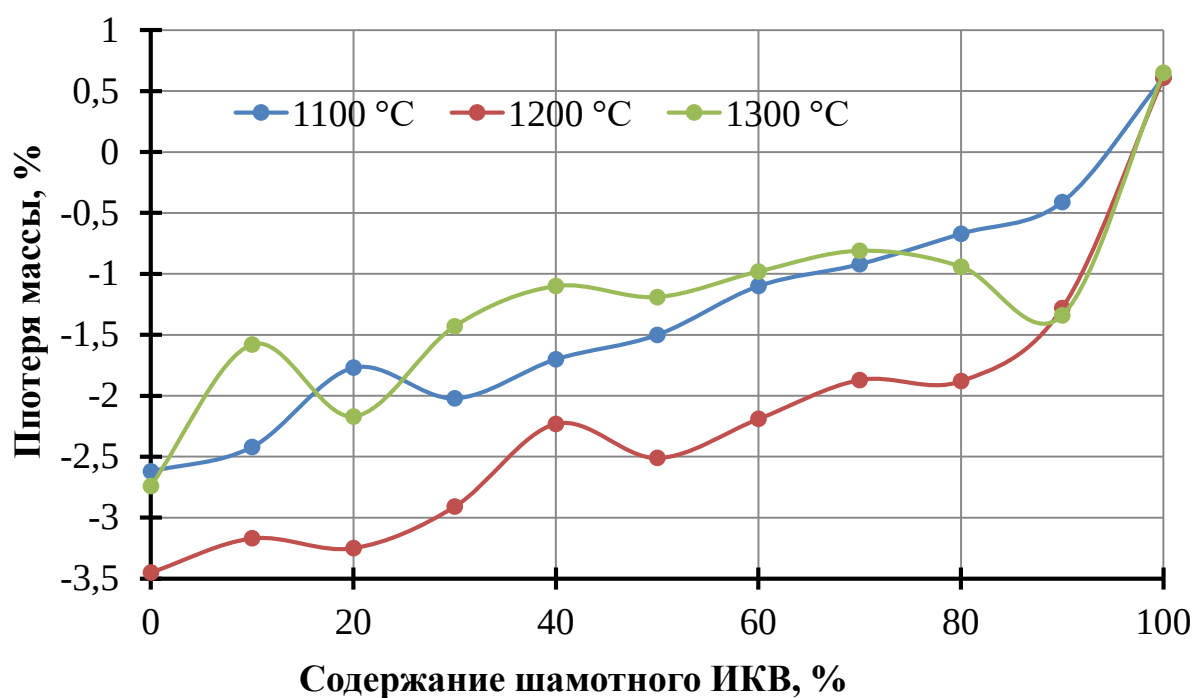


Рисунок 3.14 – Зависимость потери массы образцов ИКВ, полученных на основе бинарных суспензий, полученных отдельным помолотом, от содержания в системе шамота, обожженных при 1100, 1200 и 1300 °C [193]

Анализируя влияние температуры, можно отметить, что при 1100 °C кривая имеет наиболее равномерный характер снижения потерь массы. При повышении температуры до 1200 °C наблюдается более сложный характер зависимости с локальными максимумами и минимумами в области 20–40 % содержания шамота. Обработка при 1300 °C демонстрирует промежуточное поведение между двумя

предыдущими случаями с формированием менее выраженного минимума при 70–80 % содержания шамота. В целом, данные свидетельствуют о сложном взаимодействии процессов спекания и дегидратации, зависящих как от температуры обработки, так и от состава системы, что находит отражение в характере изменения потери массы образцов.

Рисунок 3.15 отражает комплексную зависимость усадки образцов от температуры обжига и содержания высокоглиноземистого шамота.

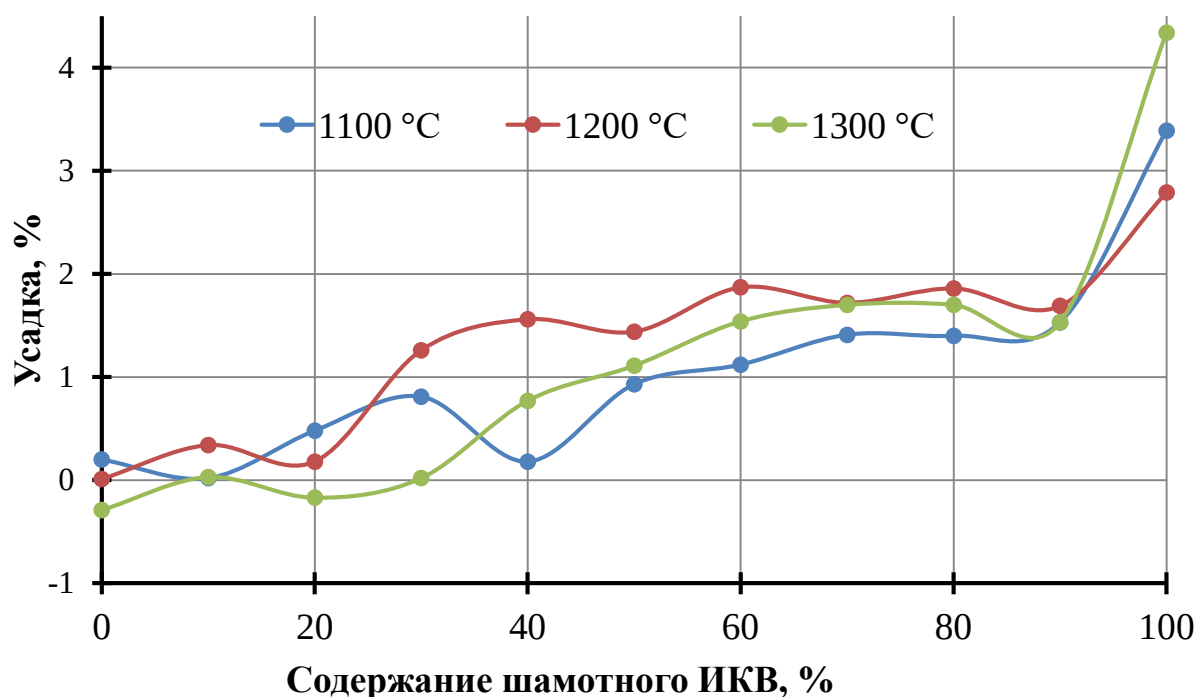


Рисунок 3.15 – Зависимость усадки образцов ИКВ, полученных на основе бинарных суспензий отдельным помолом, от содержания в системе шамота, обожженных при 1100, 1200 и 1300 °C [193]

В температурном диапазоне 1100–1200 °C наблюдается умеренная линейная усадка, пропорционально возрастающая с увеличением доли шамота до 70 %, где фиксируется прирост на 1,5–2,0 %. При достижении 1300 °C температурный фактор становится определяющим – происходит резкое усиление усадочных процессов в 8–10 раз вследствие активизации спекания и фазовых превращений. При этом содержание шамота свыше 70 % приводит к качественному изменению поведения

материала: в температурном диапазоне 1100–1200 °С отмечается лишь незначительный дополнительный рост усадки на 2–3 %, тогда как при 1300 °С наблюдается скачкообразное увеличение деформаций, что объясняется нарушением фазового равновесия и интенсификацией деформационных механизмов. Полученные данные свидетельствуют о существовании критических значений как по температуре (1300 °С), так и по составу ИКВ (70 % высокоглиноземистого шамота), превышение которых кардинально меняет усадочные характеристики материала.

Рисунок 3.16 демонстрирует, что открытая пористость образцов ИКВ существенно изменяется как под влиянием температуры обжига, так и в зависимости от содержания высокоглиноземистого шамота.

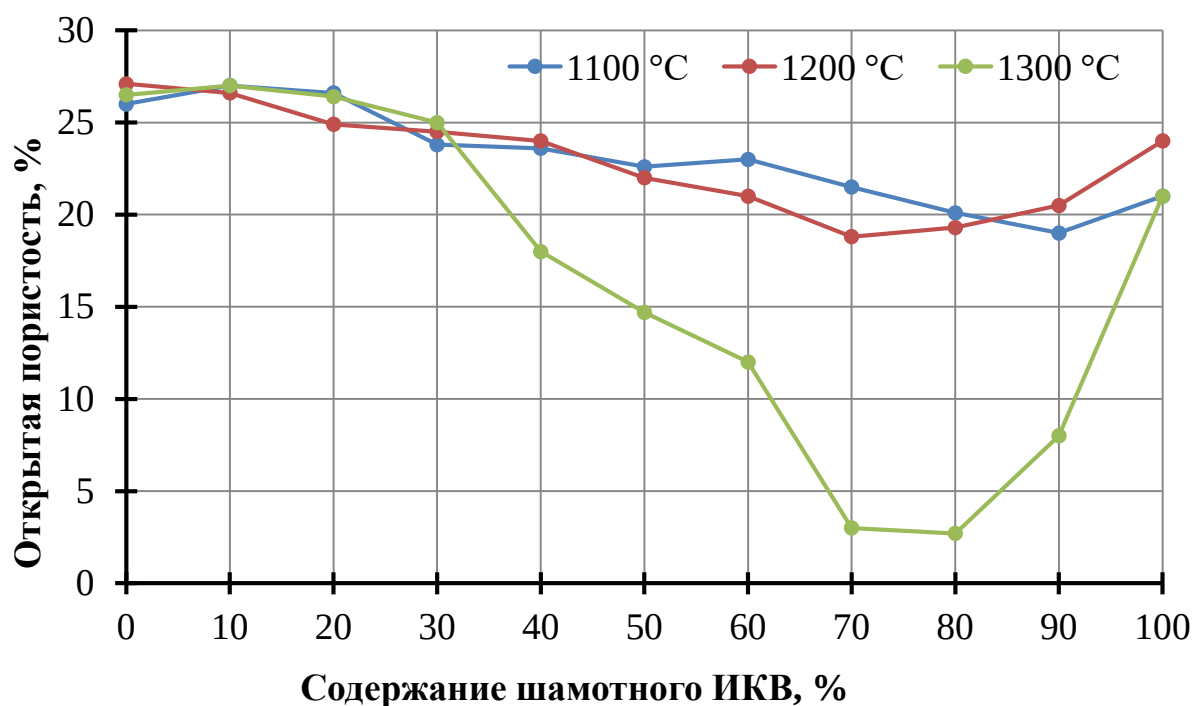


Рисунок 3.16 – Зависимость открытой пористости образцов ИКВ, полученных на основе бинарных суспензий раздельным помолем, от содержания в системе шамота, обожженных при 1100, 1200 и 1300 °С [193]

При температурах 1100–1200 °С увеличение доли шамота до 70 % приводит к монотонному снижению пористости, достигающей минимальных значений, что обусловлено улучшением структуры композита. Однако при 1300 °С в этом же диапазоне концентраций наблюдается резкое уменьшение пористости (в 10–12 раз) из-

за интенсивного спекания и активного образования муллита. При дальнейшем повышении содержания шамота (>70 %) характер изменений различается: в интервале 1100–1200 °С пористость возрастает незначительно (на 2–3 %), тогда как при 1300 °С происходит её резкий рост (в 8–10 раз), что связано с нарушением оптимального фазового соотношения и дефектообразованием при высокотемпературной обработке.

Анализ влияния температуры обжига и содержания высокоглиноземистого шамота на прочностные характеристики образцов ИКВ (рисунок 3.17) показал следующее.

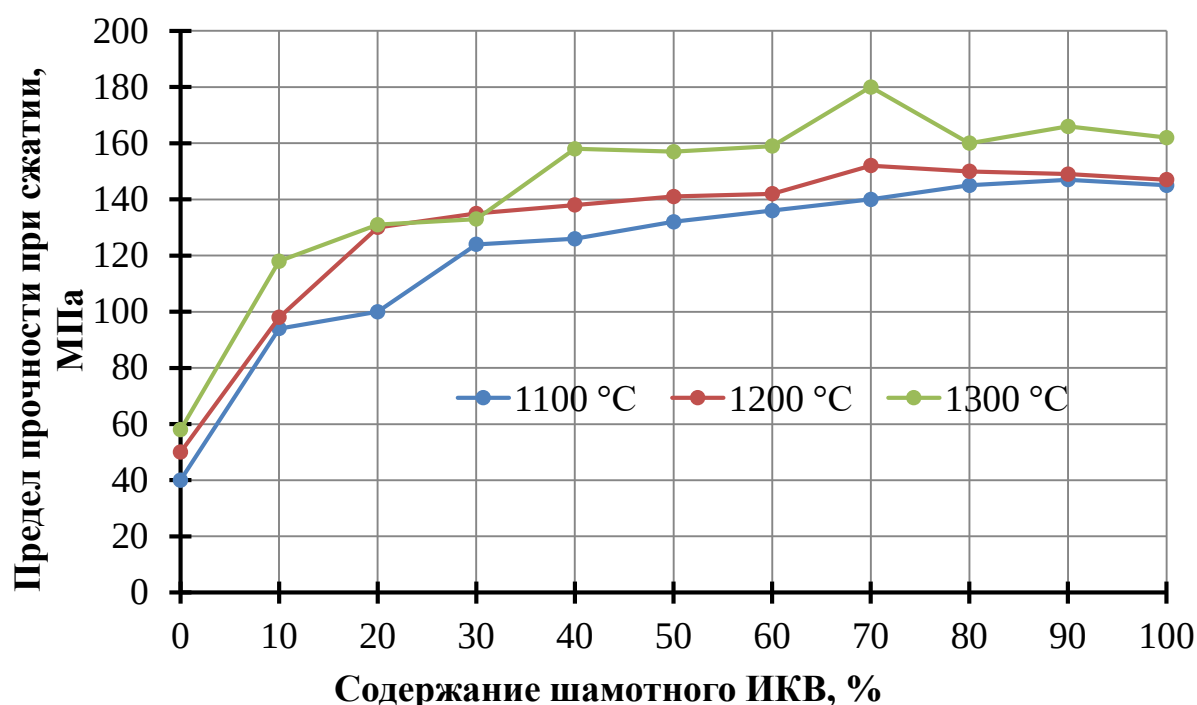


Рисунок 3.17 – Зависимость предела прочности при сжатии образцов ИКВ, полученных на основе бинарных суспензий раздельным помолом, от содержания в системе шамота, обожженных при 1100, 1200 и 1300 °С [193]

При температурах 1100–1200 °С наблюдается устойчивый рост предела прочности при сжатии по мере увеличения доли шамота в системе, достигая пиковых значений при его концентрации около 70 %. Дальнейшее повышение температуры до 1300 °С приводит к резкому (втрое) возрастанию прочностных показателей бла-

годаря интенсивному уплотнению материала и формированию прочной муллитовой структуры в процессе высокотемпературного спекания. При этом оптимальное содержание шамота остаётся на уровне 70 %, превышение этой концентрации не даёт существенного прироста прочности. В диапазоне 1100–1200 °С характеристики стабилизируются или незначительно снижаются, а при 1300 °С сохраняются на достигнутом высоком уровне. Такое поведение материала указывает на оптимальное соотношение компонентов ИКВ, при котором достигаются максимальные механические свойства без риска их ухудшения при технологических колебаниях.

Таким образом, общая тенденция изменения характеристик образцов показывает, что оптимальное количество ИКВ на основе высокоглиноземистого шамота и карбида кремния в системе составляет 70 % и 30 % соответственно. При этом достигаются максимальные значения прочности и минимальная пористость, что делает данный состав наиболее перспективным для практического применения.

3.5 Свойства суспензий и отливок ИКВ, полученных по технологии постадийного совместного помола

В современных условиях развития производства огнеупорных материалов особую актуальность приобретает оптимизация технологических процессов производства ИКВ, сочетающая в себе повышение эффективности производства и сохранение высоких эксплуатационных характеристик конечного продукта. Традиционные методы получения ИКВ, основанные на раздельном помоле компонентов и последующем их смешивании, требуют значительных временных и энергетических затрат, что обуславливает необходимость поиска более эффективных технологических решений. Одним из перспективных направлений является внедрение технологии совместного помола сырьевых компонентов, потенциально позволяющей сократить количество технологических операций и снизить производственные издержки. Данное технологическое решение уже продемонстрировало свою эффективность при производстве широкого спектра материалов различного назначения, в технологиях которых одной из ключевых операций является

помол сырьевых компонентов различного состава, как одна из наиболее энергозатратных операций.

С целью оптимизации технологического процесса в части минимизации количества операций и оптимизации производственных затрат, было проведено комплексное исследование, включающее сравнительную оценку реологических характеристик ИКВ и физико-механических свойств рационального состава (30 % карбида кремния и 70 % высокоглиноземистого шамота), полученных различными методами помола – как традиционным отдельным с последующим их смешиванием, так и совместным постадийным помолом. Особое внимание уделялось анализу влияния способа помола на формирование микроструктуры материала и его эксплуатационных свойств, что позволило получить объективную картину преимуществ и ограничений каждого из рассматриваемых технологических подходов.

3.5.1 Зерновой состав и структура суспензии ИКВ системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC}$, полученных по технологии совместного помола

После подбора оптимального состава смешанных ИКВ, полученных отдельным постадийным помолом, включающих высокоглиноземистый шамот и карбид кремния в соотношении 70:30 %, была адаптирована технология совместного постадийного помола. В отличие от отдельного постадийного помола, совместный постадийный помол предполагает одновременную загрузку обоих компонентов (высокоглиноземистый шамот и карбид кремния) в соотношении 70:30 %. Процесс начинается, как и при отдельном постадийном помоле с загрузки 50 % твердого вещества (весь объем карбида кремния и часть высокоглиноземистого шамота) и 100 % воды, после чего смесь измельчают до полного прохождения через сито № 0063. Далее добавляют оставшийся шамот порциями (16,5 %, 12,5 %, 12,5 % и 8,5 % от общей массы), контролируя качество: остатка на сите не более 5 %, а продолжительность истечения из вискозиметра Энглера – 200 секунд. После завершения помола суспензию переливают в резервуар и подвергают стабилизации механическим гравитационным перемешиванием в течение 6 часов.

Сравнение характеристик муллит-карборундового ИКВ в зависимости от технологии помола после стабилизации (таблица 3.3), полученного отдельным и совместным помолом, выявило ключевые различия. При совместном помоле влажность снижается с 15,7 % до 13,8 %, а плотность увеличивается с 2,39 г/см³ до 2,41 г/см³, что указывает на более компактную структуру. Текучесть суспензии улучшается – время истечения сокращается с 3,54 до 3,0 минут, однако остаток на сите №0,063 возрастает с 3,2 % до 4,1 %, что может быть связано с образованием агрегатов. Кроме того, совместный помол способствует увеличению доли наночастиц (<100 нм) с 0,64 % до 1,2 % и росту объемной концентрации твердой фазы с 0,62 до 0,65, что свидетельствует о более эффективной упаковке частиц.

Таблица 3.3 – Свойства суспензий ИКВ в зависимости от технологии помола [196]

Наименование характеристик	Муллит-карборундовое ИКВ (Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -SiC)	
	по технологии раздельного помола	по технологии совместного помола
Влажность, W, %	15,7	13,8
Плотность, ρ , г/см ³	2,39	2,41
Время истечения, τ , мин	3,54	3,0
Остаток на сите № 0,063, %	4,5	4,1
Содержание частиц размером менее 100 нм, %	0,64	1,2
Объемная концентрация твердой фазы, C_v	0,62	0,65

Исследование гранулометрического состава ИКВ проводилось с использованием лазерного анализа частиц на приборе FRITSCH Analysette 22 NanoTec plus. Полученные данные о распределении размеров частиц твердой фазы и их доле в

образцах, представленные в виде интегральных кривых (рисунок 3.18), свидетельствуют о высокой полидисперсности исследуемых суспензий. Коэффициент полидисперсности (K_n) варьировался в диапазоне 5,8–7,0, а доля частиц с размером менее 1 мкм составила 10–20 %. При этом медианный размер частиц находится в пределах 2,5–5 мкм, что указывает на значительную разницу в размерах частиц внутри каждой суспензии.

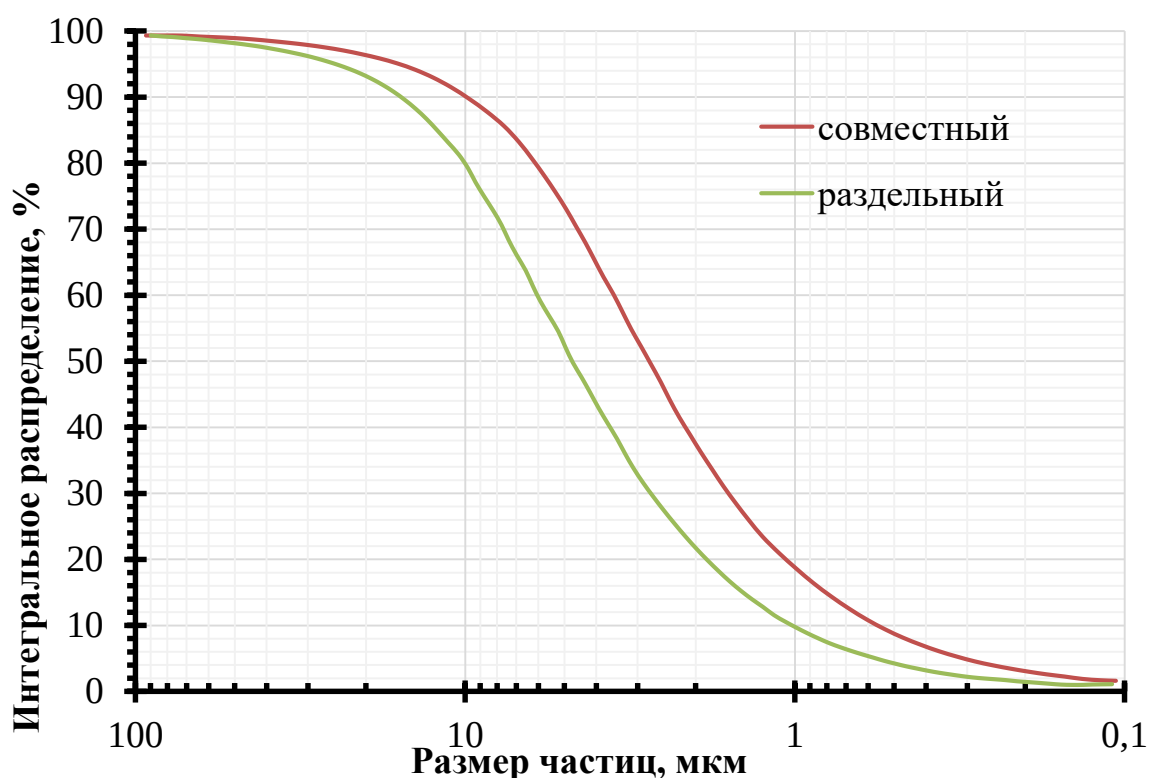


Рисунок 3.18 – Интегральное распределение частиц твердой фазы ИКВ, полученных по технологии раздельного и совместного помола

В результате совместного постадийного помола высокоглиноземистого шамота с карбидом кремния формируется муллит-карборундовый состав ИКВ, характеризующийся определенным гранулометрическим распределением частиц. Согласно данным, представленным на рисунке 3.19 *а*, основная масса крупных частиц концентрируется в диапазоне размеров 1–5 мкм. Помимо этого, наблюдается значительное увеличение содержания частиц, чей размер не превышает 100 нм (таблицу 3.3) по сравнению со смешанным ИКВ полученных раздельным помолом.

Коллоидный компонент (рисунок 3.19 б) данной системы представлен частицами размером около 30–40 нм [196, 198–200].

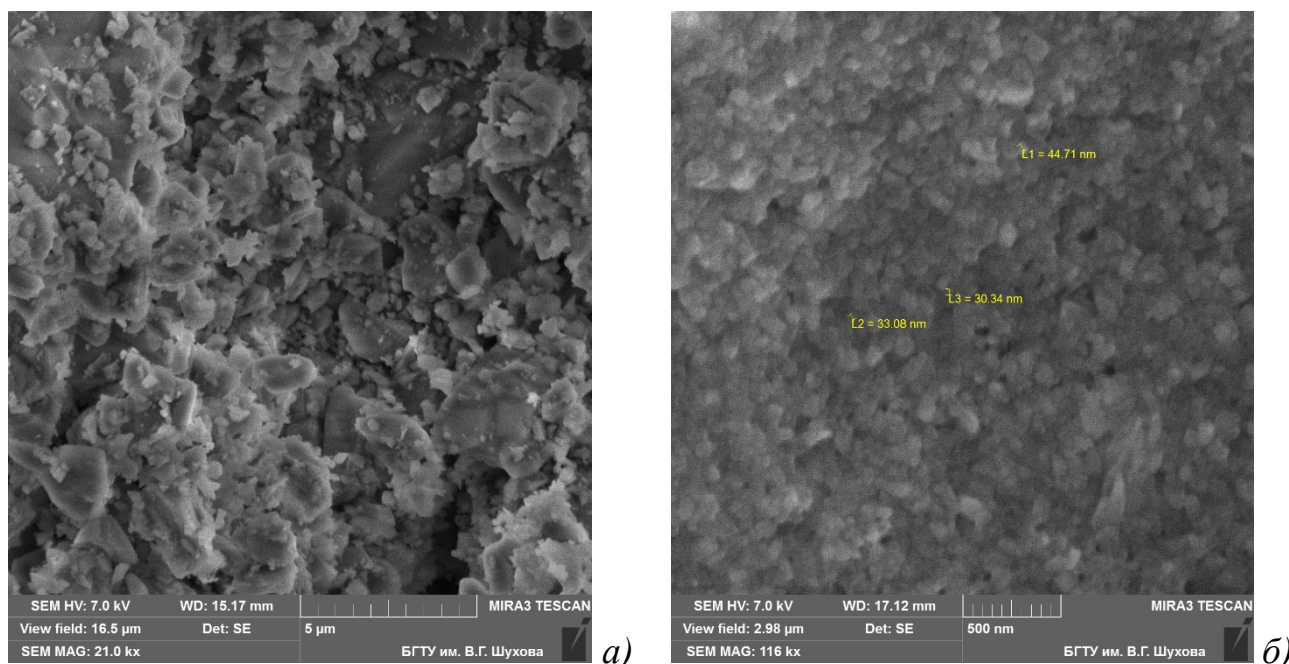


Рисунок 3.19 – Микроструктура высушенных частиц твердой фазы (а) и после центрифугирования коллоидной фракции (б) муллит-карборундового ИКВ, полученного на основе высокоглиноземистого шамота и карбида кремния ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC}$) совместным помолом [196, 199, 200]

Таким образом, при совместном постадийном помоле за счет разницы в твердости сырьевых компонентов усиливается концентрация частиц нанодисперсного уровня. Карбид кремния (твердость 9,5 по шкале Мооса) при взаимодействии с высокоглиноземистым шамотом (твердость 7 по шкале Мооса) активирует механохимические процессы, улучшая диспергирование и формирование наноструктур. Кроме того, при первой загрузке всего объема карбида кремния и части шамота обеспечивается равномерное распределение частиц, предотвращая переизмельчение шамота и оптимизируя межфазный контакт. Это позволяет снизить энергозатраты на последующие стадии помола и позволяет контролировать фазовый состав суспензии за счет дозированного добавления оставшегося шамота.

3.5.2 Реологические свойства ИКВ системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC}$, полученных по технологии совместного помола

На следующем этапе исследования были проведены эксперименты для оценки реологических свойств ИКВ, содержащего 30 % карбида кремния и 70 % высокоглиноземистого шамота, полученного методом совместного помола (рисунок 3.20).

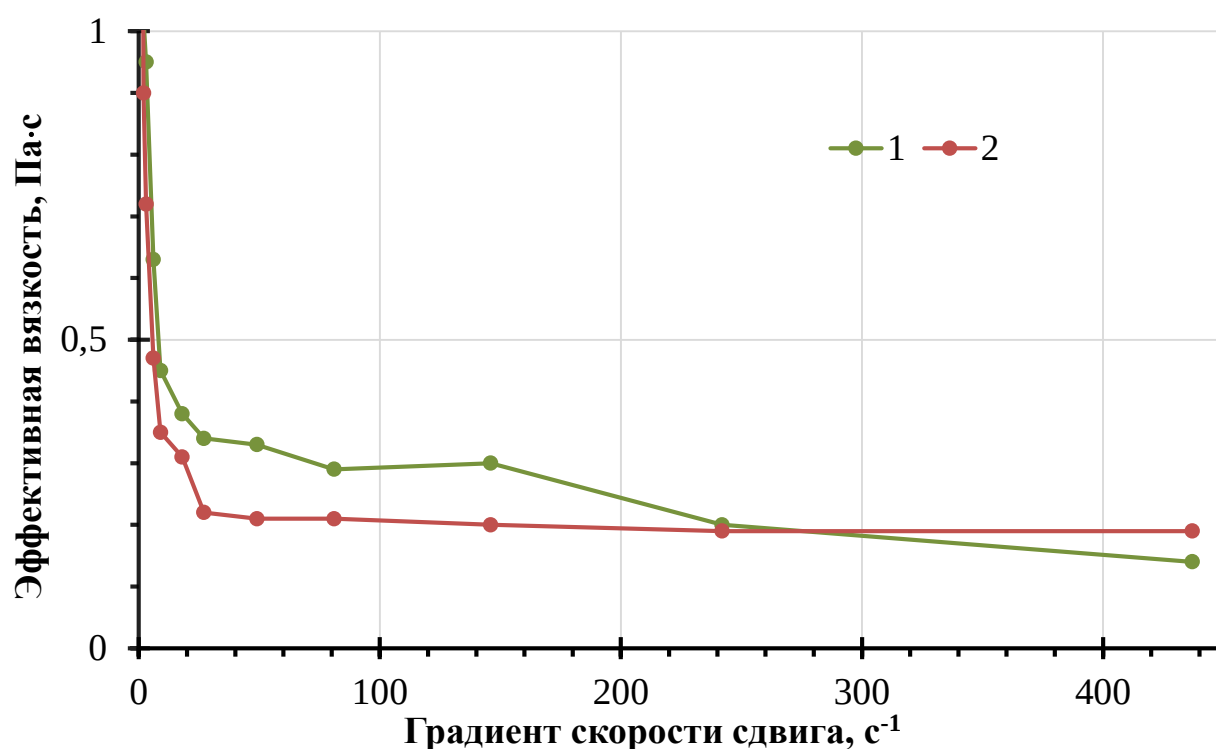


Рисунок 3.20 – Реологические характеристики ИКВ системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC}$, полученные разделным (1) и совместным (2) помолом

Из анализа реологической зависимости было обнаружено, что обе кривые демонстрируют тиксотропный характер течения, однако их поведение существенно различается. Кривая, соответствующая совместному помолу, показывает более выраженный тиксотропный характер течения, что указывает на способность материала уменьшать вязкость под воздействием механического воздействия и восстанавливать её после его прекращения.

При сравнении кривых видно, что ИКВ, полученное совместным помолом

(кривая 2), обладает более низкой начальной вязкостью по сравнению с материалом, полученным раздельным помолом (кривая 1). Из этого следует, что совместный помол способствует лучшему диспергированию частиц и более равномерному распределению компонентов в суспензии. В результате, суспензия становится более однородной и легче поддается обработке, что положительно сказывается на её реологических свойствах.

Кроме того, кривая 2 демонстрирует более плавное снижение вязкости при увеличении скорости сдвига, что указывает на улучшение тиксотропного характера течения. Это означает, что ИКВ, полученной совместным помолом, лучше адаптируется к изменяющимся условиям воздействия, что особенно важно в технологических процессах.

Таким образом, изменение технологии получения ИКВ на совместный помол сырьевой смеси позволило значительно улучшить реологические характеристики суспензии, по сравнению с технологией раздельного помола и последующего смешения полученных суспензий различного состава, что, в результате, содействует снижению производственных затрат и повышению общей эффективности технологического процесса.

3.5.3 Свойства отливок ИКВ системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC}$, полученных по технологии совместного помола

Исследования ранее полученных данных по изучению ИКВ, изготовленных путем смешения двух ИКВ, полученных раздельным помолом, демонстрируют, что оптимальное соотношение ИКВ карбида кремния и высокоглиноземистого шамота составляет 30 % к 70 % соответственно, является эффективным для создания прочных материалов. Далее были проведены исследования образцов на основе ИКВ муллит-карборундового состава, полученного совместным помолом. Образцы были изготовлены по той же технологии методом литья, которая была описана выше. Анализ полученных зависимостей физико-механических свойств ИКВ, полученных по технологии совместного помола, представлены на рисунках 3.21–3.24.

Для муллит-карборундового ИКВ также наблюдается существенное влияние температурного режима обжига в диапазоне от 1000 до 1300 °С на физико-механические характеристики отливок. При прогрессирующем нагреве наблюдается закономерное увеличение линейной усадки с 0,14 % до 0,3 % (рисунок 3.21), обусловленное активным процессом спекания и рекристаллизации частиц, что приводит к постепенному увеличению объема материала. Параллельно происходит значительное снижение открытой пористости с 25,5 % до 19,6 % (рисунок 3.22), что объясняется интенсивным уменьшением пор и уплотнением структуры в результате температурного воздействия. Эти структурные преобразования напрямую влияют на незначительный рост кажущейся плотности с 2,37 до 2,48 г/см³ (рисунок 3.23) и существенное увеличение прочностных показателей с 40 до 131 МПа (рисунок 3.24). Столь существенное улучшение механических свойств связано с образованием прочных межзерновых контактов, уменьшением дефектности структуры и формированием однородной плотной микроструктуры в процессе спекания [194, 199].

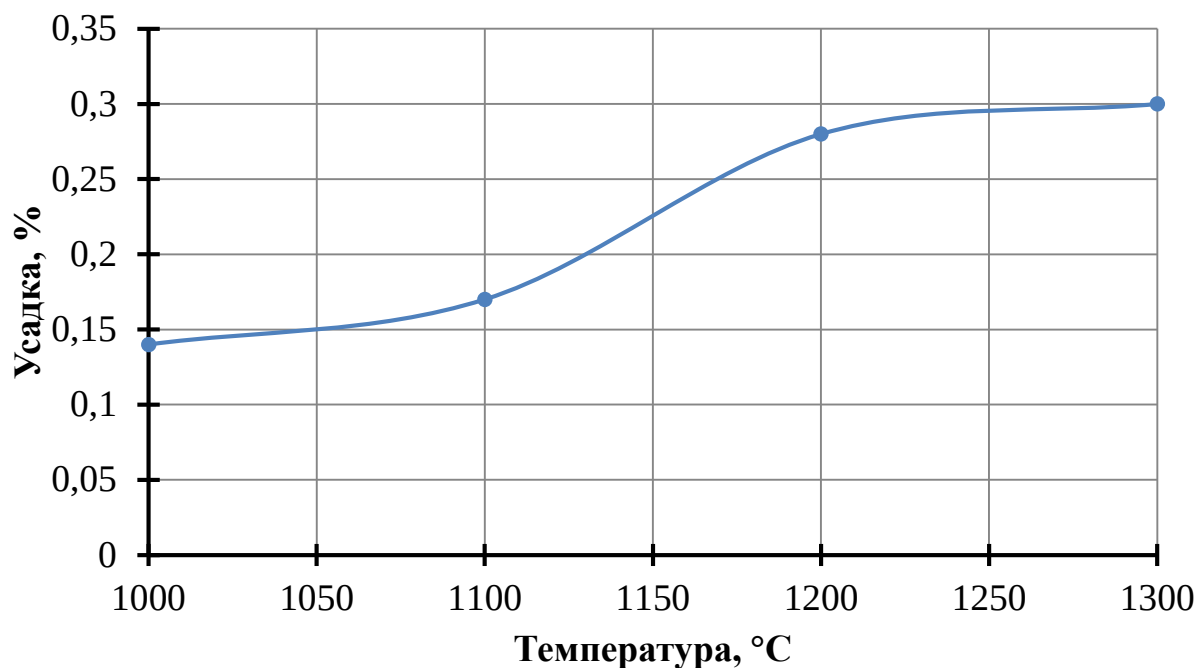


Рисунок 3.21 – Зависимость усадки отливок ИКВ муллит-карборундового состава, полученного совместным помолом, от температуры обжига [196, 199]

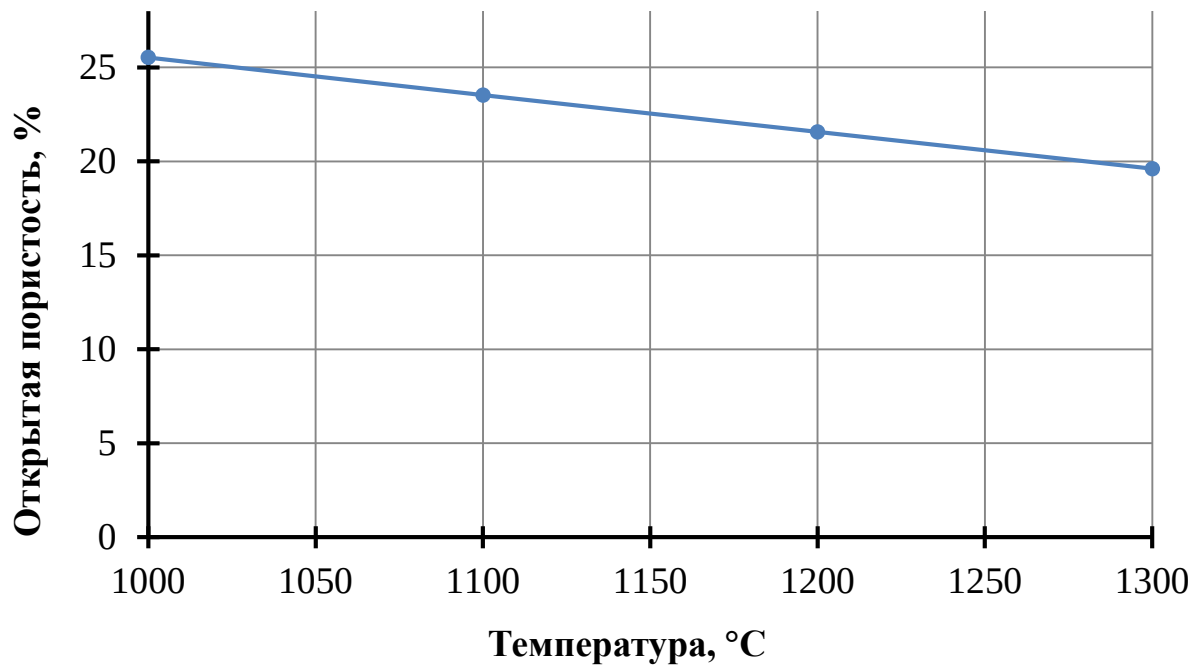


Рисунок 3.22 – Зависимость открытой пористости отливок ИКВ муллит-карборундового состава, полученного совместным помолом, от температуры обжига [196, 199]

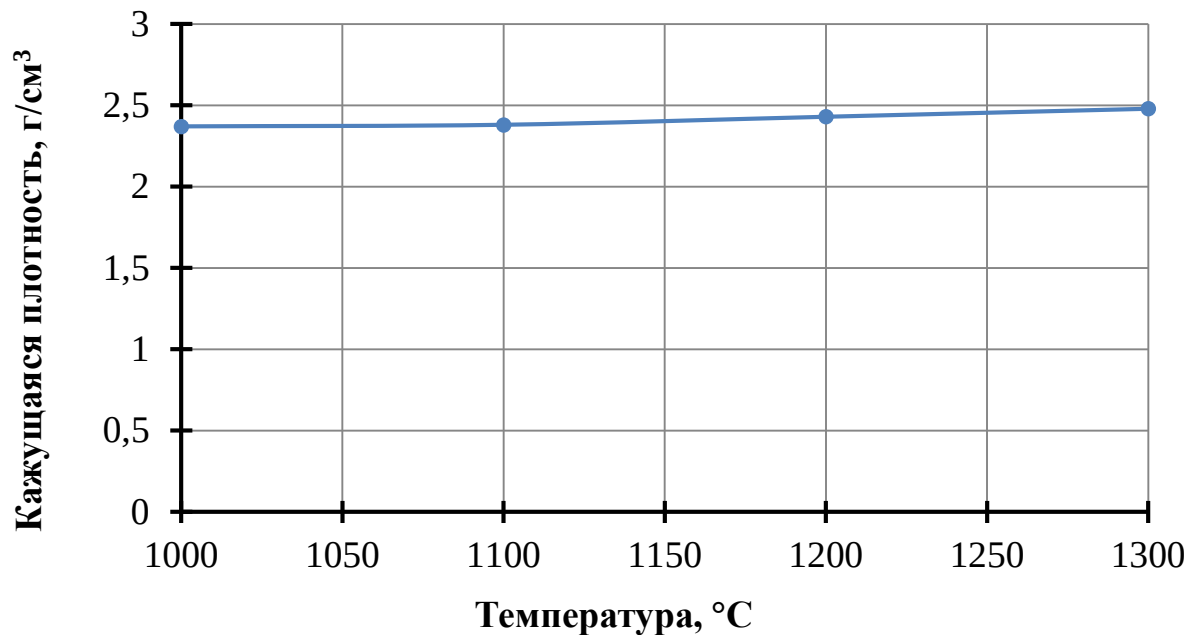


Рисунок 3.23 – Зависимость кажущейся плотности отливок ИКВ муллит-карборундового состава, полученного совместным помолом, от температуры обжига [196, 199]

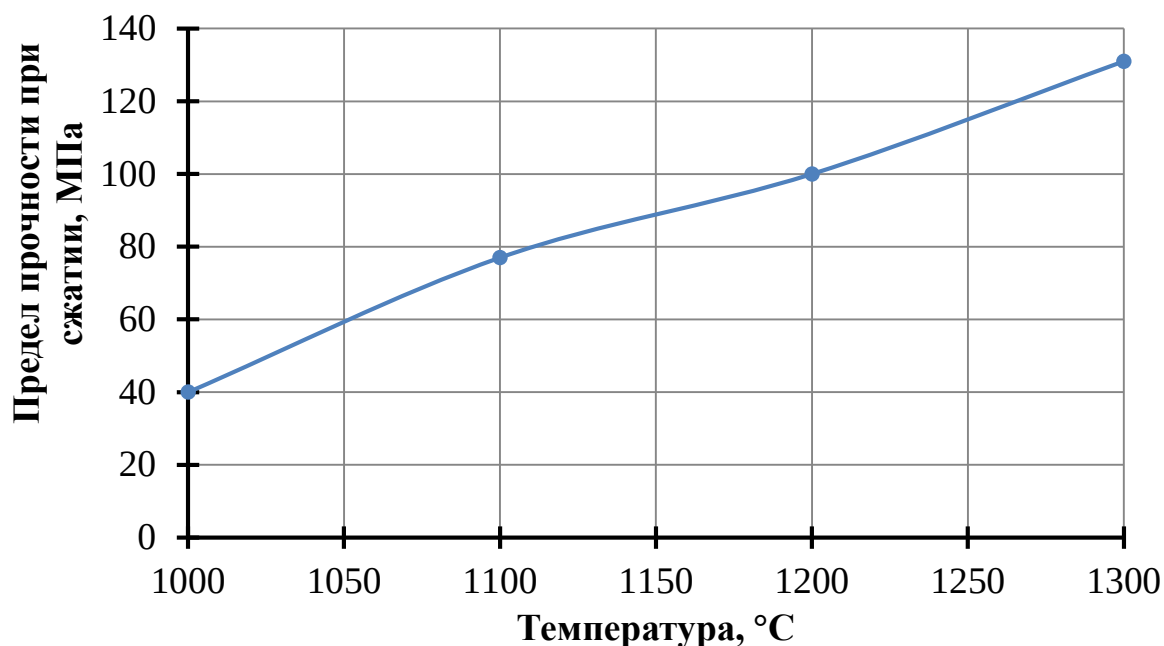


Рисунок 3.24 – Зависимость предела прочности при сжатии отливок ИКВ муллит-карборундового состава, полученного совместным помолом, от температуры обжига [196, 199]

Такие изменения физико-механических характеристик при изменении технологии получения объясняются влиянием наночастиц. Несмотря на их положительное воздействие на реологические характеристики, в процессе спекания они могут способствовать образованию участков с увеличенной пористостью. Это связано с высокой поверхностной энергией наночастиц, которая влияет на структуру материала.

На основе анализа полученных результатов можно сделать вывод о том, что технология помола существенно влияет как на реологические характеристики (таблица 3.3), так и на физико-механические свойства материала после обжига (таблица 3.4). Исследования показывают, что при совместном постадийном помоле достигается более однородная суспензия с улучшенными реологическими свойствами.

В частности, время истечения сокращается с 3,54 до 3,0 минут, а объемная концентрация твердой фазы увеличивается с 0,62 до 0,65, что свидетельствует о лучшей текучести и упаковке частиц. Кроме того, совместный помол способствует увеличению доли наночастиц (<100 нм) с 0,7 % до 1,2 %, что положительно сказывается на плотности и прочности материала.

Таблица 3.4 Физико-механические свойства отливок ИКВ

муллит-карборундового состава, в зависимости от вида помола

Вид помола	Усадка, %	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Предел прочности при сжатии, МПа
температура обжига 1000 °С				
Раздельный	–	–	–	–
Совместный	0,14	25,53	2,37	40
температура обжига 1100 °С				
Раздельный	1,41	21,33	–	141
Совместный	0,17	23,53	2,38	77
температура обжига 1200 °С				
Раздельный	1,72	18,61	–	152
Совместный	0,28	21,57	2,43	100
температура обжига 1300 °С				
Раздельный	1,7	2,83	–	180
Совместный	0,3	19,61	2,48	131

Однако физико-механические свойства образцов (таблица 3.4), полученных совместным помолом, показало несколько меньшее значение, чем при раздельном помоле: предел прочности при сжатии составил 131 МПа против 180 МПа при 1300 °С, что на 27 % ниже. Тем не менее, это снижение не является критичным, так как образцы ИКВ при совместном помоле демонстрирует существенно меньшую усадку – 0,3 % против 1,7 % при раздельном помоле. Это объясняется особенностями поведения наночастиц в системе. Хотя их присутствие улучшает реологические свойства суспензии, в процессе спекания они могут вызывать локальное увеличение пористости из-за высокой поверхностной активности, что сказывается на итоговой прочности материала. Тем не менее, совместный помол значительно улучшает реологические свойства суспензии, упрощает технологический процесс

и снижает производственные затраты за счет сокращения операций и энергопотребления. Таким образом, несмотря на небольшое снижение прочности, совместный помол является перспективным методом, так как оптимизирует процесс производства и обеспечивает стабильные эксплуатационные характеристики материала.

3.6 Оценка фазового состава и микроструктуры ИКВ в зависимости от вида сырья и технологии получения

Визуальный анализ внешнего вида образцов ИКВ, полученных по технологии раздельного помола, представленных на рисунке 3.25, показал, что при добавлении в ИКВ высокоглиноземистого шамота до 30 %, происходит интенсивное окисление. При дальнейшем увеличении в ИКВ содержания высокоглиноземистого шамота от 40 до 70 % интенсивность окисления карбида кремния значительно снижается. При использовании в ИКВ высокоглиноземистого шамота выше 80 %, поверхность образцов почти не претерпевает изменений [193].

С целью изучения микроструктуры из обожженных бинарных составов ИКВ карбида кремния и высокоглиноземистого шамота были подготовлены шлифы. Сравнительный анализ составов с рациональным соотношением компонентов – 30 % карбида кремния и 70 % высокоглиноземистого шамота (рисунок 3.26), и с соотношением 80 % карбида кремния и 20 % высокоглиноземистого шамота (рисунок 3.27) показал, что в первом случае наблюдается более плотная и компактная микроструктура, состоящая из скелета и зерен с обширным распределением частиц по размерам. Эти зерна равномерно распределены и заключены в матрицу без трещин. Также наблюдается наличие закрытой и несвязанной микропористости. Пористость трещинного типа не обнаружена.

При обратном соотношении компонентов, 80 % карбида кремния и 20 % высокоглиноземистого шамота, микроструктура демонстрирует менее плотную и компактную структуру (рисунок 3.27). На микрофотографии видны более крупные

зерна, которые не равномерно распределены и частично выделяются на фоне матрицы.



Рисунок 3.25 – Внешний вид образцов муллит-карборундового ИКВ, полученных по отдельной технологии и термообработанных при 1300 °С [193]

В отличие от предыдущего состава, здесь наблюдается большее количество открытых пор и наличие трещинного типа пористости, что указывает на снижение прочности и целостности материала. Структура менее упорядочена, что может быть связано с недостаточной связующей способностью высокоглиноземистого шамота при его низком содержании в ИКВ.

Картирование по химическим элементам образца ИКВ рационального состава (рисунок 3.28) показало, что агрегаты состоят из SiC и Al_2O_3 , относящегося

к корунду. Между ними находится матрица, обогащенная SiO_2 и Al_2O_3 , что свидетельствует о наличии фаз муллита, подтвержденном методом рентгеноструктурного анализа (рисунок 3.29 см. далее) [200].

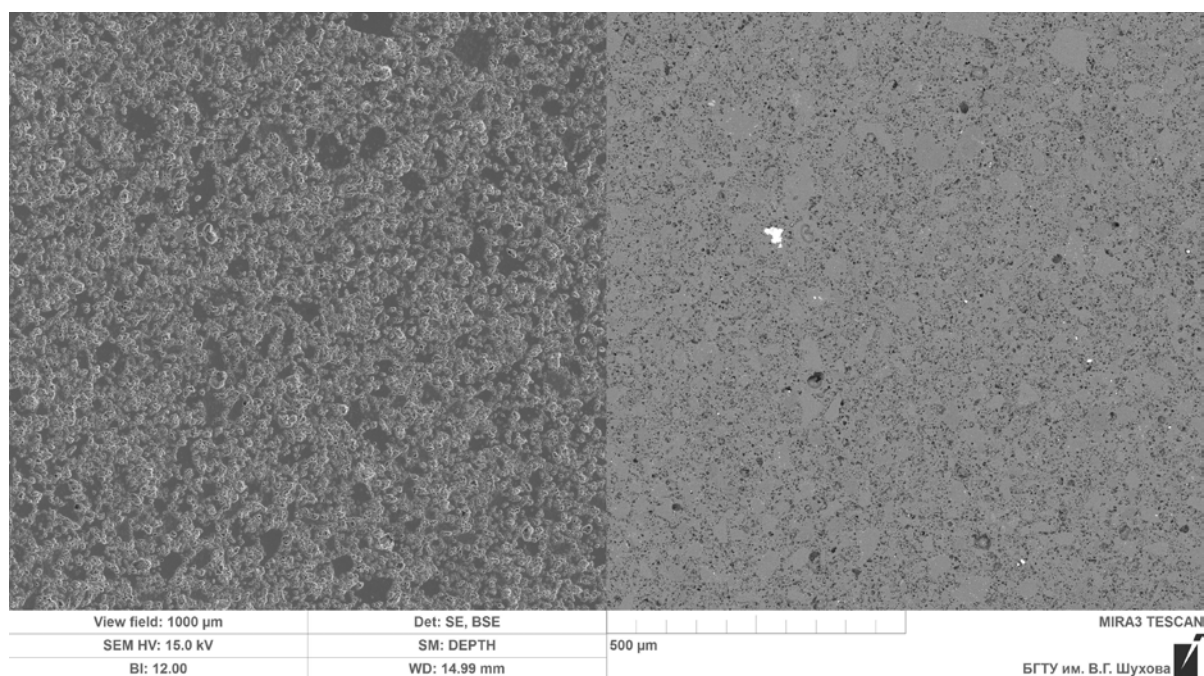


Рисунок 3.26 – Микроструктура обожженного образца ИКВ в соотношении 30 % карбида кремния и 70 % высокоглиноземистого шамота

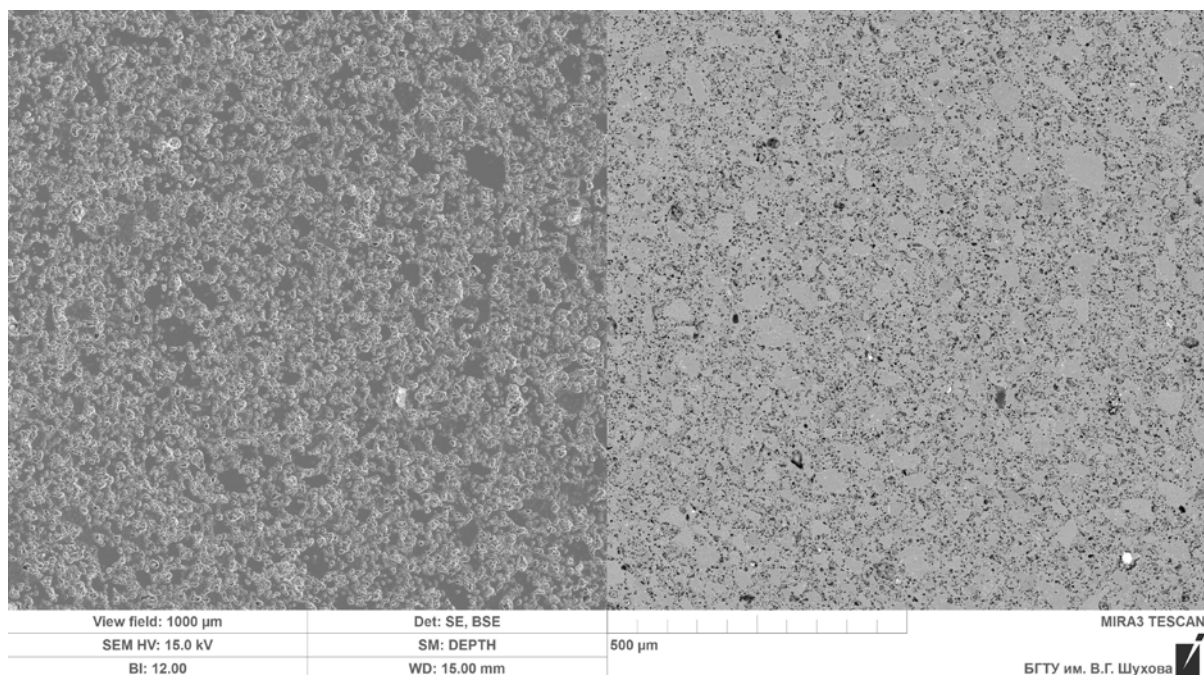


Рисунок 3.27 – Микроструктура обожженного образца ИКВ в соотношении 80 % карбида кремния и 20 % высокоглиноземистого шамота

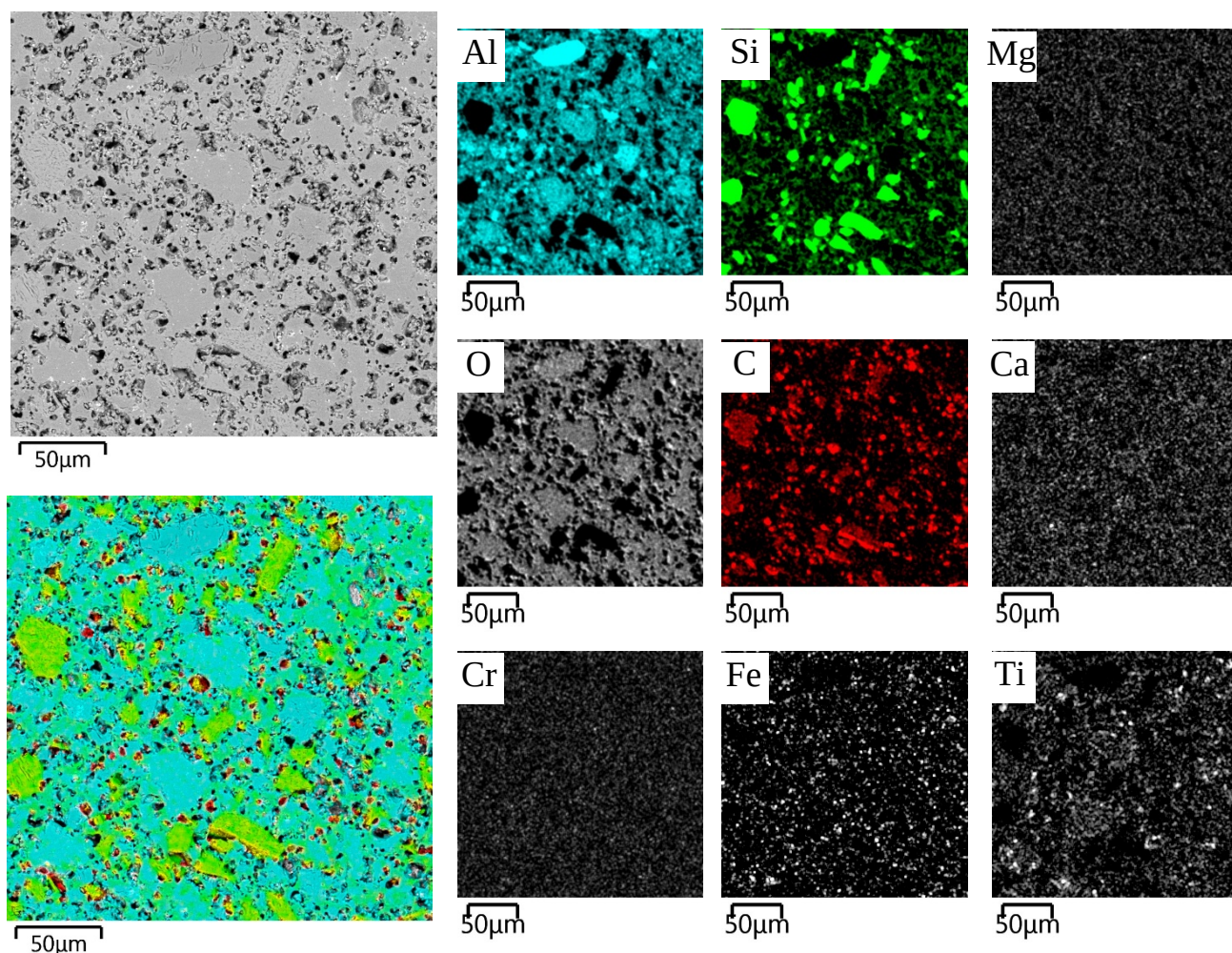


Рисунок 3.28 – Карты распределение элементов образца, полученного на основе муллит-карборундового ИКВ по технологии постадийного совместного помола после спекания при 1300 °С [200]

Также в качестве примесей сырья были обнаружены оксиды калия, хрома, магния, титана и железа. Присутствие муллита между агрегатами SiC предполагает значительную роль в защите от окисления, что обеспечивает превосходную стойкость к шлаку [200].

Для изучения минеральных фаз, образовавшихся на поверхности образцов при температуре 1300 °С был проведен рентгенофазовый анализ, результаты которого представлены на рисунке 3.29. Анализ дифрактограмм образцов ИКВ, проведенный при температуре 1300 °С, выявил существенные изменения фазового состава в зависимости от соотношения высокоглиноземистого шамота и карбида кремния.

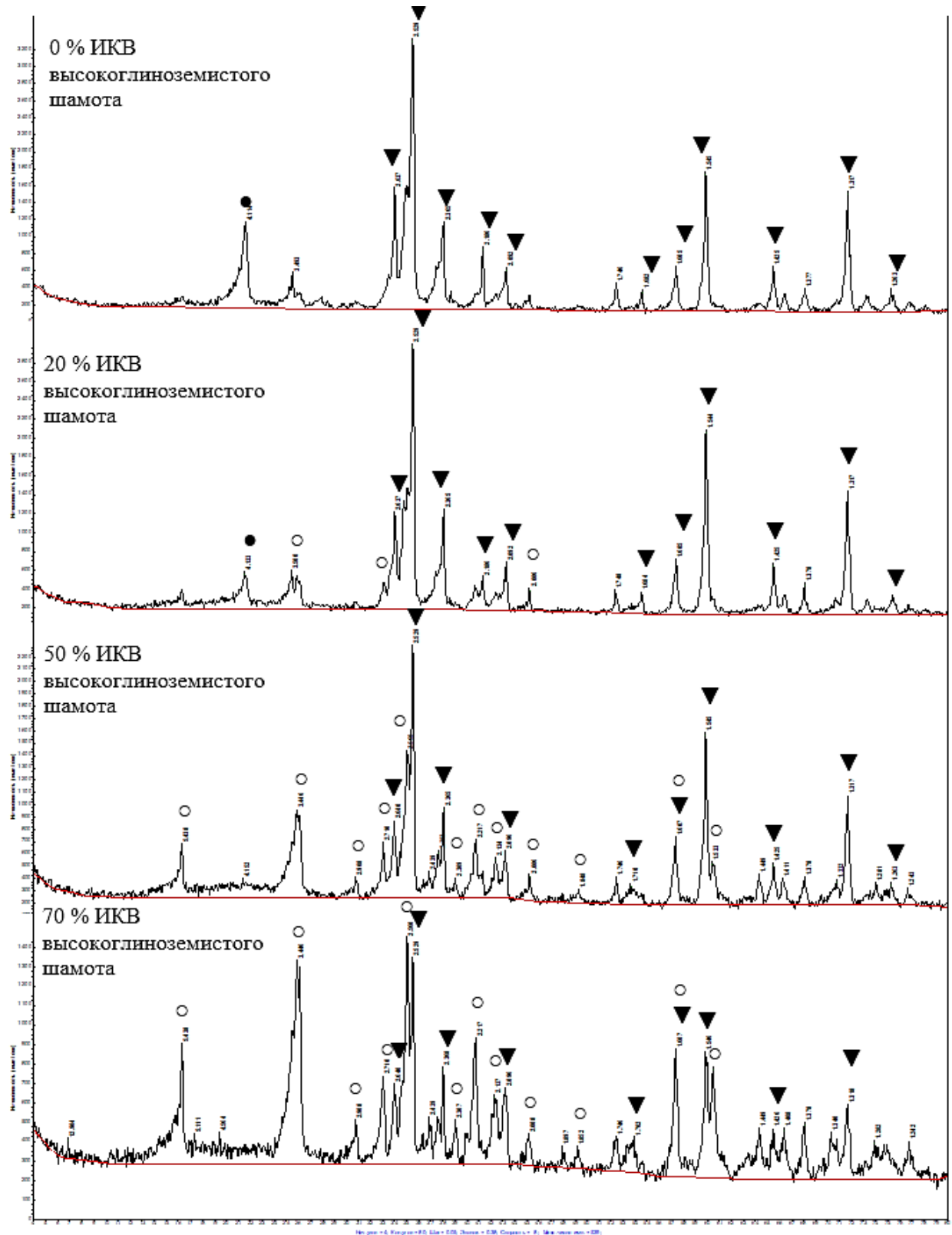


Рисунок 3.29 – Рентгенофазовый анализ образцов бинарных ИКВ различного состава, полученным раздельным помолом и термообработанных при 1300 °С:

▼ – карбид кремния, ● – кристобалит, ○ – муллит [193]

При минимальном содержании шамота (до 30 %) преобладают рефлексy карбида кремния, который постепенно окисляется с образованием свободного кремнезема, переходящего в кристобалит – интенсивность его пиков возрастает, достигая максимума при 50 % содержании шамота. При дальнейшем увеличении доли шамота (более 30 %) наблюдается взаимодействие кремнезема с корундом, содержащимся в шамоте, что приводит к формированию муллита, о чем свидетельствует заметное усиление его рефлексов при содержании шамота 70 % и выше. Этот процесс сопровождается полным связыванием кремнезема в муллит, на что указывает исчезновение отражений кристобалита при содержании SiC менее 50 %, и формированием на поверхности образцов защитной муллитовой пленки, препятствующей дальнейшему окислению карбида кремния. Изменение фазового состава характеризуется сложным характером взаимодействия компонентов системы и зависит как от их соотношения, так и от условий термообработки, что проявляется в характере изменения интенсивности дифракционных максимумов различных фаз [193].

Таким образом, полученные данные по изменению фазового состава и микроструктурным особенностям в зависимости от соотношения компонентов в бинарной системе, подтверждают, что оптимальным является соотношение компонентов в ИКВ 30 % карбида кремния и 70 % высокоглиноземистого шамота.

3.7 Технология получения ИКВ муллит-карборундового состава

В результате экспериментальных исследований и определения оптимальных технологических параметров разработана технология производства ИКВ муллит-карборундового материала. Данная технология включает совместное постадийное измельчение карбида кремния и высокоглиноземистого шамота в весовой пропорции 30:70 % и состоит из следующих этапов:

- контроль сырьевых материалов;
- подготовка высокоглиноземистого шамота и карбида кремния;
- получение из высокоглиноземистого шамота и карбида кремния суспензии

ИКВ;

– стабилизация полученной суспензии ИКВ.

Сырье материалы высокоглиноземистого шамота и карбида кремния фракции 0,25–1,25 мм из расходных бункеров поступают на дозировку. Использование фракции 0,25–1,25 мм позволяет обеспечить оптимальное соотношение энергоэффективности (крупные частицы требуют избыточных затрат, а мелкие уже близки к нужной дисперсности) и технологических свойств суспензии (хорошая подвижность, стабильность и минимальный риск дилатансии). После дозировки часть высокоглиноземистого шамота и весь объём карбида кремния поступает в шаровую мельницу. В мельницу добавляют воду и жидкое стекло. Дозировка для помола твердого материала осуществляется весовым методом, дозировка воды – объемным. Помол проводится в шаровой мельнице объемом 0,1 м³ с корундовой футеровкой, что обеспечивает износостойкость и предотвращает загрязнение сырья абразивными частицами. В качестве мелющих тел применяются уралитовые цельпесы плотностью 3,2 г/см³, что повышает энергию удара и эффективность измельчения за счет их высокой плотности и формы. Жидкое стекло ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) плотностью 1,24 г/см³ водится как электролит не более 0,1 масс.% от массы суспензии для интенсификации процесса помола и стабилизации суспензии. Жидкое стекло снижает вязкость системы, предотвращает агрегацию частиц и улучшает текучесть смеси. Помол ИКВ осуществляется постадийно в шаровой мельнице периодического действия.

Первая стадия – загрузка составляет 50 % от общей массы твердого вещества (часть высокоглиноземистого шамота и весь объем карбида кремния) и 100 % воды. Время помола первой стадии ориентировочно составляет 2–4 часа, т.е. сырье измельчается до полного прохода через сито № 0063 (размер ячеек ~63 мкм), что создает основу для формирования тонкодисперсной матрицы. Дополнительные загрузки высокоглиноземистого шамота производятся, когда достигаются заданные показатели: остаток на сите 0063 – < 5%, а время истечения из вискозиметра Энглера (с отверстием 5 мм) – не больше 200 с.

Дозагрузки производятся в следующем порядке:

- II-я стадия дозагрузки – 16,5 % от общей массы твердого вещества (высокоглиноземистый шамот);
- III-я стадия дозагрузки – 12,5 % от общей массы твердого вещества (высокоглиноземистый шамот);
- IV-я стадия дозагрузки – 12,5 % от общей массы твердого вещества (высокоглиноземистый шамот);
- V-я стадия дозагрузки – 8,5 % от общей массы твердого вещества (высокоглиноземистый шамот).

Последующие дозагрузки, повышающие C_v , позволяют наращивать производительность без критического роста вязкости, которая могла бы замедлить процесс. Контроль качества измельчения ИКВ на промежуточных этапах дозагрузки осуществляется путем анализа отобранных образцов. Если доля остатка на сите превышает 5%, продолжительность помола продлевается до достижения показателя менее 5 %.

Полученную суспензию после достижения заданных контрольных параметров перекачивают в стабилизационный резервуар. В этом резервуаре осуществляется механическое гравитационное перемешивание суспензии в течение 6 часов для достижения необходимой однородности и стабильности состава. Данный резервуар также выполняет функцию расходной емкости, обеспечивая непрерывную подачу готовой суспензии для дальнейших технологических процессов.

3.8 Выводы

1. Проблема исследования заключается в необходимости повышения эксплуатационной стойкости огнеупорных материалов в условиях агрессивных сред и высоких температур, что требует модификации их состава и оптимизации технологических процессов. Рабочая гипотеза предполагает, что существенное улучшение характеристик огнеупоров может быть достигнуто за счет разработки ИКВ муллит-карборундового состава на основе высокоглиноземистого шамота и карбида кремния, получаемых мокрым постадийным помолом, а также нанесения

защитных структурно-сопряженных покрытий методом детонационного напыления, что в комплексе позволит повысить механическую прочность, снизить пористость и увеличить устойчивость к коррозии при высоких температурах.

2. Анализ сырьевых компонентов показал, что высокоглиноземистый шамот ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) и карбид кремния (SiC) обладают свойствами, делающими их перспективными для получения ИКВ. Шамот обеспечивает огнеупорность и устойчивость к агрессивным средам благодаря фазам корунда и муллита, а карбид кремния отличается высокой твёрдостью и термостойкостью. Оптимальное сочетание этих материалов позволяет получить композиты с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

3. Установлены закономерности получения искусственных керамических вяжущих муллит-карборундового состава путем отдельного и совместного помола высокоглиноземистого шамота и карбида кремния. В результате были получены вяжущие с плотностью в диапазоне от 2370 до 2450 кг/м³, влажностью от 13,8 % до 16,8 %, содержанием частиц размером менее 100 нм от 0,3 % до 1,2 % и объемной концентрацией твердой фазы в диапазоне от 62 % до 65 %. Это было достигнуто благодаря определенным методам смешивания компонентов, что позволило получить искусственные керамические вяжущие с желаемыми характеристиками.

4. Полученные результаты исследования показали, что оптимальное соотношение смешанных ИКВ на основе карбида кремния и высокоглиноземистого шамота составляет 30 % и 70 % соответственно. Это соотношение обеспечивает минимальную эффективную вязкость и тиксотропный характер течения смешанной ИКВ. Образцы, приготовленные с использованием этого соотношения и термообработанные при температуре 1300 °С, характеризуются минимальной открытой пористостью (2,5–3,0 %) и максимальным пределом прочности при сжатии (180 МПа).

5. Результаты исследования демонстрируют, что совместный помол карбида кремния и высокоглиноземистого шамота (30:70) позволяет получить ИКВ с однородной микроструктурой и улучшенными свойствами. Исследование реологических свойств ИКВ показало, что суспензии на основе муллит-карборундового

состава обладают тиксотропным характером течения, характеризуются увеличением доли наночастиц (<100 нм) до 1,2 %, что важно для технологических процессов. По сравнению с раздельным помолом, этот метод снижает энергозатраты на 15–20 %.

6. Визуальный и микроструктурный анализ образцов ИКВ, полученных по технологии раздельного помола, показал, что соотношение 30 % карбида кремния и 70 % высокоглиноземистого шамота обеспечивает наиболее плотную и однородную микроструктуру с минимальной пористостью и отсутствием трещин, в отличие от состава с 80 % SiC и 20 % шамота, где наблюдаются открытые поры и неоднородность. Рентгенофазовый анализ подтвердил, что при оптимальном соотношении компонентов образуется защитный муллитовый слой, предотвращающий окисление карбида кремния и связывающий свободный кремнезем

7. Разработана технология постадийного совместного помола, включающая пять стадий загрузки и контроль параметров (остаток на сите ≤ 5 %, время истечения ≤ 200 с). Использование жидкого стекла и стабилизация суспензии механическим перемешиванием позволяют получить материал с заданными свойствами. Технология обеспечивает снижение энергозатрат и повышение эффективности производства ИКВ.

4 ТЕХНОЛОГИЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИКВ МУЛЛИТ-КАРБОРУНДОВОГО СОСТАВА

Современные требования к огнеупорным материалам предъявляют все более высокие стандарты в области их физико-механических свойств. Разработка составов становится одним из ключевых направлений для создания огнеупорных материалов, способных эффективно работать в агрессивных средах и механических нагрузках при воздействии высоких температур.

В рамках исследования поставлена задача создания рационального состава огнеупорных материалов с использованием ИКВ, которые сочетают в себе высокоглиноземистый полифракционный наполнитель и вяжущее на основе муллит-карборундового состава. Основная цель заключалась в обеспечении максимально возможной прочности, плотности, низкой пористости и минимального водопоглощения при сохранении стабильности свойств в широком диапазоне температур и воздействии агрессивной среды.

4.1 Разработка зернового состава наполнителя с учетом способа формования огнеупорных материалов

Фракционный состав наполнителя является важнейшим фактором при производстве огнеупорных материалов, так как от нее зависят показатели плотности и механической прочности при эксплуатации в условиях высоких температур [201]. В рамках исследования проведён комплексный анализ подбора оптимального трёхфракционного наполнителя, адаптированного к технологиям вибро- и полусухого формования. Для материалов на основе муллит-карборундового ИКВ наполнитель включает три фракции: <0,25; 1,25–0,25; 2,5–1,25 мм (таблица 4.1). Подход к подбору трехфракционного состава наполнителя базируется на том, что увеличение количества фракций затрудняет соблюдение необходимых интервалов между размерами зерен, что, в свою очередь, осложняет процесс получения качественных порошков. Применение зерен размером более 5 мм отрицательно сказывается на

физико-механических свойствах материала, поскольку крупный наполнитель, обладая значительной площадью контакта, провоцирует повышенные напряжения в структуре, что приводит к образованию дефектов, таких как трещины или расслоения, при нагреве [47]. Это также ухудшает эксплуатационные свойства огнеупоров, снижая их прочность и термостойкость.

В качестве наполнителя использовался высокоглиноземистый шамот с массовой долей $Al_2O_3 \geq 75\%$, что обеспечило химическую совместимость с матрицей на основе высокоглиноземистого шамота, используемого в суспензии. Такой подход позволил минимизировать внутренние напряжения при спекании, повысить устойчивость к растрескиванию и оптимизировать пористость, снижая риск проникновения агрессивных сред. Выбор трёхфракционной системы обусловлен необходимостью достижения максимальной плотности упаковки, что особенно важно для методов прессования, где равномерное распределение частиц влияет на конечные эксплуатационные характеристики изделий.

Таблица 4.1 Зерновой состав исследуемого наполнителя [203]

№ состава		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Размер фракции, мм	<0,25	100	—	—	20	40	60	20	20	40
	1,25–0,25	—	100	—	20	20	20	40	60	40
	2,5–1,25	—	—	100	60	40	20	40	20	20

Правильный подбор зернового состава имеет ключевое значение для минимизации воздушных пор, достижения максимальной объемной плотности и повышения прочности материала, что обеспечивает однородность структуры и снижает дефекты при эксплуатации. Мелкие фракции заполняют пустоты между крупными частицами, улучшая плотность упаковки, в то время как крупные фракции формируют каркас, обеспечивающий механическую прочность. Оценку эффективности составов проводили с помощью коэффициента упаковки ($K_{уп}$), характеризующего статическую плотность, и коэффициента уплотнения ($K_{упл}$), показывающего сте-

пень уплотнения под нагрузкой [201]. В зависимости от способа формования применялись различные нагрузки: для вибропрессования использовалось давление 0,1 МПа, а при полусухом прессовании удельное давление составляло 50 МПа.

В ходе исследования рассчитаны значения $K_{уп}$ и $K_{упл}$ для различных составов. Анализ диаграммы коэффициентов упаковки и уплотнения для способа вибропрессования (рисунок 4.1) показал, что наиболее эффективным является состав №6 (таблица 4.1), который характеризуется высокими показателями коэффициента упаковки ($K_{уп} = 0,54$) и коэффициента уплотнения ($K_{упл} = 1,35$). Это указывает на способность данного состава максимально эффективно заполнять пространство при минимальном внешнем воздействии.

Для способа полусухого прессования (рисунок 4.2) анализ данных выявил несколько составов с максимальными значениями коэффициента уплотнения – это составы №1, №6 и №7. Однако стоит отметить, что повышенные значения $K_{упл}$ для составов №1 и №6 объясняются дополнительным измельчением зерен во время процесса прессования под воздействием высокого давления.

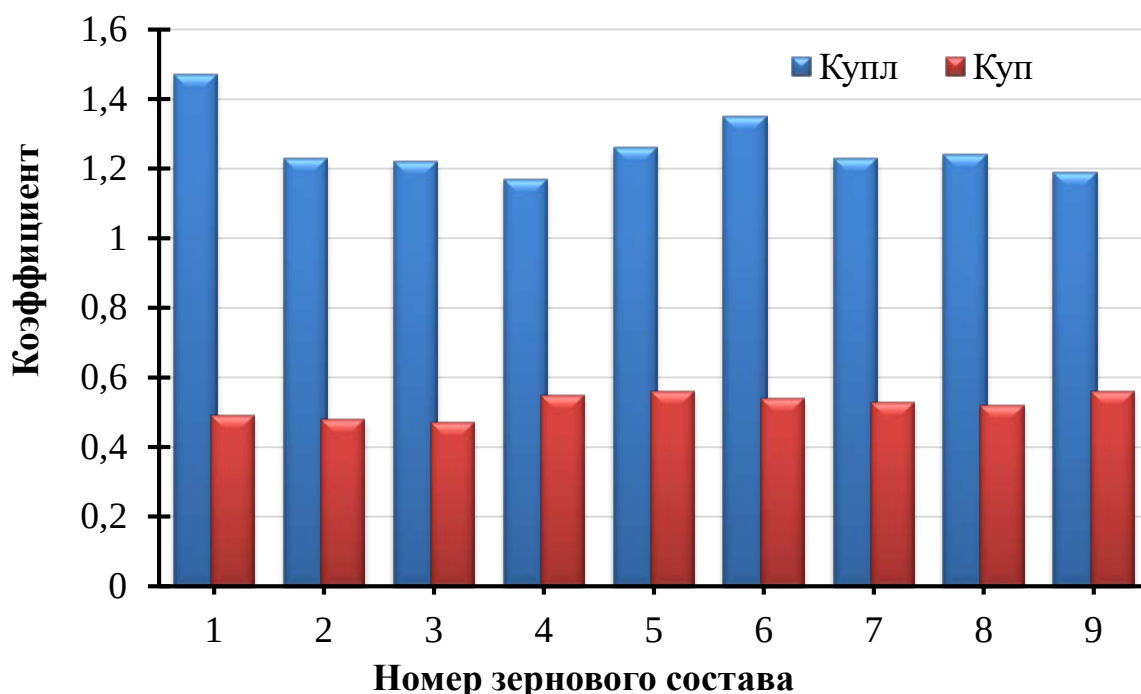


Рисунок 4.1 – Изменение коэффициента упаковки ($K_{уп}$) и коэффициента уплотнения ($K_{упл}$) от зернового состава смеси для вибропрессования [194]

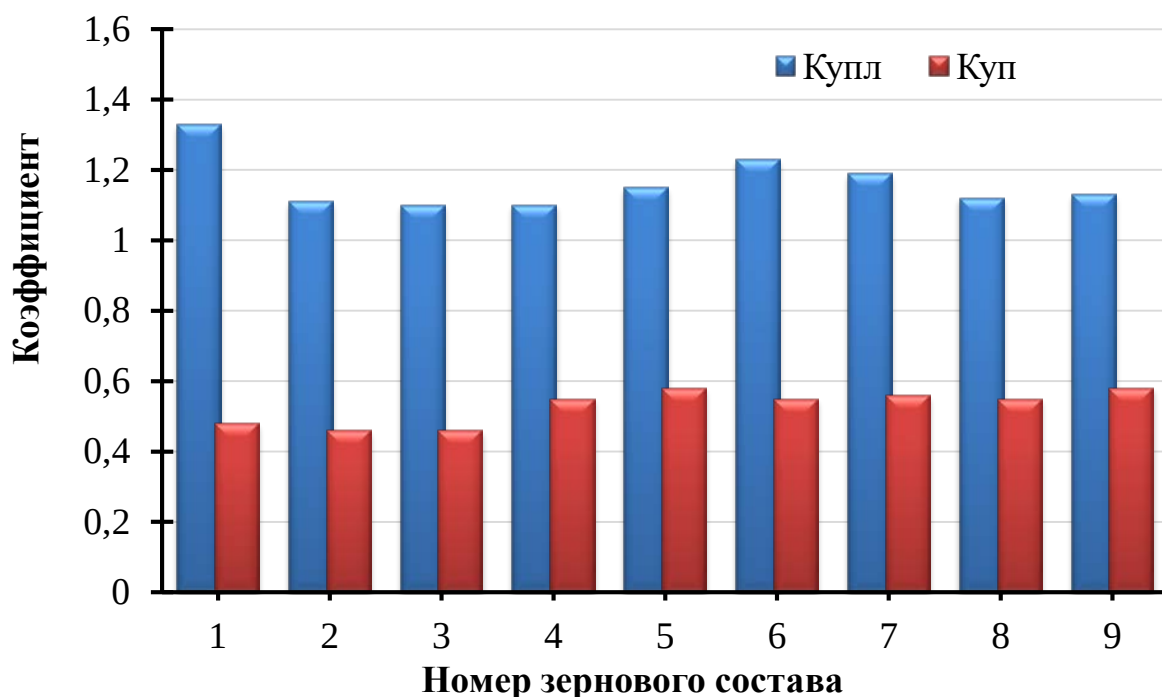


Рисунок 4.2 – Изменение коэффициента упаковки ($K_{уп}$) и коэффициента уплотнения ($K_{упл}$)

от зернового состава смеси для полусухого прессования [196]

Данное явление зафиксировано визуально, что привело к изменению первоначального зернового состава. Учитывая эти факторы, наиболее оптимальным для полусухого прессования выбран состав №6 (таблица 4.1), который также демонстрирует высокие показатели как коэффициента упаковки ($K_{уп} = 0,55$), так и коэффициента уплотнения ($K_{упл} = 1,23$).

Таким образом, данные подтверждают, что состав №6 является наиболее эффективным как для способа вибропрессования, так и для способа полусухого прессования. В случае вибропрессования состав №6 демонстрирует высокие значения коэффициента упаковки ($K_{уп} = 0,54$) и коэффициента уплотнения ($K_{упл} = 1,35$), что свидетельствует о его эффективной заполняемости при минимальном внешнем воздействии. Для способа полусухого прессования состав №6 также показал высокие значения коэффициента уплотнения, несмотря на дополнительное измельчение зерен под воздействием высокого давления. Состав №6 можно считать оптимальным для обоих методов, благодаря его способности обеспечивать высокую плотность и эффективную заполняемость.

4.2 Оценка влияния состава и технологии получения огнеупорных материалов на их физико-механические свойства

Изучение технологических параметров производства огнеупорных материалов является ключевым аспектом для обеспечения их высоких эксплуатационных характеристик. В процессе изготовления таких материалов особое внимание уделяется содержанию вяжущих компонентов, так как эти факторы существенно влияют на физико-механические свойства готовых изделий.

На основе оптимально подобранного зернового состава заполнителя были проведены исследования смесей, содержащих различное количество вяжущего компонента (таблица 4.2). В качестве вяжущего использовали ИКВ муллит-карборундового состава отформованных вибро- и полусухом прессованием [200].

Таблица 4.2 – Составы огнеупорных масс для вибро- и полусухого прессования [196]

№ состава	Содержание вяжущего, %	Содержание заполнителя, %	Формовочная влажность массы, %
1	30	70	9,7
2	40	60	8,3
3	50	50	6,9
4	60	40	5,5
5	70	30	4,2

Изготовлены образцы согласно установленному составу огнеупорных масс в форме кубов с размерами 30×30×30 мм. Процесс формования осуществлялся двумя методами: вибропрессованием на вибростоле под нагрузкой 0,1 МПа в течение 10 секунд и полусухим статическим прессованием при удельном давлении 50 МПа с выдержкой 60 секунд. После формования все образцы подвергались предваритель-

ной сушке при температуре 110 °С. Завершающим этапом была обжиг в окислительной среде при температуре 1300 °С с выдержкой в течение одного часа.

В ходе исследования определены основные характеристики огнеупорных материалов, такие как предел прочности при сжатии, огневая усадка, открытая пористость, кажущаяся плотность и водопоглощение от количества вяжущего [200]. Анализ полученных результатов показал следующие особенности материалов, полученных различными способами формования.

Усадка у образцов, полученных вибропрессованием (рисунок 4.3), резко возрастает при 30–40 % ИКВ в огнеупорной массе – растет с 0,13 % до 0,35 %; затем стабилизируется, и при 70 % ИКВ – снижается до 0,20 %. Для полусухого прессования рост усадки плавный – с 0,051 % до 0,35 % и стабилизируется, но при 70 % ИКВ снижается до 0,21 %.

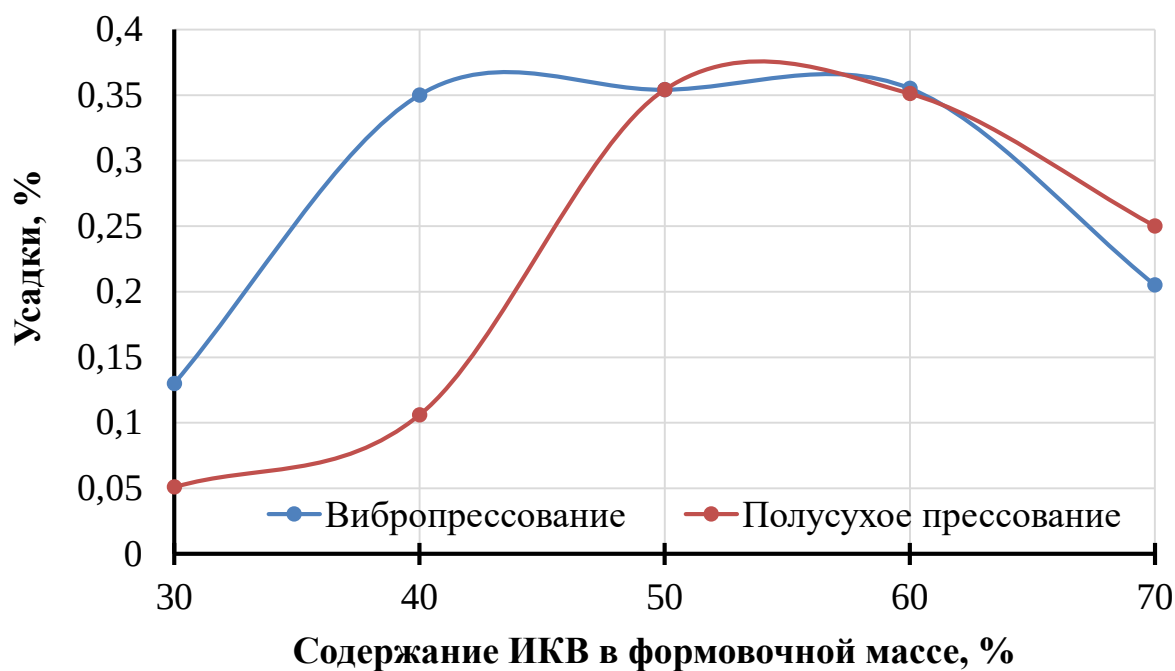


Рисунок 4.3 – Зависимость огневой усадки от содержания ИКВ [196, 200]

При вибропрессовании пористость минимальна при 50 % ИКВ в огнеупорной массе и составляет 14,4 %, что связано с оптимальным уплотнением частиц вибрацией (рисунок 4.4). При 70 % ИКВ пористость возрастает до 20,2 % из-за избытка связующего, нарушающего структуру. Полусухое прессование обеспечивает более

низкую пористость, 12 % при 50 % ИКВ в огнеупорной массе, благодаря высокому давлению, но при 70 % ИКВ пористость также увеличивается до 17,8 %, что указывает на общую тенденцию к дестабилизации при высоких концентрациях ИКВ в огнеупорной массе.

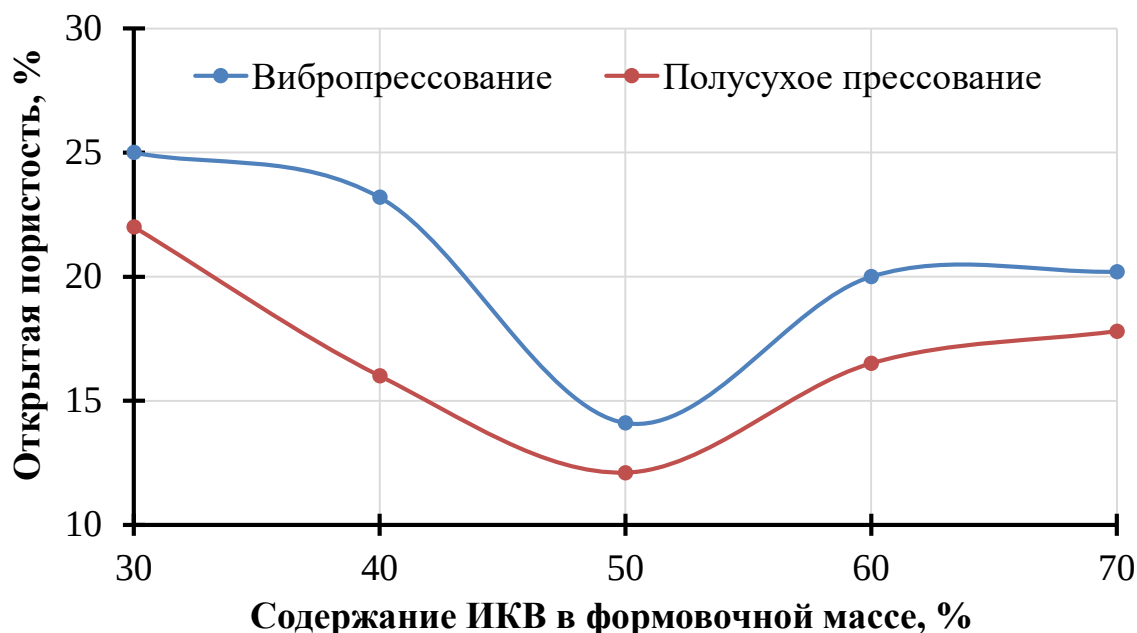


Рисунок 4.4 – Зависимость открытой пористости от содержания ИКВ [196, 200]

Анализ кажущейся плотности от содержания ИКВ (рисунок 4.5) показал, что для вибропрессования плотность возрастает с увеличением содержания ИКВ в огнеупорной массе до 50 %, что соответствует максимуму $2,56 \text{ г/см}^3$, затем снижается при 70 %. Это связано с тем, что вибрация эффективно уплотняет частицы при средних концентрациях ИКВ, но при избытке связующего возникают агрегации, снижающие плотность. При полусухом прессовании плотность выше, чем при вибропрессовании, и составляет $2,56 \text{ г/см}^3$ при 50 % ИКВ в огнеупорной массе, так как метод использует высокое давление без вибрации, что хуже устраняет внутренние пустоты образцов.

Минимальное водопоглощение (рисунок 4.6) наблюдается при 50 % ИКВ в огнеупорной массе и составляет 5,9 % и 4,7 % для вибро- и полусухого прессования соответственно. Низкие значения связаны с малой пористостью. При увеличении

ИКВ > 50 % в огнеупорной массе водопоглощение растет из-за увеличения открытых пор.

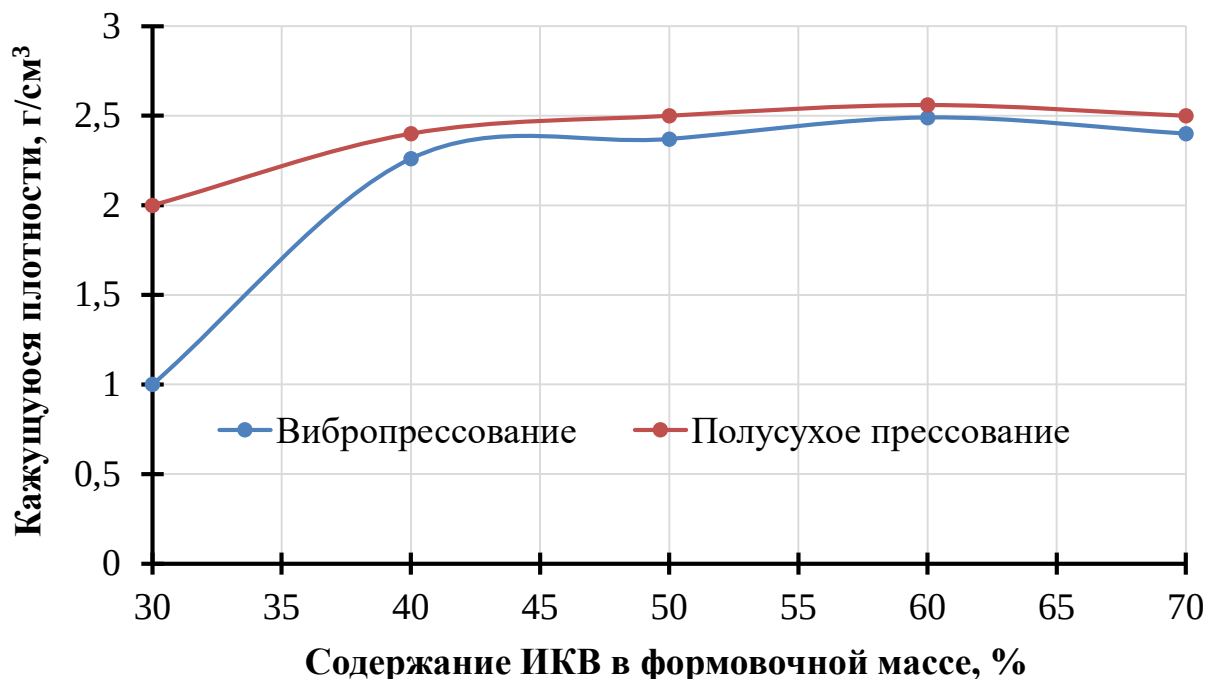


Рисунок 4.5 – Зависимость кажущейся плотности от содержания ИКВ [196, 200]

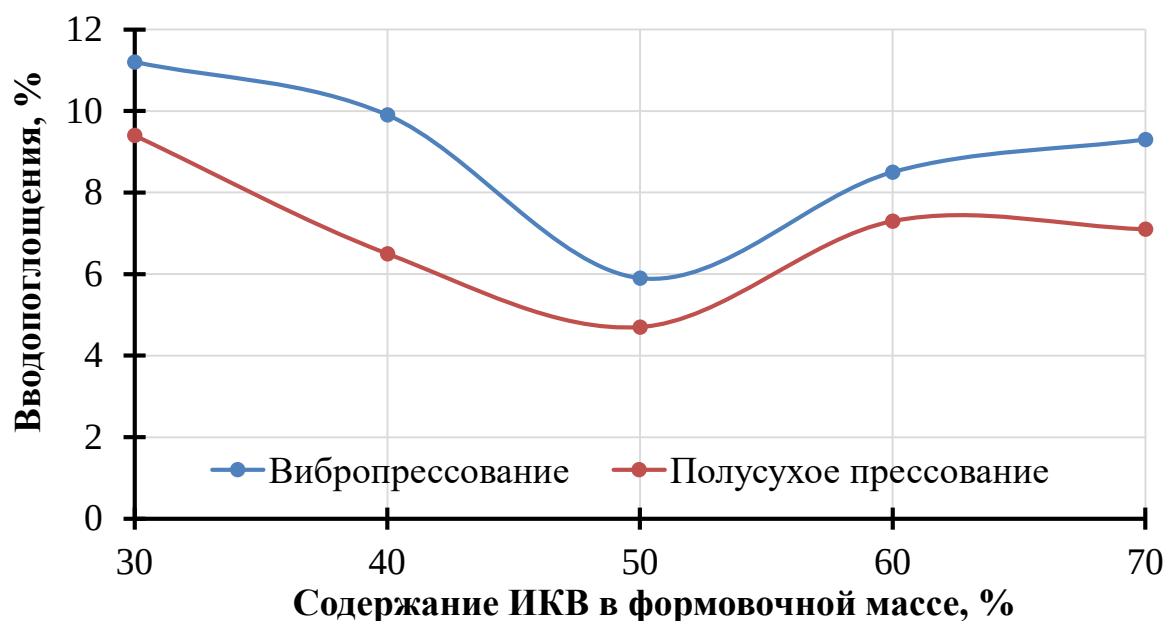


Рисунок 4.6 – Зависимость водопоглощения от содержания ИКВ [196, 200]

Максимальная прочность (рисунок 4.7) при вибропрессовании наблюдается при содержании 50 % ИКВ в огнеупорной массе и достигает 78 МПа, что обусловлено оптимальным распределением ИКВ и полифракционного заполнителя. При

увеличении доли ИКВ до 70 % прочность снижается до 43 МПа из-за роста пористости и возникновения внутренних напряжений. В случае полусухого прессования максимальная прочность (80 МПа) также достигается при 50 % ИКВ благодаря воздействию высокого давления, однако при 70 % ИКВ этот показатель уменьшается до 62 МПа.

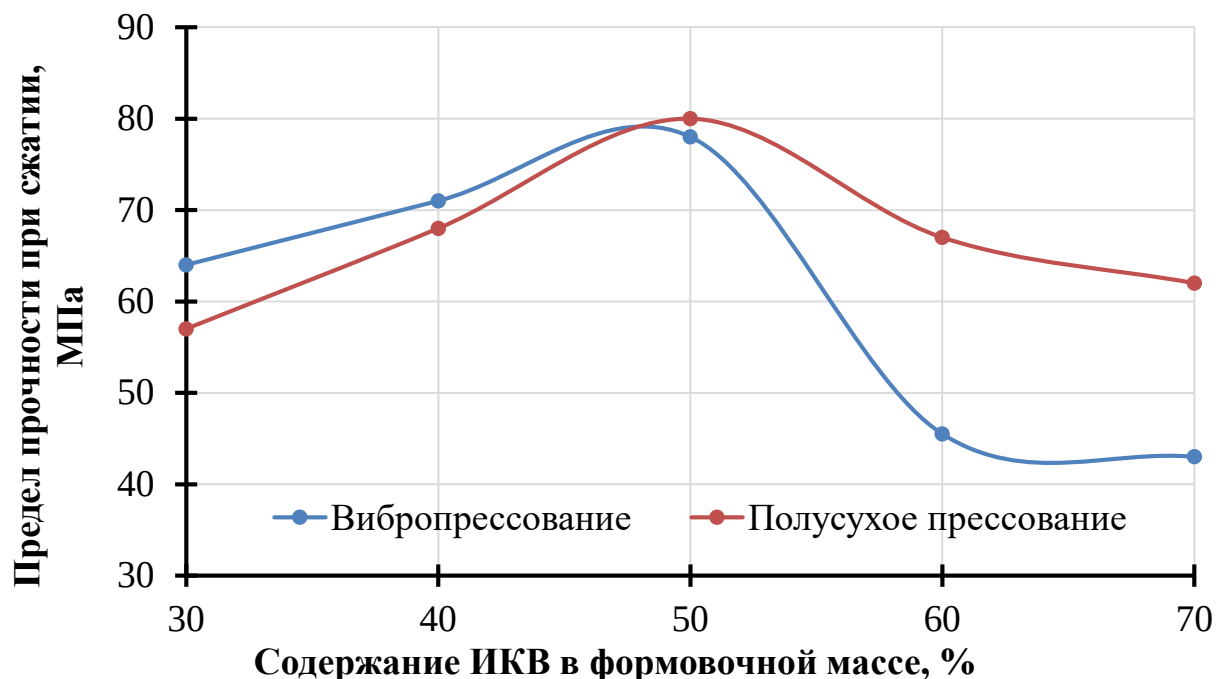


Рисунок 4.7 – Зависимость предела прочности при сжатии от содержания ИКВ [196, 200]

На основе анализа полученных результатов можно сделать вывод о том, что количество вяжущего компонента для полусухого прессования массы существенно влияет как на технологический процесс формования, так и на физико-механические свойства материала после обжига (таблица 4.3). Исследования показывают, что при увеличении содержания суспензии от 30 % до 50 % наблюдается улучшение характеристик образцов, таких как прочность, плотность, пористость, водопоглощение и огневая усадка. Однако дальнейшее повышение концентрации вяжущего до 70 % приводит к обратному эффекту – снижению этих параметров. Таким образом, оптимальным соотношением для полусухого прессования является 50 % вяжущего компонента (ИКВ) и 50 % заполнителя. При таком составе шихты достигаются мак-

симальные значения прочности и плотности, а также минимальные показатели водопоглощения, пористости и огневой усадки.

Таблица 4.3 Сводные свойства составов огнеупорных масс

№ состава*	Вибропрессование					Полусухое прессование				
	Усадка, %	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Предел прочности при сжатии,	Усадка, %	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Предел прочности при сжатии,
1	0,20	20,2	2,38	9,3	43	0,21	17,8	2,48	7,1	62
2	0,36	20,0	2,40	8,5	45,5	0,35	16,5	2,50	7,3	67
3	0,35	14,4	2,49	5,9	78	0,35	12	2,56	4,7	80
4	0,35	23,2	2,37	9,9	71	0,12	16	2,50	6,5	68
5	0,13	25,0	2,26	11,2	64	0,05	22	2,40	9,4	57

* Нумерация составов согласно таблице 4.2

Для способа вибропрессования результаты исследования также демонстрируют зависимость свойств материала от содержания вяжущего. При росте содержания вяжущего вещества с 30 % до 50 % прочность образцов повышается с 63,2 МПа до 78 МПа. Тем не менее, дальнейшее увеличение доли вяжущего более 50 % приводит к падению прочности до 45,7 МПа. Рост содержания вяжущего компонента способствует увеличению огневой усадки. При этом интенсивность этого явления различна: при переходе от 30 % к 40 % содержанию вяжущего огневая усадка возрастает примерно на 0,22 %, а при дальнейшем увеличении концентрации – лишь на 0,04 %.

Таким образом, по результатам проведенных исследований физико-механических свойств экспериментальных составов, подвергнутых термообработке при 1300 °С, было установлено, что как для вибро-, так и для полусухого прессования эффективным является состав, включающий 50 % ИКВ на основе тройной системы SiO₂-Al₂O₃-SiC и 50 % полифракционного заполнителя из высокоглиноземистого

шамота. В этом случае экспериментальные образцы характеризуются минимальной открытой пористостью ($P_{отк}=14,4$ и 12% для вибро- и полусухого прессования, соответственно) и водопоглощением ($W=5,9$ и $4,7\%$ для вибро- и полусухого прессования, соответственно), а также максимальной кажущейся плотностью ($\rho_{каж}=2,49$ и $2,56\text{ г/см}^3$ для вибро- и полусухого прессования, соответственно) и высокой прочностью при сжатии ($\sigma_{сж}=78$ и 80 МПа для вибро- и полусухого прессования, соответственно). Следовательно, разработанный состав огнеупорных материалов на основе ИКВ является эффективным для использования при производстве футеровки высокотемпературных агрегатов для стекольной и металлургической промышленности.

4.3 Исследование устойчивости огнеупоров на основе ИКВ к агрессивным средам

4.3.1 Разработка установки для оценки смачиваемости поверхности огнеупорных материалов при температурах расплава

Одной из задач работы являлась оценка стойкости высокоглиноземистых шамотных огнеупоров к воздействию силикатных расплавов. Для этого в рамках данной работы разработана специальная установка для исследования высокотемпературной смачиваемости поверхности, основанной на методе «лежащей капли» [203, 204]. Этот метод был выбран благодаря своей относительной технологичности и эффективности: он позволяет определять смачиваемость поверхности огнеупорных материалов тестовыми силикатными расплавами при высоких температурах в условиях контролируемых газовых сред. Статический метод является достаточно быстрым и удобным способом оценки смачиваемости, поскольку предполагает наблюдение за каплей, находящейся в неподвижном состоянии. Это максимально приближает экспериментальные условия к реальным процессам формирования расплава из твёрдой шихты. Такой подход исключает

возможные погрешности, вызванные динамическими факторами, такими как колебания или движение капли при контакте с поверхностью.

Однако для более глубокой оценки характера взаимодействия расплава с огнеупором применяют динамический метод. Несмотря на то, что динамический метод более трудоёмкий и времязатратный, он позволяет получить дополнительную информацию о кинетике взаимодействия расплава с огнеупорным материалом.

В процессе реализации поставленной задачи создана уникальная лабораторная установка, общий вид которой представлен на рисунке 4.8.

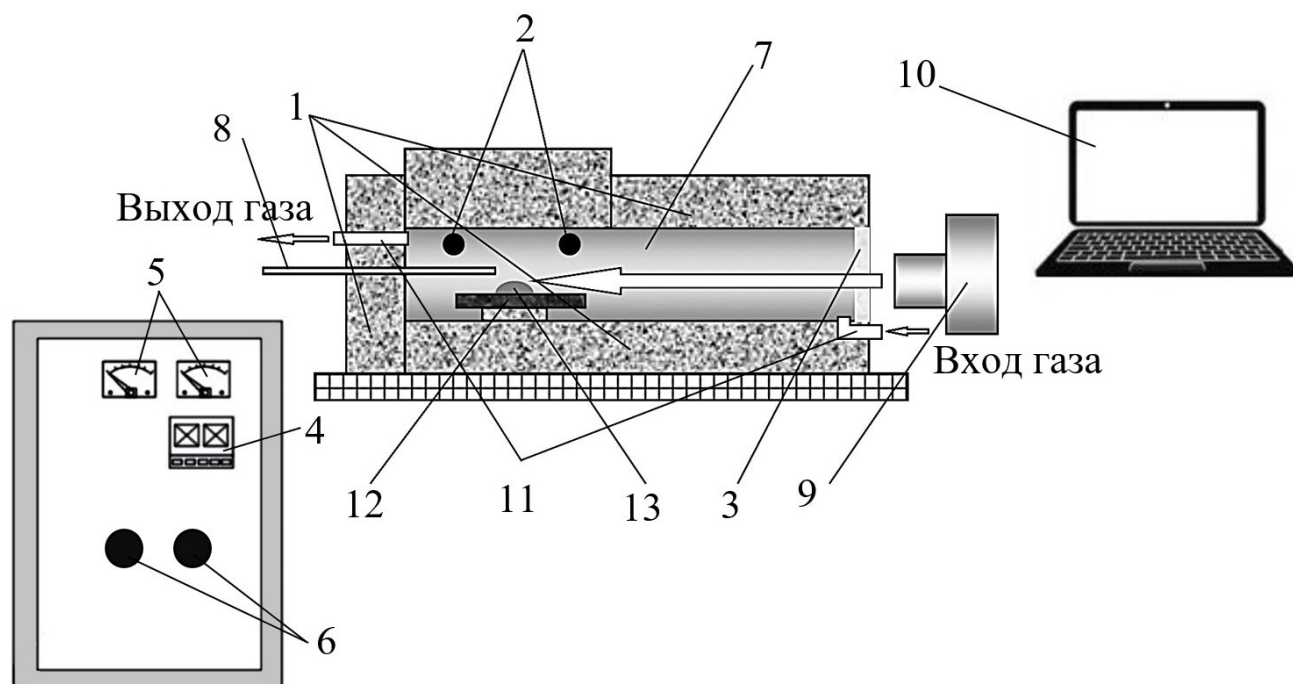


Рисунок 4.8 – Принципиальная схема устройства для измерения угла контакта:

- 1 – огнеупорная футеровка печи; 2 – электрические нагревательные элементы;
- 3 – смотровое окно из кварцевого стекла; 4 – ПИД регулятор ОВЕН;
- 5 – амперметры Э30; 6 – ручки регулирования силы тока; 7 – рабочая камера печи; 8 – платиновый термодачик; 9 – фотокамера; 10 – компьютер;
- 11 – трубки ввода и вывода газа; 12 – испытуемый огнеупорный материал;
- 13 – капля расплава [204]

Данная конструкция включает несколько важнейших компонентов, обеспе-

чивающих точность и эффективность исследований. Основным элементом является высокотемпературная печь, способная достигать температурного режима до 1600 °С и выше, что позволяет моделировать экстремальные условия для экспериментов. Помимо этого, конструкция учитывает такие критически важные параметры, как габариты исследуемых образцов и природу окружающей их атмосферы, которая может быть точно настроена под конкретные экспериментальные требования. Для детального анализа процессов смачивания используется оптическая система, оснащенная камерами высокого разрешения и скоростной съемки. Это оборудование позволяет фиксировать изменения контура капли или зоны контакта между расплавом и поверхностью огнеупорного материала.

Печь конструктивно выполнена в виде горизонтального прямоугольного стального корпуса, внутри которого выложена футеровка из современных керамических и шамотных изделий низкой плотности. Материал футеровки различается по химическому составу и плотности для эффективного сохранения тепловой энергии внутри камеры печи. Размеры камерного пространства печи составляют 150×360×70 мм. В боковой стенке предусмотрено смотровое окно из кварцевого стекла, которое позволяет наблюдать за процессом изменения расплава капли. Подвод газа для создания необходимой атмосферы осуществляется через трубки, встроенные в корпус печи.

В качестве материала электрических нагревательных элементов, расположенных сверху образцов для достижения однородного распределения температуры внутри камеры печи, используется дисилицид молибдена (MoSi_2). Выбор нагревателей из MoSi_2 обусловлен максимальной температурой нагрева до 1800 °С в воздушной среде, а в атмосфере аргона, азота и углекислого газа – до температуры 1650 °С. Контроль температуры нагрева камеры печи осуществляется при помощи платинового термодатчика, который помещается рядом с образцом.

В качестве прибора управления и контроля используется микропроцессорный пропорционально-интегрально-дифференцирующий (ПИД) регулятор ОВЕН. Данный ПИД регулятор позволяет задавать программы нагрева с несколькими шагами нагрева и обеспечивает автоматические режимы выдержки температуры на

полках. Контроль тока в цепи нагревательных элементов осуществляется амперметрами Э30 с классом точности 1,5 и номинальной областью частот 50 Гц.

Для фиксации контуров образования и динамики капли на поверхности огнеупорного материала в режиме реального времени в качестве дополнительного оборудования используется цифровая фотокамера с разрешением 1920×1080 пикселей, с возможностью сохранения материала в файлы изображения. Информация, полученная с цифровой камеры, обрабатывается с помощью компьютера, а контактный угол измеряется с использованием программного обеспечения Image J.

Экспериментальная лабораторная установка разработана для анализа угла контакта и взаимодействия между небольшим образцом расплава (стекла и шлака) и огнеупорным материалом размером, не превышающим $50 \times 50 \times 10$ мм. Капля расплава должна быть небольшой, чтобы находиться на поверхности огнеупорного материала, не касаясь его краев, с типичной массой до 2 г.

Краевой углом измерялся экспериментально с использованием метода «лежащей капли» в состоянии термодинамического равновесия между силами, действующими на границе раздела трех фаз: твердой, жидкой и газообразной (рисунок 4.9).

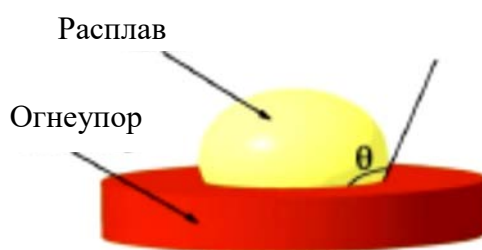


Рисунок 4.9 – Равновесие поверхностных сил на границе трех фаз

Этапы подготовки и проведения измерений включают следующие шаги. Огнеупорный кирпич нарезается на пластины размером $50 \times 50 \times 10$ мм. С поверхности полученных пластин удаляются остаточные загрязнения сжатым воздухом, соответствующим первому классу загрязненности по ГОСТ 17433, а затем пластины промываются спиртом. Корродиент (стекло или шлак) предварительно разрезается

в виде квадрата весом 2 г, которые также очищаются спиртом и готовятся к дальнейшему использованию. Подготовленный огнеупорный материал устанавливается на платформу для образцов, после чего корродиент (стекло или шлак) аккуратно размещается по центру на огнеупорном материале, обеспечивая его устойчивость. Для очистки печи используется аргон высокой чистоты с чистотой 99,999 %, который пропускается через систему.

Нагрев печи с образцами, проводится в соответствии с заданной скоростью подъема температуры. Температура повышается со скоростью 10 °С/мин до температуры начала плавления корродиента, являющегося источником тестовой жидкости. Так, например, для боросиликатного стекла начало плавления составляет 800 °С, для шлака – 1200 °С. После достижения этой отметки с помощью цифровой камеры фиксируется форма капли на испытуемых огнеупорных материалах, с дальнейшей фиксацией ее изменения при повышении температуры с шагом 50 °С до достижения температуры ликвидуса расплава. Полученные экспериментальные данные передаются на компьютер, где изображение капли векторизуется с использованием программного обеспечения для обработки изображений и анализа данных, что позволяет извлекать контур капли. Затем угол смачивания огнеупорного материала и расплава измеряется путем подгонки и расчета данных контура, с погрешностью в пределах $\pm 2^\circ$ (рисунок 4.10).

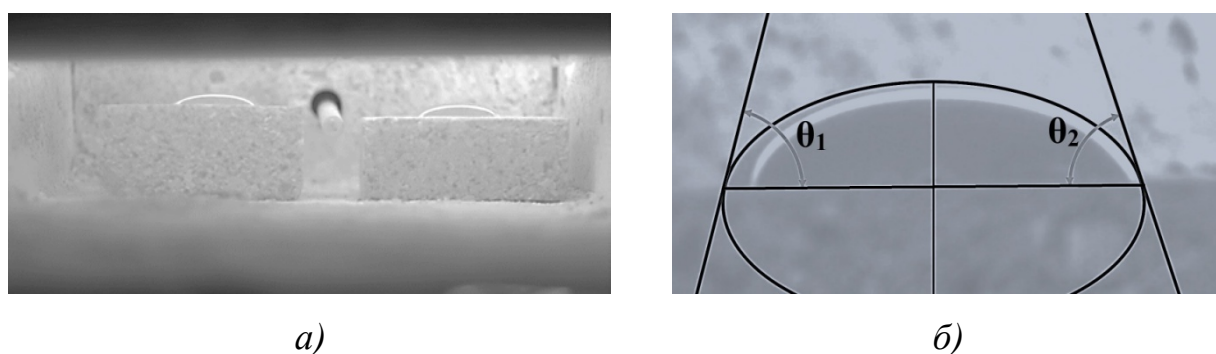


Рисунок 4.10 – Иллюстрация изображения съемки смачиваемости (а) и измерения угла контакта (б)

На данную установку подана заявка на патент по полезной модели № 2025114650 от 29.05.2025 г.

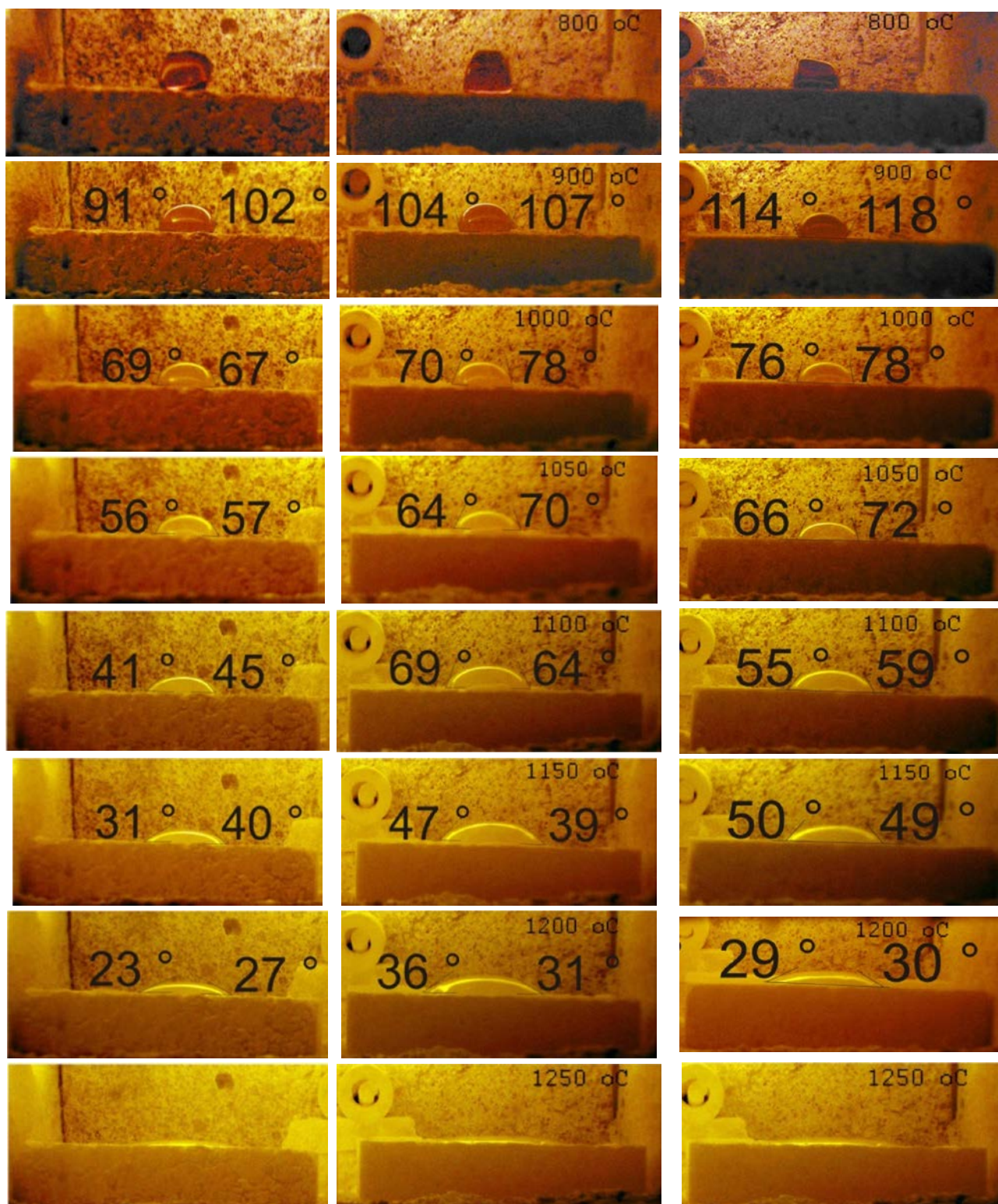
4.3.2 Зависимость смачиваемости поверхности огнеупора от его состава и способа формования

В качестве исходной гипотезы было рассмотрено предположение о том, что изменение состава и плотности (обусловленной способом формования) огнеупора будет влиять на смачиваемость его поверхности, которая, в свою очередь, предопределил характер коррозионного воздействия расплава [201, 202]. Если расплав будет хорошо растекаться по поверхности материала, то и его проникновение в межзерновое пространство будет более интенсивным, следствием чего и станет разрушение матрицы огнеупора. Если смачиваемость поверхности расплавом будет менее интенсивной, то это будет свидетельствовать и о более высокой стойкости материала и к коррозии. Поэтому при изучении образцов огнеупоров различного вида, помимо визуальной оценки поведения стекла или шлака на поверхности огнеупора в процессе нагрева в разработанной установке, была предпринята попытка провести не только качественную оценку (по фотографиям), но оценить краевой угол смачивания (как некий количественный показатель). В перспективе это можно было бы использовать как некую экспресс-методику оценки тех или иных составов с точки зрения коррозионной устойчивости, не пренебрегая, тем не менее, традиционными гостированными методиками.

Анализ краевого угла смачивания играет важную роль в оценке коррозионной устойчивости огнеупорных материалов. Данный параметр непосредственно позволяет оценить процесс проникновения расплава в поры огнеупора – увеличение угла приводит к более интенсивной и глубокой инфильтрации жидкой фазы в капиллярную структуру материала. Критическим значением является угол в 90° – при его достижении процесс пропитки полностью прекращается. В частности, чистые металлы, демонстрирующие угол смачивания свыше 90° с огнеупорными поверхностями, не проявляют способности к проникновению в материал.

Для оценки смачиваемости поверхности образцов от температуры проведена серия экспериментов [201], результаты которых представлены на рисунках 4.11, 4.12. В рамках экспериментальных исследований анализировалось поверхностное

взаимодействие боросиликатного стекла (ЗАО «Борисовское стекло») и металлургического шлака (ОАО «Оскольский электрометаллургический комбинат») с огнеупорными материалами. Детальная характеристика химического состава указанных материалов представлена в главе 2 таблица 2.3.



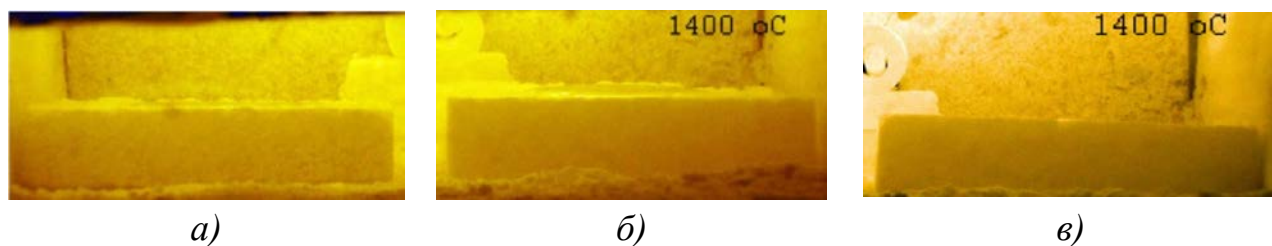


Рисунок 4.11 – Характер смачивания расплавом стекла

образцов огнеупоров различного состава (контрольный, разработанный)

и способа формования (разработанный):

а – огнеупор марки МКС-72 (контрольный образец);

б – вибропрессованием; *в* – полусухим прессованием

Для проведения сравнительного анализа в исследовании в качестве контрольного образца применялся стандартный промышленный огнеупор МКС–72 со следующим составом и свойствами: содержание Al_2O_3 до 72 %, Fe_2O_3 не более 1,5 %, SiO_2 в пределах 15–20 %, открытая пористость 24 %, максимальная линейная усадка при 1600 °С – 3 %, а также минимальная прочность на сжатие 30 МПа. Использование данного материала в качестве контрольного образца обосновано его широким промышленным применением в металлургии и стекольной промышленности, а также сходством химического состава с разрабатываемым муллит-карборундовым огнеупорным материалом, что позволит провести объективную сравнительную оценку качества и эффективности технологии получения разрабатываемых муллит-карборундовых огнеупоров.

Анализ изменения краевого угла смачивания расплавом боросиликатного стекла (рисунок 4.11) на поверхности огнеупоров, полученных вибро- и полусухим прессованием и заводского огнеупора марки МКС-72, который рассматривался как контрольный образец, показал, что для заводского образца (рисунок 4.11 *а*), наблюдается уменьшение угла смачивания, что свидетельствует о более активном смачивании поверхности. Пористая и неоднородная структура заводского огнеупора способствует капиллярному проникновению расплава через межзерновые границы и трещины. Это подтверждает зависимость смачивания от текстуры поверхности:

чем выше её шероховатость и открытая пористость, тем интенсивнее взаимодействие с жидкой фазой.

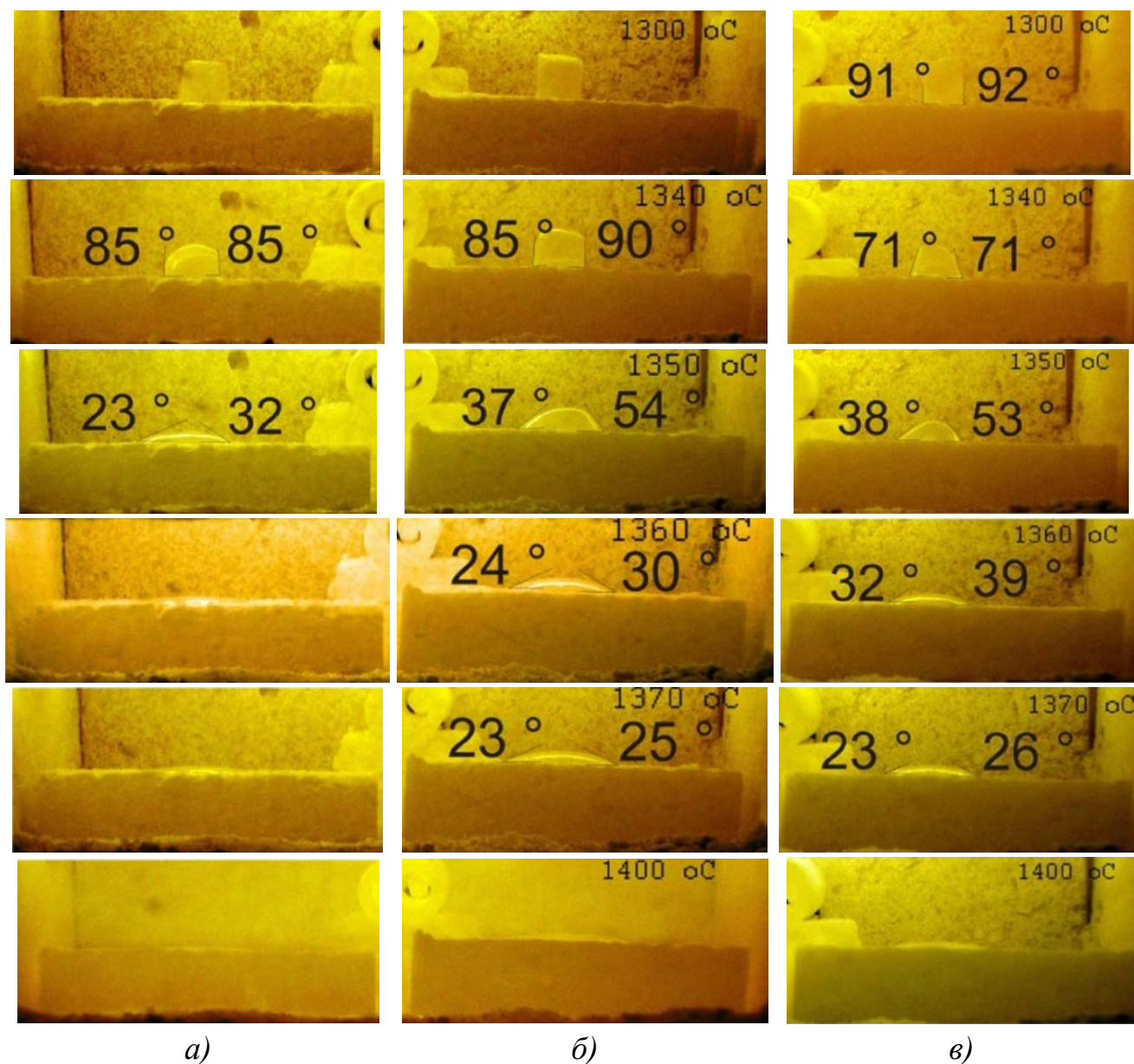


Рисунок 4.12 – Характер смачивания расплавом шлака

образцов огнеупоров различного состава (контрольный, разработанный)

и способа формования (разработанный):

а – огнеупор марки МКС-72; *б* – вибропрессованием;

в – полусухим прессованием

В случае образцов, изготовленных вибро- и полусухим прессованием (рисунок 4.11 б, в), капля стекла при температуре 800 °C формирует полусферическую

форму с углом смачивания, превышающим 90° , что указывает на слабое взаимодействие между расплавом и поверхностью огнеупоров. По мере увеличения температуры смачиваемость изменяется и ведет себя по-разному, что свидетельствует о разной плотности и пористости поверхности образцов полученных вибро- и полусухим прессованием.

В случае использования расплава шлака (рисунок 4.12) видно, что, когда температура повышается до 1300°C , расплавленный шлак постепенно начинает плавиться, а угол контакта между шлаком и огнеупорами составляет 90° , что находится в не смачивающем состоянии. При повышении температуры шлак постепенно расплывается по поверхности огнеупоров, а угол контакта между двумя фазами уменьшается. Повышение температуры способствует массопереносу и диффузии молекул и ионов в жидком шлаке на поверхности огнеупоров, что изменяет смачивание между двумя фазами. Однако при увеличении температуры, смачиваемость поверхности у образцов полученных вибро- и полусухим прессованием ниже по сравнению с огнеупором марки МКС-72.

Анализ зависимостей краевого угла смачивания от температуры при использовании расплавов стекла и шлака (рисунки 4.13, 4.14), позволил выявить следующее. Сильнее всего расплавом стекла (рисунок 4.13) смачиваются образцы заводского состава, а образцы экспериментального – показали примерно одинаковые значения.

Экспериментальные образцы в диапазоне температур, соответствующих началу расплавления шлака (рисунок 4.14), демонстрируют более интенсивное смачивание по сравнению с заводским образцом. Однако, начиная с температуры 1350°C , смачиваемость экспериментальных образцов снижается относительно заводского аналога. Это явление объясняется различиями в структурных характеристиках материалов. Огнеупоры, полученные методами вибропрессования и полусухого прессования, обладают меньшей открытой пористостью и повышенной плотностью, что ограничивает проникновение расплава вглубь материала. Огне-

упор марки МКС-72 характеризуется высокой пористостью (24 %), что способствует более активному капиллярному проникновению расплава и, как следствие, увеличению смачиваемости.

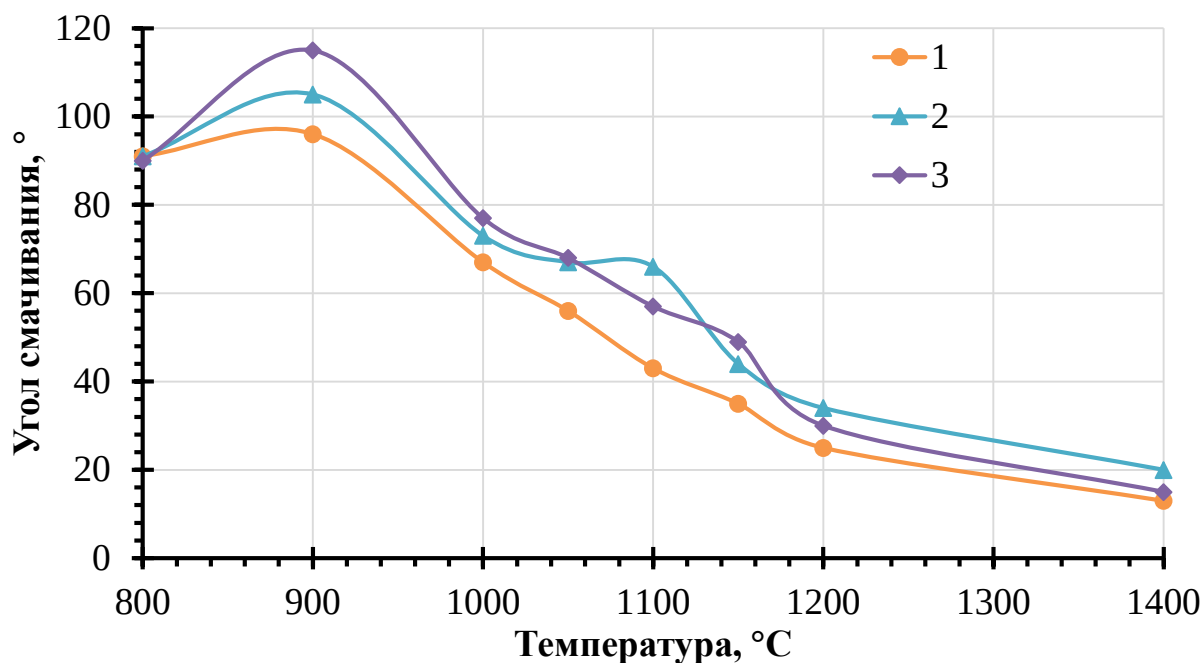


Рисунок 4.13 – Зависимость краевого угла смачивания расплавом стекла образцов огнеупоров различного состава (контрольный, разработанный) и способа формования (разработанный) от температуры обжига:

1 – огнеупор марки МКС-72; 2 – вибропрессованием;

3 – полусухим прессованием [201]

На следующем этапе исследований, проведена оценка угла смачивания образцов после обжига (рисунки 4.15–4.18).

При воздействии расплавленным стеклом образец марки МКС-72 (рисунок 4.15 а) демонстрирует равномерное растекание стекла с минимальным краевым углом, что свидетельствует о высокой степени смачивания. Вибропрессованный образец (рисунок 4.15 б) имеет более выраженный краевой угол, указывающий на ограниченное проникновение расплава стекла в огнеупор, что связано с его плотной и менее пористой структурой. Образец, полученный полусухим прессованием (рисунок 4.15 в), занимает промежуточное положение: смачиваемость выше, чем у

вибропрессованного, но ниже, чем у заводского огнеупора МКС-72, что объясняется его умеренной пористостью и структурой поверхности.

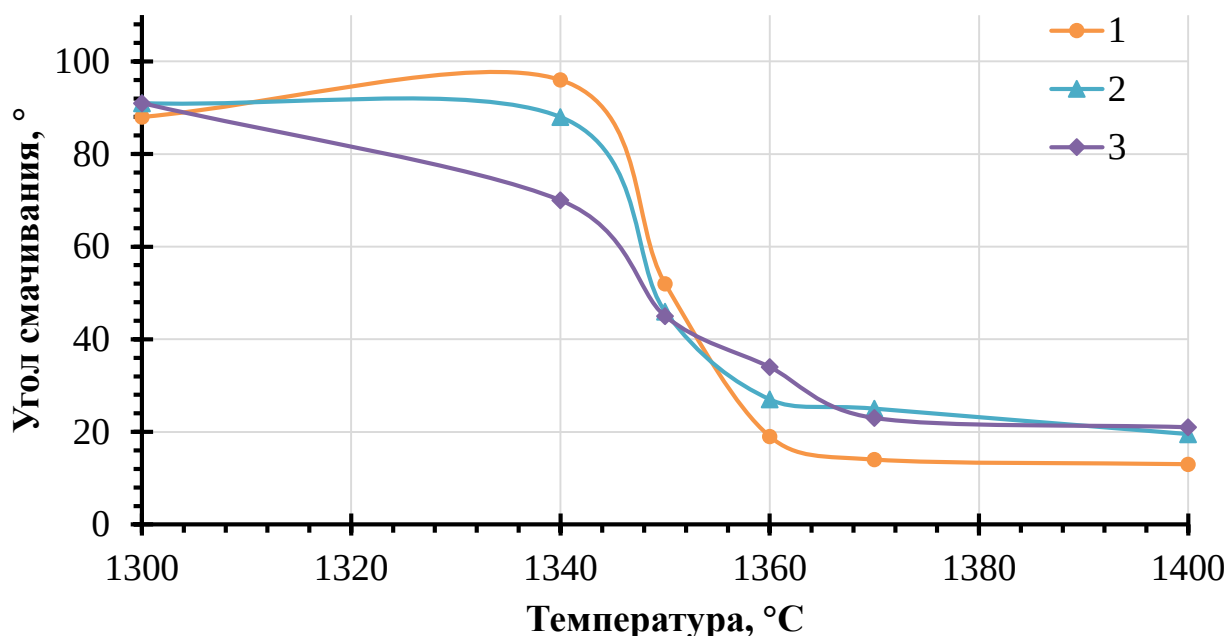


Рисунок 4.14 – Зависимость краевого угла смачивания расплавом шлака образцов огнеупоров различного состава (контрольный, разработанный) и способа формования (разработанный) от температуры обжига:

1 – огнеупор марки МКС-72; 2 – вибропрессованием;

3 – полусухим прессованием [201]

После испытаний на смачиваемость расплавленным шлаком образец огнеупора марки МКС-72 (рисунок 4.16 а) демонстрирует равномерное растекание шлака по поверхности с минимальным краевым углом, что указывает на высокую степень смачивания. Кроме того, наблюдается проникновение шлака вглубь огнеупора, что свидетельствует о его пористой структуре. Вибропрессованный образец (рисунок 4.16 б) имеет больший краевой угол, что говорит о меньшем проникновении расплава шлака в материал, что связано с его более плотной и менее пористой структурой.

Образец, изготовленный способом полусухого прессования (рисунок 4.16 в), демонстрирует наибольший краевой угол среди всех образцов, что указывает на ещё более ограниченное смачивание. При этом у экспериментальных образцов

(вибропрессованного и полусухого прессования) не было обнаружено проникновения расплава вглубь материала, что подчеркивает их более высокую устойчивость к воздействию шлака по сравнению с огнеупором МКС-72.

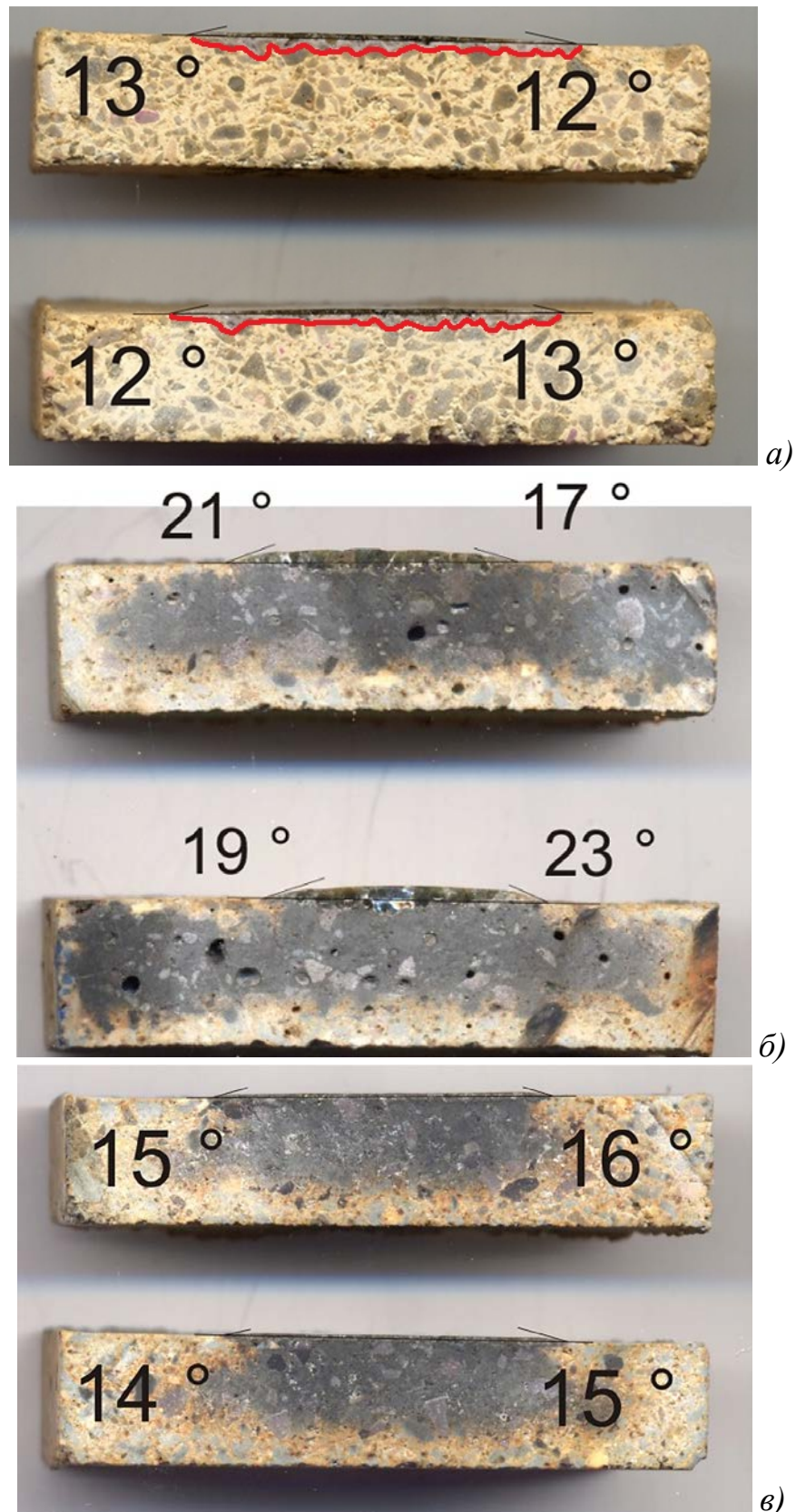


Рисунок 4.15 – Общий вид после испытания расплавом стекла образцов

огнеупоров различного состава (контрольный, разработанный)
и способа формования (разработанный): *а* – огнеупор марки МКС-72;
б – вибропрессованием; *в* – полусухим прессованием

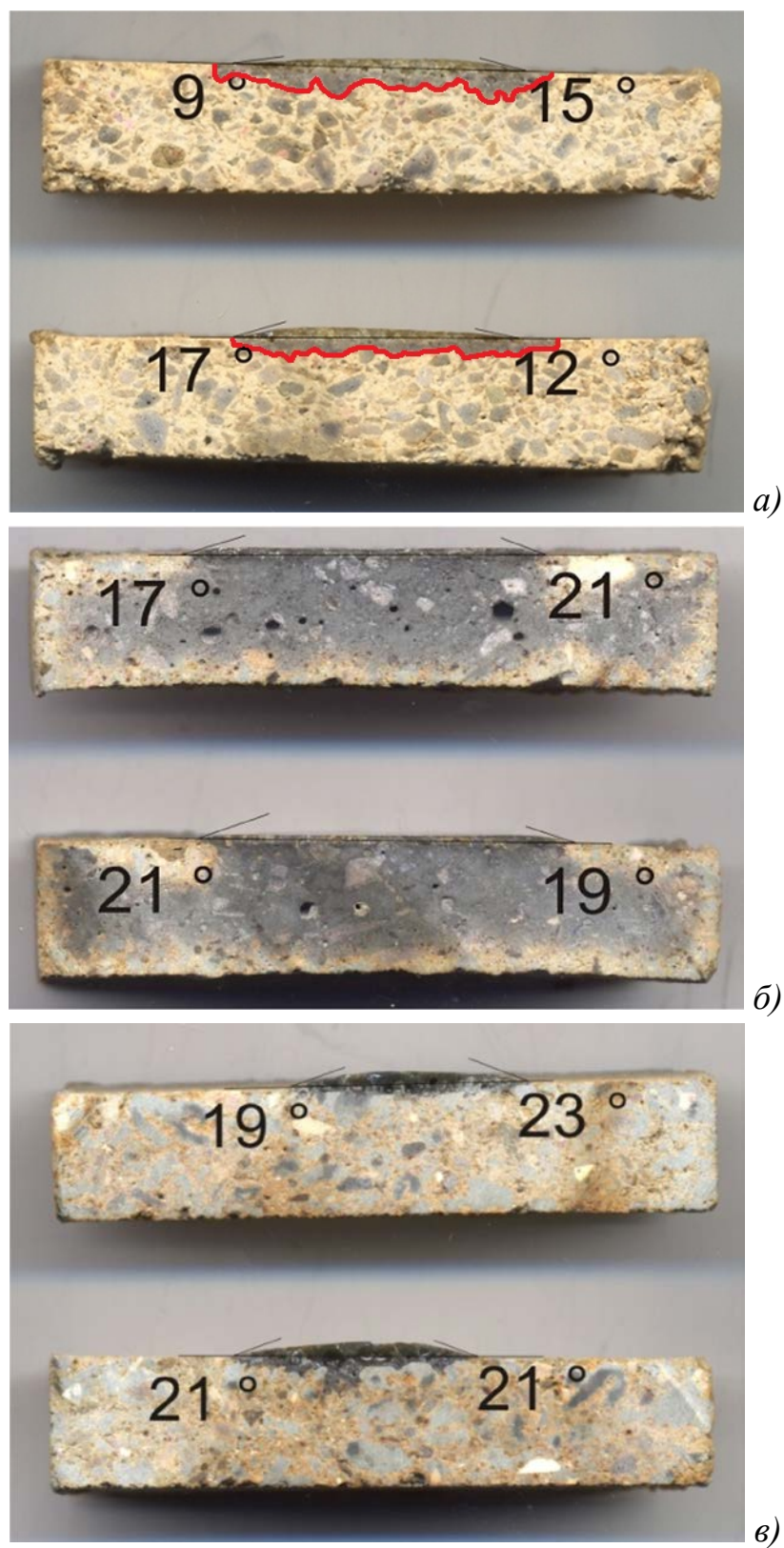


Рисунок 4.16 – Общий вид после испытания расплавом шлака

образцов огнеупоров различного состава (контрольный, разработанный) и способа формования (разработанный): *а* – огнеупор марки МКС-72; *б* – вибропрессованием; *в* – полусухим прессованием

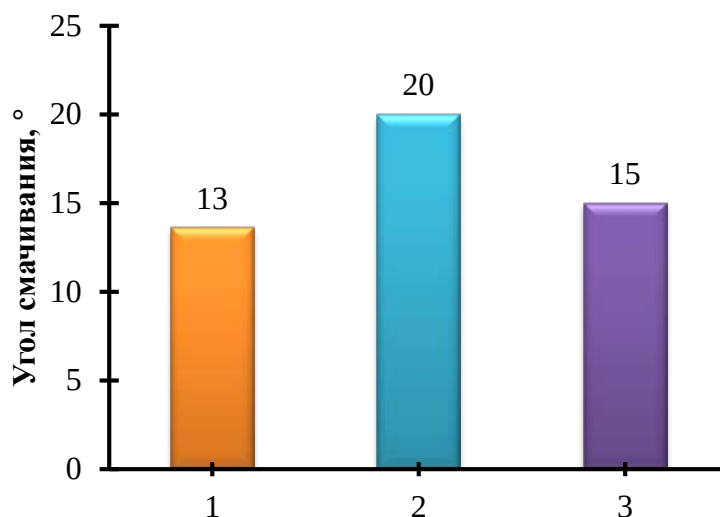


Рисунок 4.17 – Зависимость угла смачивания расплавом стекла образцов огнеупоров различного состава (контрольный, разработанный) и способа формования (разработанный):

1 – заводской МКС-72; 2 – вибропрессование; 3 – полусухое прессование [201]

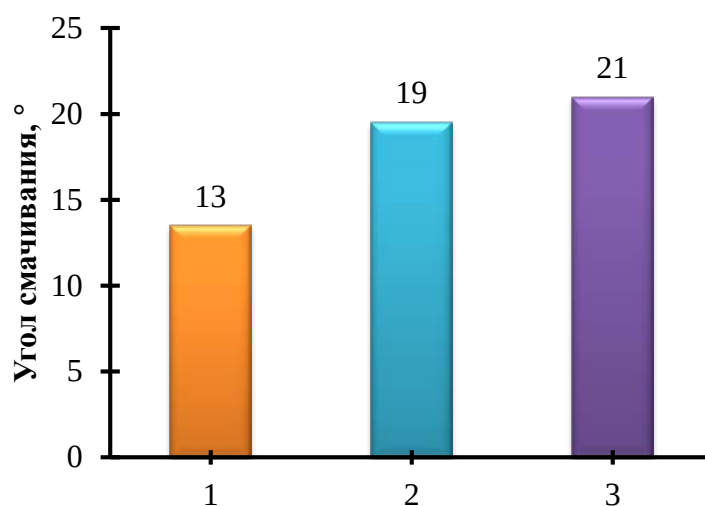


Рисунок 4.18 – Зависимость угла смачивания расплавом шлака образцов огнеупоров различного состава (контрольный, разработанный) и способа формования (разработанный):

1 – заводской МКС-72; 2 – вибропрессование; 3 – полусухое прессование [201]

Исходя из анализа диаграмм видно, что наименьшей смачиваемостью расплавом стекла характеризуется образец, полученный вибропрессованием (рисунок 4.17). При испытаниях с расплавом шлака наименьшее смачивание выявлено у образца, изготовленного полусухим прессованием (рисунок 4.18). Таким образом, результаты испытаний демонстрируют, что образцы огнеупоров на основе ИКВ и заполнителя из высокоглиноземистого шамота, изготовленные методами вибро- и полусухого прессования, характеризуются пониженной смачиваемостью расплавами стекла и шлака в сравнении с образцом заводского огнеупора.

Следует отметить, что полученные значения углов смачивания отличаются незначительно – в пределах погрешности измерений ($\pm 2^\circ$), что может снижать информативность сравнительного анализа. Однако данные показатели остаются важными характеристиками смачиваемости поверхности и позволяют судить о закономерностях в поведении материалов при взаимодействии с расплавами. Полученные закономерности подтверждают преимущество методов формования в получении огнеупорных материалов с повышенной стойкостью к агрессивным средам, что обусловлено оптимизацией микроструктуры (минимизацией открытой пористости, равномерным распределением частиц и формированием защитных слоёв).

Поэтому основным методом для глубокой оценки взаимодействия расплава с огнеупорным материалом в рамках данного исследования являлся тигельный метод, позволяющий наиболее полно отразить условия эксплуатации в промышленных агрегатах.

4.3.3 Оценка коррозионной стойкости огнеупоров тигельным методом

Коррозионная стойкость футеровок остается ключевым критерием, определяющим их надежность и долговечность в агрессивных условиях эксплуатации [197]. Эта характеристика отражает способность огнеупорных материалов сохранять структурную целостность и функциональные свойства при длительном контакте с корродиентами металлургической и стекольной промышленности. Особую

опасность для огнеупоров представляет комбинированное воздействие проникающего расплава шлака или стекла в поры через капилляры и циклические перепады температур, ускоряющие деградацию структуры материала.

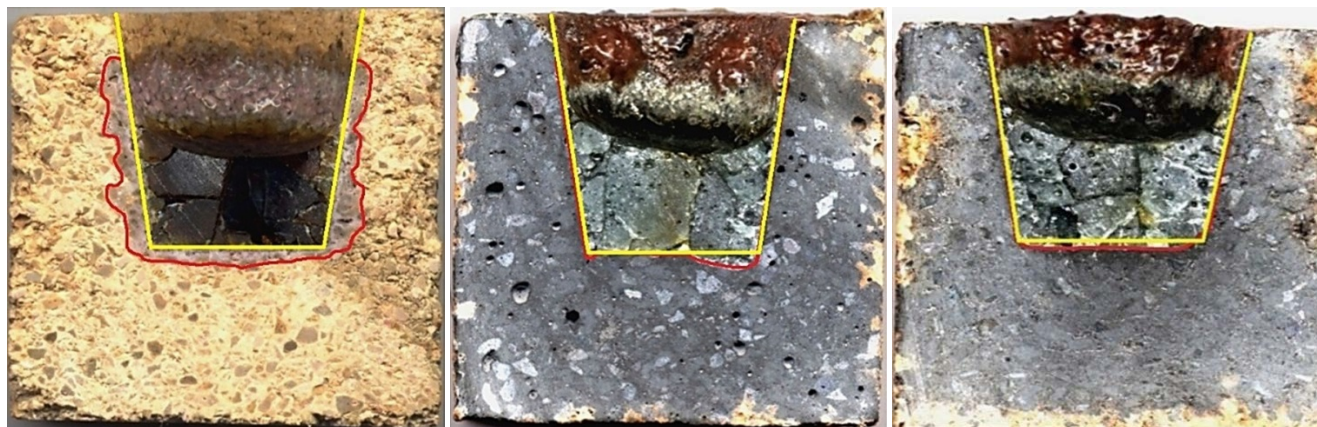
Для моделирования экстремальных условий эксплуатации и оценки устойчивости огнеупорных материалов использовался тигельный метод, подробно описанный в главе 2.4. В рамках исследования коррозионной устойчивости были изготовлены образцы в форме тиглей методом полусухого прессования и виброформования, с формированием отверстия диаметром 20–25 мм и глубиной 35 мм. Изготовленные тигли заполняли боросиликатным стеклом и шлаком (ОАО ОЭМК), после чего помещали в электрическую печь, где их нагревали до температуры 1400 °С и выдерживали при этой температуре в течение 2 часов. Данный метод позволяет воспроизвести реальные условия эксплуатации огнеупоров, что даёт возможность количественно оценить степень коррозионного повреждения материала [200, 201].

После термообработки для анализа проникновения расплава шлака или стекла в огнеупорный материал проводили исследования макроструктуры образцов. Образцы разрезали вдоль оси симметрии, фотографировали и на полученных снимках измеряли площадь пропитки. Чем больше значение площади пропитки, тем интенсивнее происходит проникновение расплавов в структуру огнеупорного материала, что свидетельствует о снижении его коррозионной устойчивости. Полученные данные позволяют сделать выводы о степени деградации материала и его пригодности для использования в условиях высоких температур и агрессивных сред.

Результаты оценки пропитки образцов расплавами коричневого стекла и шлака, выполненной на основании анализа микроструктуры (рисунки 4.19, 4.20) и установления степени пропитки (таблица 4.4), показали следующее.

Анализ макроструктуры испытанных образцов свидетельствует о том, что материал тиглей на основе ИКВ практически не подвержен разъеданию и пропитке расплавами коричневого стекла и шлака по сравнению с заводскими образцами.

Наблюдаемые в образцах остатки расплава стекла и глубина пропитки иллюстрируют преобладающую агрессивность коричневого стекла. Максимальная глубина пропитки отмечена в заводском образце с использованием стекла, а минимальная – в экспериментальных образцах на основе ИКВ муллит-карборундового состава.



а)

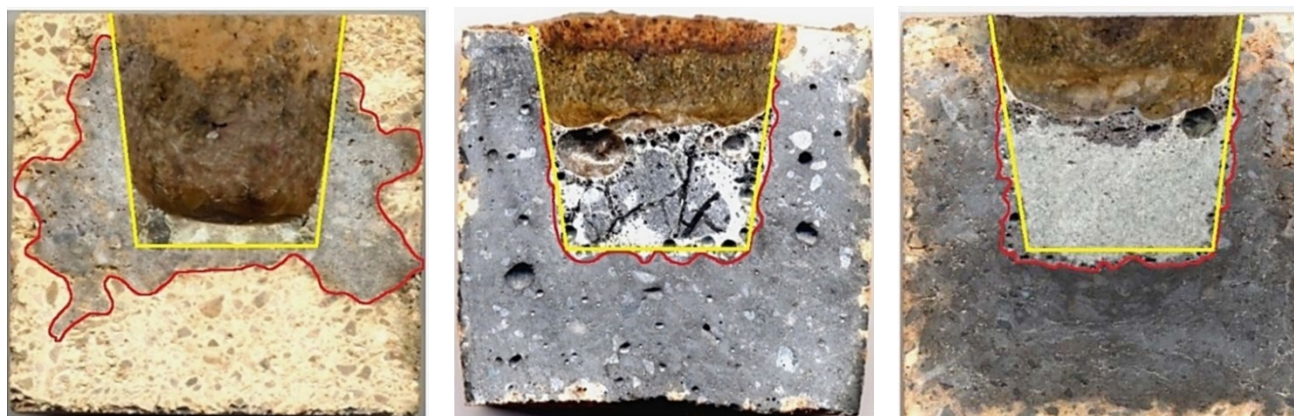
б)

в)

Рисунок 4.19 – Характер пропитки расплавом стекла образцов огнеупоров различного состава (контрольный, разработанный) и способа формования (разработанный):

а – заводской МКС-72; б – вибропрессование;

в – полусухое прессование [200, 201]



а)

б)

в)

Рисунок 4.20 – Характер пропитки расплавом шлака образцов огнеупоров различного состава (контрольный, разработанный) и способа формования (разработанный): а – заводской МКС-72;

б – вибропрессование; в – полусухое прессование [200, 201]

Материал тиглей на основе ИКВ практически не подвержен разъеданию и пропитке расплавом шлака по сравнению с заводскими образцами. Минимальные значения площади пропитки зафиксированы в экспериментальных образцах на основе ИКВ муллит-карборундового состава, а максимальное значение – в заводском образце.

Таблица 4.4 – Сравнения пропитки образцов расплавами [200, 201]

Вид расплава	Заводской образец	Способ формования разработанных образцов	
		вибропрессование	полусухое прессование
	Степень пропитки образцов расплавом, %		
Боросиликатное стекло	6,5	0,4	0,9
Шлак	23,5	1,5	1,2

Эффективность разработанных огнеупорных материалов подтверждается снижением пропитки по сравнению с заводскими (таблица 4.4). Степень пропитки боросиликатным стеклом образцов разработанного состава, полученных методом вибропрессования, сократилась с 6,5 % (для контрольного заводского состава) до 0,4 %, а полученных полусухим прессованием – до 0,9 %. В случае пропитки расплавом шлака результаты еще более значимы: для вибропрессованных образцов данный показатель уменьшился до 1,5 %, для образцов, полученных полусухим прессованием – до 1,2 %, при значениях у контрольного образца – 23,5 %.

Таким образом, коррозионный размыв стенок и дна отверстий в экспериментальных образцах, независимо от состава корродиента, незначителен и составляет менее 2 %, что подтверждает высокую устойчивость разработанного огнеупора. Это связано с тем, что при термической обработке на поверхности экспериментальных образцов происходит синтез тонкой пленки муллита, которая способствует предотвращению дальнейшего окисления карбида кремния, и, тем самым, существенно снижает открытую пористость образцов.

4.4 Особенности технологии огнеупорных материалов на основе ИКВ муллит-карборундового состава

На основании проведенных лабораторных исследований и с учетом полученных экспериментальных результатов по определению оптимальных технологических параметров разработана технология производства огнеупорных изделий с использованием вибро- и полусухого прессования на основе высокоглиноземистого шамота и ИКВ муллит-карборундового состава.

На рисунок 4.21 представлена принципиальная технологическая схема производства огнеупоров на вяжущем ИКВ муллит-карборундового состава.

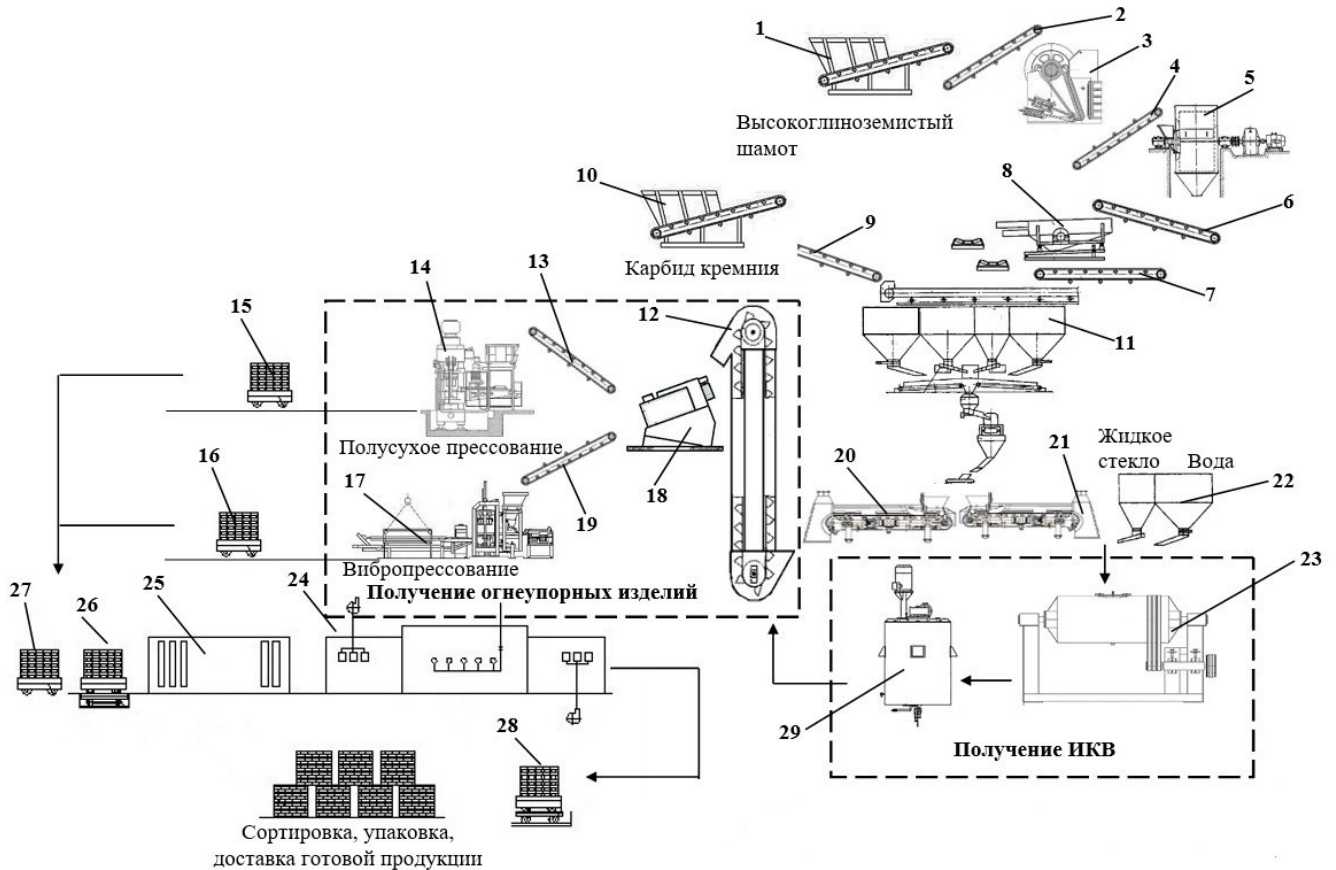


Рисунок 4.21 – Принципиальная технологическая схема производства огнеупорных изделий на ИКВ муллит-карборундового состава:

- 1, 10 – ящичный подаватель (питатель); 2, 4, 6, 7, 9, 13, 19 – транспортерная лента;
 3 – щековая дробилка; 5 – шаровая мельница непрерывного действия;
 8 – вибрационное сита (грохот); 11, 22 – бункеры технологические;
 12 – элеватор; 14 – пресс для полусухого прессования (гидравлический пресс);

- 15, 16, 26, 27, 28 – вагонетка для перевозки изделий;
17 – пресс для вибропрессования; 20, 21 – ленточный дозатор;
23 – шаровая мельница мокрого помола периодического действия;
24 – туннельная печь; 25, 33 – туннельное сушило; 29 – резервуар механического перемешивания (стабилизатор)

На первом этапе производится подготовка сырьевых материалов. Крупный бой высокоглиноземистого шамота дробится на щековой дробилке до кусков размером в среднем 20–30 мм, после поступает по ленточному транспортёру в шаровую мельницу непрерывного действия с периферийной разгрузкой.

После доизмельчения проводится классификация на вибрационных ситах, где материал разделяется на следующие фракции: <0,25 мм, 0,25–1,25 мм, 1,25–2,5 мм, а более 2,5 мм отправляется на повторное дробление. Высокоглиноземистый шамот по фракциям поступает в расходные бункеры для приготовления масс. В соответствующий расходный бункер поступает отсортированный карбид кремния с фракцией менее 1,25 мм.

Часть высокоглиноземистого шамота фракцией 0,25–1,25 мм и карбид кремния с фракцией менее 1,25 мм в соотношении 70:30 % дозируется для приготовления ИКВ, описанного в главе 3.

Для приготовления смеси все компоненты (ИКВ и наполнитель) с помощью весовых дозаторов подаются в высокоинтенсивный смеситель SIMT. В смеситель загружается полифракционный высокоглиноземистый шамот, после чего проводится сухое перемешивание в течение 1 минуты. Затем добавляется ИКВ, и процесс смешивания с полифракционным наполнителем продолжается в течение 3 минут.

Смешение компонентов массы производится в следующем соотношении:

- полифракционный высокоглиноземистый шамот – 50 % (включая крупные 2,5–1,25 мм – 20 %, средние 1,25–0,25 – 20 % и мелкие <0,25 мм – 60 % фракции);
- суспензия – 50 %.

Смесь тщательно перемешивается для равномерного распределения компонентов шихты и влажности массы около 7 %.

Готовую массу направляют на формование, целью которого является получение продукции заданными геометрическими параметрами и структурой. Формовочный процесс осуществляется методами вибропрессованием или полусухим прессованием. Оба способа позволяют получить заготовки с высокой плотностью и минимальным количеством микротрещин.

Масса для вибропрессования изделий подается через весовой дозатор в формы, закрепленные на вибрационной платформе, после чего смесь уплотняется под давлением 0,1 МПа. Метод обеспечивает равномерное распределение заполнителя и суспензии внутри изделия и улучшает контакт между частицами. При использовании метода вибропрессования можно изготавливать изделия сложной конфигурации, что обеспечивает равномерное распределение материала даже в узких полостях и труднодоступных участках формы.

Массу для полусухого прессования изделий транспортером подается в приемный бункер пресса, где после дозирования по весу масса поступает в пресс-форму и подвергается высокому давлению до 50 МПа без дополнительного использования влаги. Полусухое прессование больше подходит для изготовления изделий стандартной формы, таких как плитка, кирпичи или простые технические детали.

После формования готовые изделия извлекаются из форм и отправляются в сушильную камеру для удаления избыточной влаги. Процесс сушки проводится при температуре 100–150 °С в течение нескольких часов.

Высушенные изделия подвергаются обжигу в специальных печах при температуре 1300 °С в окислительной среде в течение часа. После обжига изделия проходят контроль качества и отправляются на склад готовой продукции.

4.5 Выводы

1. При формировании структуры огнеупорных материалов важную роль играет зерновой состав заполнителя. В этой связи при разработке композитов на основе ИКВ муллит-карборундового состава был подобран оптимальный трехфракционный зерновой состав заполнителя, в качестве которого использовали

высокоглиноземистый шамот с аналогичным содержанием Al_2O_3 , как и для получения вяжущего. Оптимальный зерновой состав характеризовался следующим содержанием фракций: $<0,25$ мм – 60 %, 1,25–0,25 мм – 20 % и 2,5–1,25 мм – 20 %. В зависимости от способа формования коэффициенты упаковки ($K_{\text{уп}}$) и уплотнения ($K_{\text{упл}}$) составили: при вибропрессовании (давление 0,1 МПа) $K_{\text{уп}}=0,54$, $K_{\text{упл}}=1,35$; при полусухом прессовании (давление 50 МПа) $K_{\text{уп}}=0,55$; $K_{\text{упл}}=1,23$.

2. Разработаны составы огнеупорных масс для вибро- и полусухого прессования на основе ИКВ и заполнителя из высокоглиноземистого шамота в соотношении 50:50 % при влажности 10 и 8 % соответственно, при давлении прессования 0,1 МПа и удельном давлении прессования 50 МПа с температурой обжига 1300 °С, позволяющие получать изделия с низкими показателями открытой пористости – 12 и 14,4 %, незначительной усадкой – 0,35 % соответственно, прочностью при сжатии 78 и 80 МПа.

3. Разработана установка для оценки смачиваемости поверхности огнеупорных материалов силикатными расплавами, позволяющая определять краевой угол смачивания с использованием метода «лежащей капли» с применением в качестве тестовой жидкости высокотемпературного расплава. Основное преимущество разработанной установки заключается в том, что исследуемая капля находится в статическом состоянии, что максимально приближает экспериментальные условия к реальным процессам формирования расплава из твердой шихты. Такой подход исключает возможные погрешности, вызванные динамическими факторами, такими как колебания или движение капли при её контакте с поверхностью, что обеспечивает более точные и надежные результаты измерений.

4. Оценку смачиваемости поверхности разработанных огнеупорных композитов проводили по значению угла смачивания на разработанной установке при температуре 1400 °С, с применением в качестве тестовых жидкостей расплавов боросиликатного стекла ЗАО «Борисовское стекло» и электрометаллургического шлака ОАО «Оскольский электрометаллургический комбинат». Анализ результа-

тов показал, что в случае использования для испытаний расплава стекла, минимальной смачиваемостью и, соответственно, максимальной стойкостью характеризуются экспериментальные образцы, полученные вибропрессованием, а максимальной смачиваемостью и минимальной стойкостью – образцы заводского состава. При использовании в качестве корродиента расплава шлака минимальной смачиваемостью характерен для экспериментальных образцов, полученных полусухим прессованием.

5. Показано, что введение ИКВ муллит-карборундового состава в огнеупорные материалы значительно повышает их сопротивляемость коррозии, вызванной воздействием расплавов шлака и стекла. Установлено, что расплав шлака является более агрессивным коррозионным агентом по сравнению с расплавом стекла. Испытание разработанных огнеупоров на устойчивость к расплаву стекла и шлакоустойчивость проводили тигельным методом при 1400 °С с выдержкой 2 часа. Результаты показали, что материал тиглей на основе ИКВ практически не подвержен разъеданию и пропитке расплавами боросиликатного стекла и шлака по сравнению с заводскими образцами. Для тиглей разработанных составов, полученных вибро- и полусухим прессованием, пропитка расплавом стекла составила 0,4 и 0,9 %, для заводского – 6,2 %; пропитка шлаковым расплавом составила 1,5 и 1,2 %, для заводского – 23,5 %, соответственно.

6. Предложена технология производства огнеупорных изделий на ИКВ муллит-карборундового состава, включающая стадии подготовки сырьевых материалов (дробление, классификацию и дозирование), получения ИКВ по технологии постадийного помола, приготовления огнеупорных масс методом вибропрессования и полусухого прессования в зависимости от сложности изделий, сушки при температуре 100–150 °С и обжига при 1300 °С в окислительной среде. Экспериментальные исследования подтвердили эффективность разработанной технологии, обеспечивающей получение изделий с высокой плотностью, минимальным количеством дефектов и высокими эксплуатационными характеристиками.

5 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Огнеупорные материалы играют ключевую роль в производственных процессах, где требуются экстремальные температуры и агрессивные среды, такие как металлургическая и стекольная промышленности. Их способность выдерживать термические, химические и механические нагрузки напрямую определяет надежность и эффективность высокотемпературных агрегатов. Однако, огнеупоры подвержены постепенному разрушению, особенно в критических зонах, где совокупность механических, термических и коррозионно-эрозионных нагрузок достигает максимума, что приводит к локализованному износу [206]. В этой зоне процессы коррозии, эрозии и термической усталости ускоряются, что значительно сокращает срок службы огнеупорных материалов. Одной из наиболее критических зон является область уровня стекла или шлака, где сочетание конвекционных потоков, тепловых градиентов и химической агрессивности среды создает условия для комбинированного коррозионно-эрозионного разрушения [207, 208, 214].

В связи с этим, разработка методов повышения стойкости огнеупоров в таких зонах является одной из ключевых задач. Одним из многообещающих направлений является применение детонационного нанесения защитных покрытий, которое позволяет наносить не только металлические, но и керамические материалы. Этот метод, основанный на использовании энергии контролируемого взрыва, позволяет формировать плотные покрытия с высокой адгезией к основе материала. Данный этап исследований посвящен изучению технологических особенностей детонационного напыления порошков определенного состава на огнеупорные материалы разработанного состава, для создания структурно-сопряженных, т.е. имеющих фазовое (минеральное) и структурное сродство, защитных покрытий имеющих высокую адгезию с подложкой – т.е. с огнеупором.

Покрывали наносили на огнеупорные изделия, сформированные методом полусухого прессования, что позволило получить образцы с оптимальной геометрией

(плиты и кирпичи) с минимальной кривизной поверхностей. Такой выбор обусловлен ключевыми технологическими преимуществами:

– во-первых, плоские и слабоизогнутые поверхности идеально подходят для детонационного напыления, обеспечивая равномерное распределение защитного покрытия и максимальный контакт с поверхностью огнеупора;

– во-вторых, исключаются сложности, связанные с внутренними полостями и элементов со сложной конфигурацией, характерные для вибропрессования.

Подобный подход не только гарантирует высокую адгезию покрытия, но и значительно повышает производительность процесса, что особенно важно для промышленного внедрения. Основная цель исследования заключается в оптимизации параметров процесса напыления покрытий, обеспечивающих максимальную защиту огнеупорных материалов в критических зонах, что напрямую связано с повышением надежности оборудования и снижением затрат на его обслуживание.

5.1 Обоснование параметров нанесения защитных покрытий на огнеупорные материалы

Детонационная технология нанесения покрытий, реализуемая с помощью многокамерного кумулятивно-детонационного устройства (МКДУ), представляет собой перспективное решение для создания высококачественных покрытий. Конструктивные особенности МКДУ позволяют эффективно использовать смеси с минимальным содержанием горючих веществ (кислорода с пропан-бутаном), при этом температура продуктов сгорания достигает 2000 °С, скорость истечения частиц – до 1600 м/с. Получаемые таким образом покрытия отличаются низким уровнем пористости (менее 1 %) и превосходными показателями адгезии и прочности. Помимо этого, использование МКДУ позволяет создавать многослойные покрытия толщиной до 1 мм, что особенно важно для промышленных применений. Однако, несмотря на значительное количество работ [136, 137, 186, 208], связанных с нанесением керамических покрытий на металлы, вопросы по нанесению керамических

частиц на поверхность огнеупорных материалов остаются открытыми. Огнеупорные материалы в отличие от металлов имеют пористую структуру и являются хрупкими, что предопределяет специфические особенности формирования покрытий, существенно отличающиеся от покрытий на металлических поверхностях.

Поэтому одной из ключевых задач на данном этапе исследования является оптимизация технологических параметров детонационно-газотермического напыления, которые обеспечивают формирование покрытий на поверхности высокоглиноземистых шамотных огнеупоров. Используя наработки коллег, отраженные в данной статье [208], а также теоретический анализ влияния технологических параметров работы МКДУ на состав и качество формируемых наноструктурированных керамических покрытиях из оксида алюминия на металлические подложки (Ст3кп и титановый сплав ОТ4св), были адаптированы режимы нанесения защитных покрытий из глинозема и смеси глинозема с периклазом для получения плотных покрытий на поверхности огнеупорных материалов. С учетом различия в физико-химических свойствах огнеупоров и металлов, а также требований к покрытиям для высокотемпературных применений, нанесение материала порошка на поверхность изделий из высокоглиноземистого шамота проводили по режиму, представленному в таблице 5.1. Особенность выбранного режима напыления заключается в оптимизированных параметрах скорости перемещения по образцу и шага смещения, которые не только повышают производительность процесса, но и обеспечивают равномерное распределение покрытия по поверхности огнеупора. Напыление порошков из глинозема и смеси глинозема и периклаза на огнеупор проводили в режиме горизонтальной развертки с шагом 5 мм и частотой детонации 20 Гц. Такой подход позволил достичь равномерного распределения материала по поверхности, минимизировать дефекты типа «просветов», а также обеспечить стабильность процесса.

Для повышения эксплуатационных характеристик высокоглиноземистых шамотных огнеупоров было принято решение использовать защитные покрытия на основе корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и алюмомагнезимальной шпинели (MgAl_2O_4). Выбор дан-

ных материалов обусловлен их физико-химическими свойствами, включая высокую огнеупорность (температура плавления превышает 2000 °С), высокую термостойкость и устойчивость к воздействию агрессивных сред, а также структурно-фазовым сродством с огнеупорным материалом.

Таблица 5.1 – Параметры процесса напыления керамических порошков [213]

Параметры	Порошок глинозем	Порошок глинозема и периклаза
Расход компонентов горючей смеси, (м ³ /ч):		
– воздух	1,41/0,85 ¹	
– кислород	3,13/3,68	
– пропан/бутан (40/60 %)	0,63/0,68	
– транспортирующий газ – воздух	0,9	
Скорость подача порошка (г/ч)	110	150
Дистанция напыления (мм)	50	
Длина ствола (мм)	500	
Внутренний диаметр сопла (мм)	16	
Скорость перемещения по образцу (мм/с)	33	
Количество проходов распыления	16	16

Высокоглиноземистые шамотные материалы, основными структурными компонентами которых являются муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), несмотря на свою широкую распространенность, имеют определенные ограничения по термической и химической стойкости при экстремальных рабочих условиях. Нанесение защитных покрытий из корунда и шпинели позволяет существенно расширить диапазон их применения за счет создания барьерного эффекта против высокотемпературной коррозии и эрозии.

¹ Цилиндрическая камера сгорания / Кольцевая камера сгорания

Особое значение для создания структурно-сопряженных покрытий имеет высокая степень совместимости наносимых покрытий с высокоглиноземистым шамотом. Близкие значения коэффициентов термического расширения между огнеупорным материалом и защитным покрытием обеспечивают надежное сцепление и минимизируют риск образования трещин при термоциклировании. Кроме того, наличие общих химических элементов в составе материалов способствует образованию прочной химической связи на границе раздела фаз, что значительно увеличивает адгезионную прочность покрытия.

В исследованиях для нанесения защитных покрытий использовали порошок глинозема, а также смесь порошков глинозема с периклазом в соотношении 71:29 в соответствии с работой [212]. Данное соотношение 71 масс.% Al_2O_3 и 29 масс.% MgO соответствует стехиометрическому составу шпинели MgAl_2O_4 ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), где на одну молекулу MgO приходится одна молекула Al_2O_3 . Смешивание порошков глинозема с периклазом производили в трехосевом смесителе С2.0 "ТУРБУЛА" при массовом соотношении шаров и смеси 1:2 и скорости 25 об/мин в течение 60 мин для обеспечения гомогенизации смеси.

Исследование дисперсности микропорошков проводили с помощью лазерного анализатора размеров частиц «Analysette 22 NanoТес», который обеспечивает высокую точность измерений в диапазоне от нано- до микрометрового масштаба. Анализ гранулометрического состава используемых порошков (рисунок 5.1) показал, что для чистого глинозема (размер частица порошка, соответствующего ТУ 6-09-426-75, представлен в главе 2 таблица 2.2.) установлено мультимодальное распределение частиц с характерными процентилями:

- $d_{10} = 2,28$ мкм (10 % частиц мельче данного размера);
- $d_{50} = 19,96$ мкм (медианный диаметр);
- $d_{90} = 46,36$ мкм (90 % частиц не превышают этот размер).

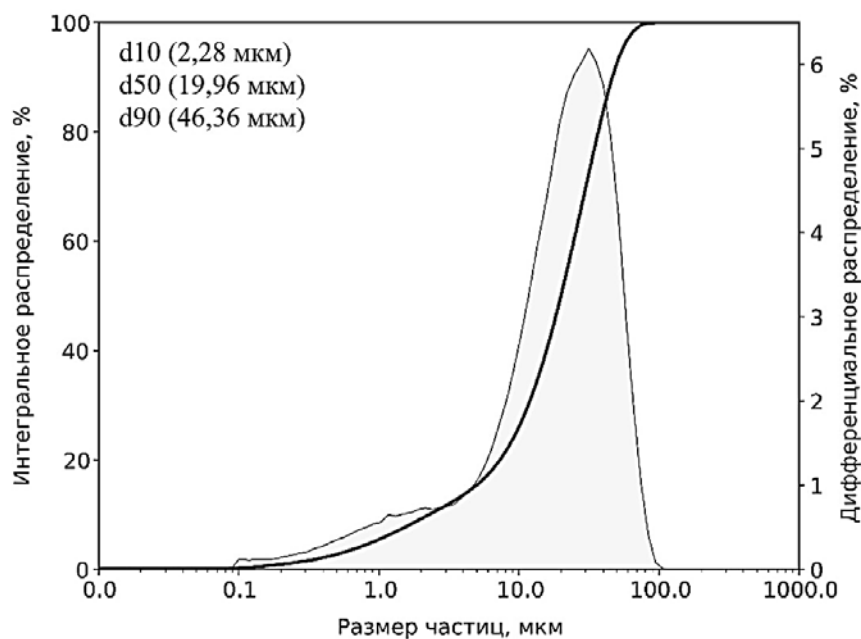
Добавление периклаза (характеристики в соответствии с ГОСТ 34445-2018 представлены в главе 2 таблица 2.2.) привело к смещению гранулометрической кривой в область крупных фракций:

- d_{10} увеличился до 3,77 мкм;

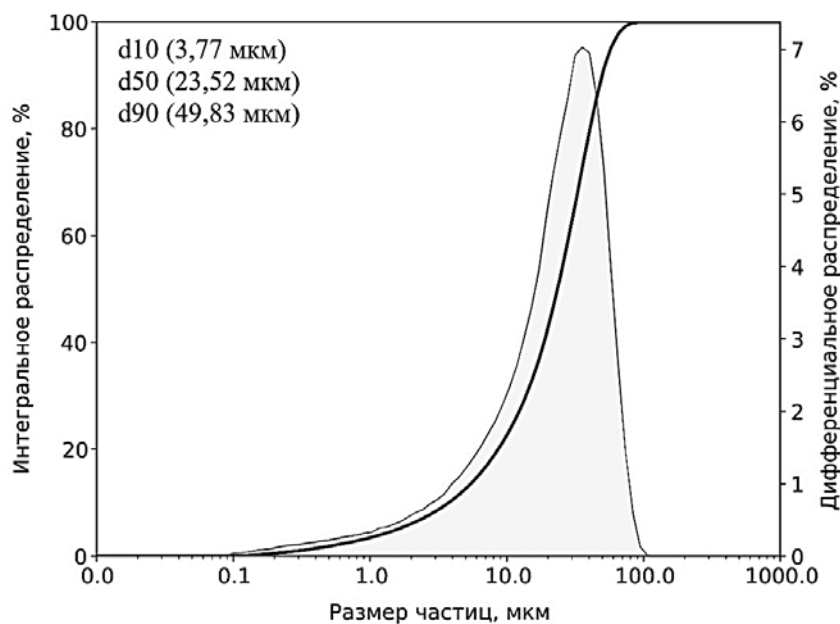
– d50 – до 23,52 мкм;

– d90 – до 49,83 мкм.

Это связано с агрегацией частиц MgO и Al_2O_3 в процессе смешивания, что подтверждается ростом показателя d50 на 18 % и расширением интервала между d10 и d90 с 44,08 мкм до 46,06 мкм.



а)

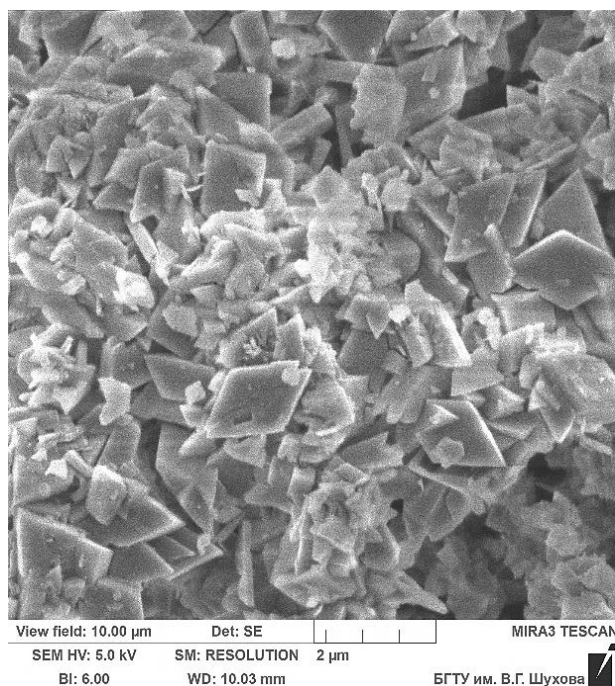


б)

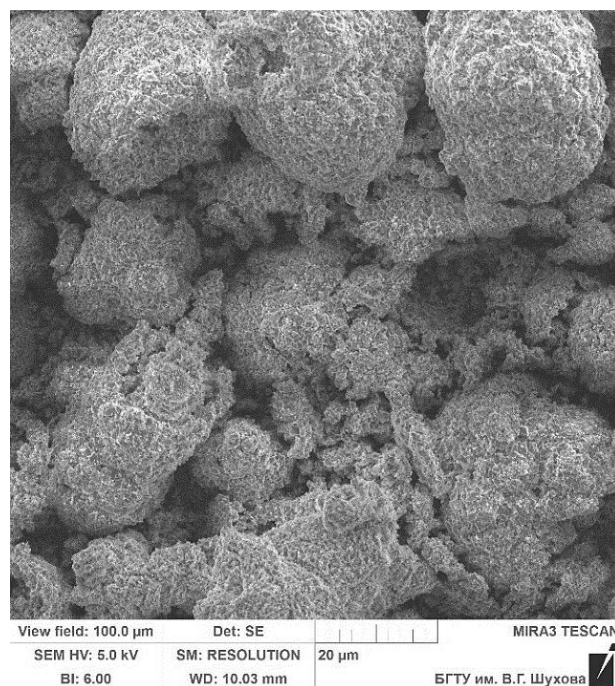
Рисунок 5.1 – Гранулометрический состав порошков:

а – глинозем; б – смесь глинозема и периклаза

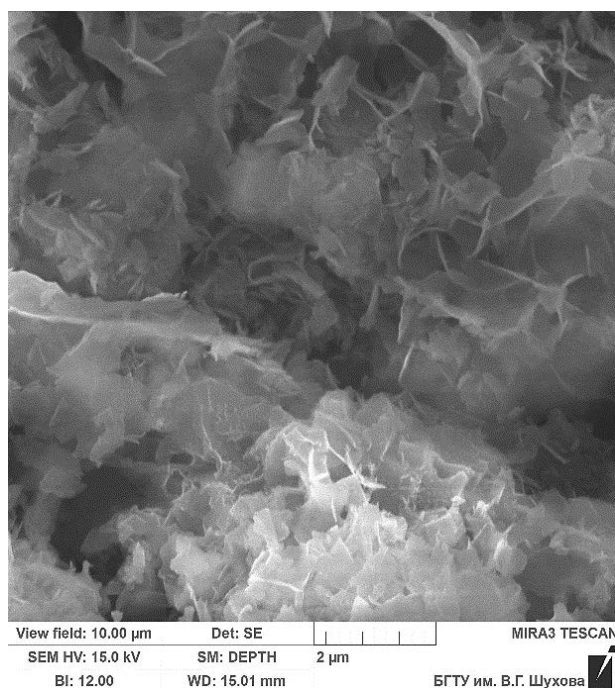
Сравнительный анализ морфологии поверхности чистого глинозема и смеси глинозема с периклазом, выполненный с помощью сканирующей электронной микроскопии (рисунок 5.2), выявил различия между исходным глиноземом и смесью после механической обработки.



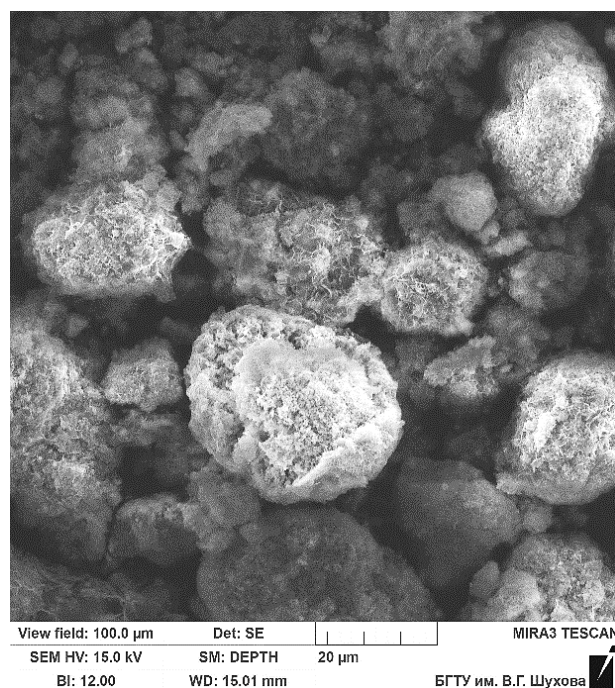
а)



б)



в)



г)

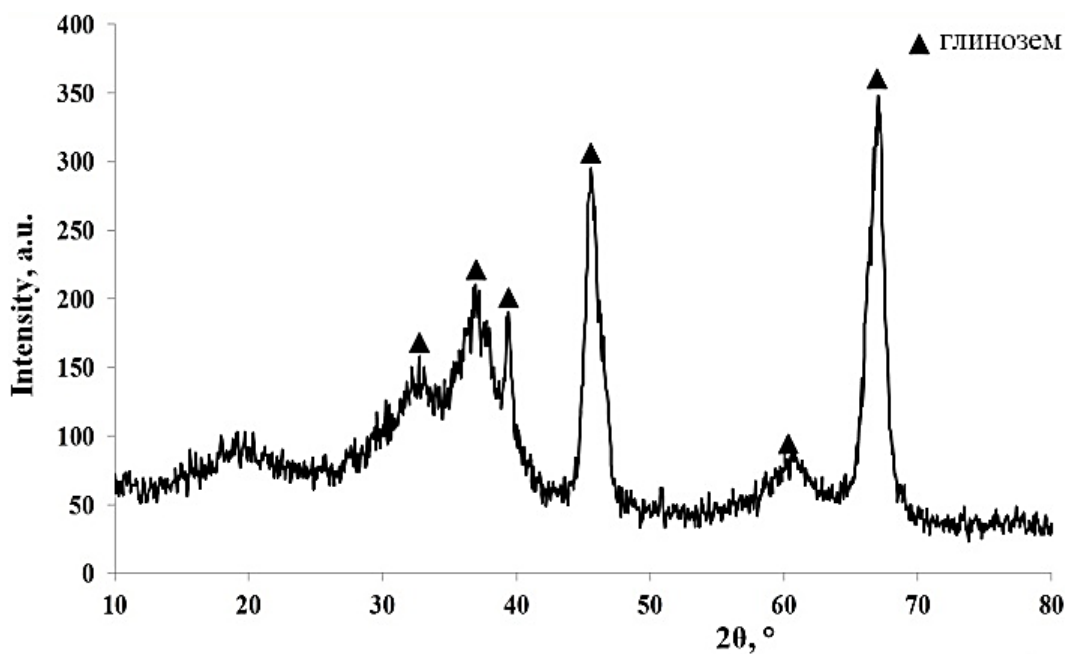
Рисунок 5.2 – Микроструктура и морфология поверхности порошков:

а, б – глинозем; в, г – смесь глинозема и периклаза [211]

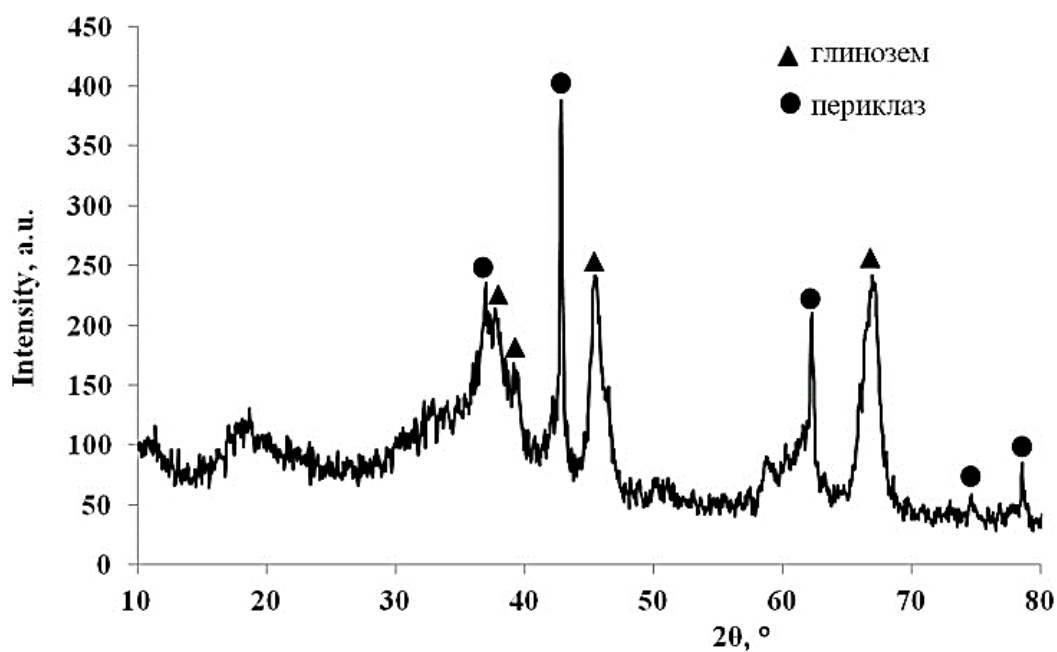
На микрофотографии глинозема (рисунок 5.2 *а, б*) наблюдается типичная структура, состоящая из сферических агломератов микронного размера, что характерно для порошков, полученных методами агломерации и спекания. Микроструктура смеси глинозема с периклазом, подготовленной в трехосевом смесителе (рисунок 5.2 *в, г*), демонстрирует более сложную агрегатную организацию. Это обусловлено частичным разрушением исходной морфологии частиц в результате их интенсивного взаимодействия между собой и с рабочими элементами смесителя, что способствует равномерной гомогенизации фаз и деформации частиц.

Микропорошки по структуре и фазовому составу аттестовали методом рентгеновской дифракции в области углов 2θ от 10° до 80° с шагом сканирования 0,05 на дифрактометре ARL X'TRA, ThermoTechno (Cu K α , $\lambda = 0,154059$ нм), дающего интегральную информацию о слое толщиной в несколько микрон. На дифрактограмме глинозема (рисунок 5.3 *а*) зафиксированы максимумы, соответствующие γ -Al₂O₃ (ICDD/JCPDS № 10-425). Дифрактограмма смеси глинозема с периклазом (рисунок 5.3 *б*) содержит дополнительные рефлексы, ассоциированные с MgO (ICDD/JCPDS № 45-946). Отсутствие новых фаз и сохранение индивидуальных дифракционных пиков компонентов свидетельствуют о механическом характере смешения без химического взаимодействия между фазами.

Таким образом, проведено теоретическое обоснование параметров нанесения защитных покрытий на огнеупорные материалы методом детонационного напыления, включающих технологические характеристики работы многокамерного кумулятивно-детонационного устройства, а также характеристику порошков, используемых для напыления. Минеральный и гранулометрический состав порошков, в сочетании с морфологией частиц и их поверхности, определяют состав, структуру и качество формируемых покрытий. Тогда как режимы нанесения покрытия (расход компонентов горючей смеси, скорость подача порошка, дистанция напыления, длина ствола, внутренний диаметр сопла, скорость перемещения по образцу, количество проходов распыления) определяют состав, толщину, структуру, физико-механические свойства покрытия и его адгезию к материалу подложки.



а)



б)

Рисунок 5.3 – Рентгеновские порошковые дифрактограммы:

a – глинозем; *б* – смесь глинозема и периклаза [211]

Определены оптимальные технологические режимы детонационного нанесения защитных керамических покрытий на поверхности высокоглиноземистых огнеупоров с использованием порошков глинозема и смеси глинозема с периклазом в соотношении 71:29: соотношение рабочей взрывчатой смеси газов – $O_2 / C_3H_8 =$

5,2; длина ствола / диаметр сопла 500/16 мм; частота импульсов 20 Гц; дистанция напыления 50 мм; количество проходов 16; скорость перемещения по напыляемой поверхности 33 мм/с.

5.2 Особенности структуры и фазового состава покрытий

Особенности формирования структуры и фазового состава покрытий играют ключевую роль в обеспечении их эксплуатационных свойств, таких как износостойкость, коррозионная стойкость, адгезия и микротвердость. Процесс нанесения покрытий сопровождается сложными физико-химическими явлениями, включая фазовые превращения, рекристаллизацию, диффузионные процессы и напряжения, которые могут существенно влиять на конечные характеристики покрытия. Понимание взаимосвязи между структурой покрытия и его свойствами является основой для создания высокоэффективных защитных и функциональных покрытий, которые могут успешно применяться в различных областях техники и технологии [205].

Фазовый состав покрытий исследовали методом рентгеновской дифракции в диапазоне углов 2θ от 10° до 80° с шагом 0,05 с использованием дифрактометра ARL X'TRA (Co K α , $\lambda = 0,178901$ нм). Данный метод позволяет получать информацию о структуре покрытия. Определение фаз проводили с использованием базы данных JCPDF.

По данным расшифровки дифрактограммы корундового покрытия (рисунок 5.4), основная часть пиков соответствует фазе α -Al₂O₃, однако присутствуют и пики, характерные для небольшого количества γ -Al₂O₃. Это свидетельствует о том, что в процессе детонационного напыления происходит полиморфное превращение метастабильной фазы γ -Al₂O₃ в стабильную фазу α -Al₂O₃, что связано с высокотемпературным воздействием и ударным уплотнением материала. Сохранение γ -Al₂O₃ в покрытии объясняется неполным плавлением частиц из-за экстремально высокой скорости охлаждения, характерной для детонационного метода, а также тем, что фаза γ -Al₂O₃ обладает более низкой энергией кристаллизации, что способствует её сохранению в условиях быстрой кристаллизации. Кроме того, локальные

перепады температуры и давления в зоне напыления могут приводить к неравномерному фазовому превращению, оставляя отдельные участки в метастабильном состоянии [206].

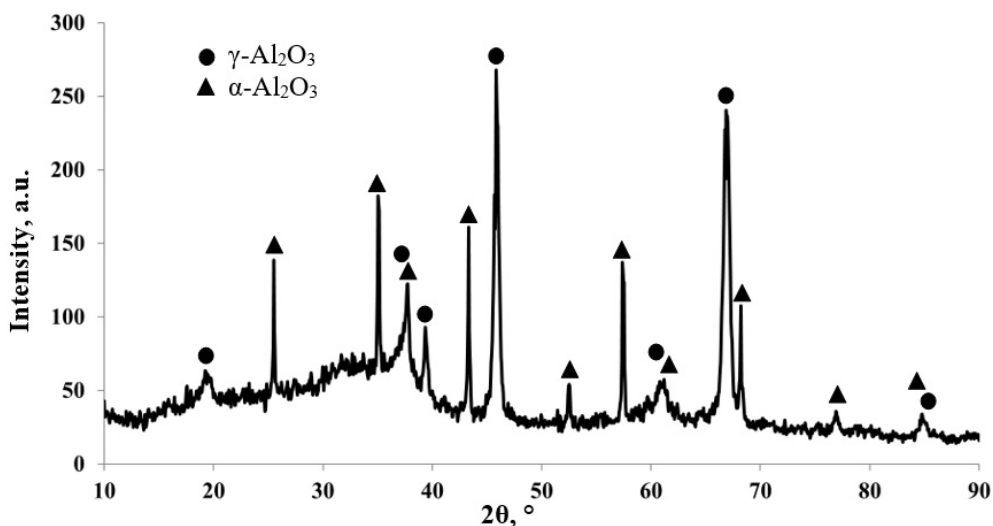


Рисунок 5.4 – Рентгеновская порошковая дифрактограмма корундового покрытия [211, 213]

Анализ дифрактограммы покрытия шпинели (рисунок 5.5) показал, что основными фазами, наблюдаемыми после процесса детонационного напыления, являются фазы MgAl_2O_4 и MgO . Признаков корундовой фазы выявлено не было, что подтверждает расходование Al_2O_3 на образование шпинельной фазы, а избыток MgO остается в виде свободной фазы периклаза. Этот свидетельствует о том, что покрытие шпинели из алюмината магния образуется в результате твердофазной диффузионной реакции между MgO и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в процессе детонационного нанесения [211].

При визуальном анализе поверхности образцов с помощью оптического микроскопа (рисунок 5.6), не выявлено ни отслоения, ни расслоения покрытий. Применение детонационного метода напыления на огнеупорный материал обеспечило высокую однородность распределения материала по поверхности. Покрытия, нанесенные как чистым глиноземом, так и смесью глинозема с периклазом, отличались гладкой текстурой с параметрами шероховатости $R_a=25,9$ мкм и $23,3$ мкм, соответственно. Помимо этого, все поры и кратеры между частицами оказались полностью

заполнены, что указывает на высокое качество полученных покрытий.

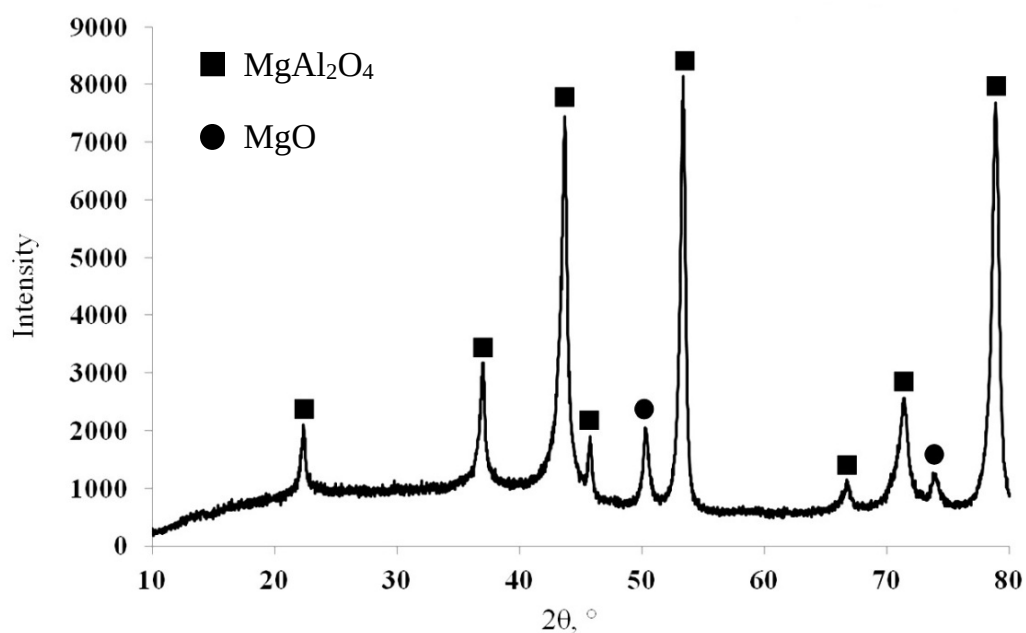
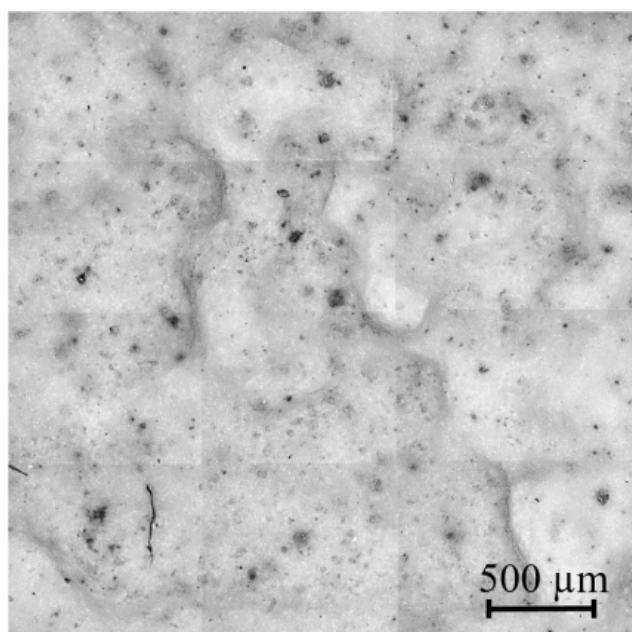
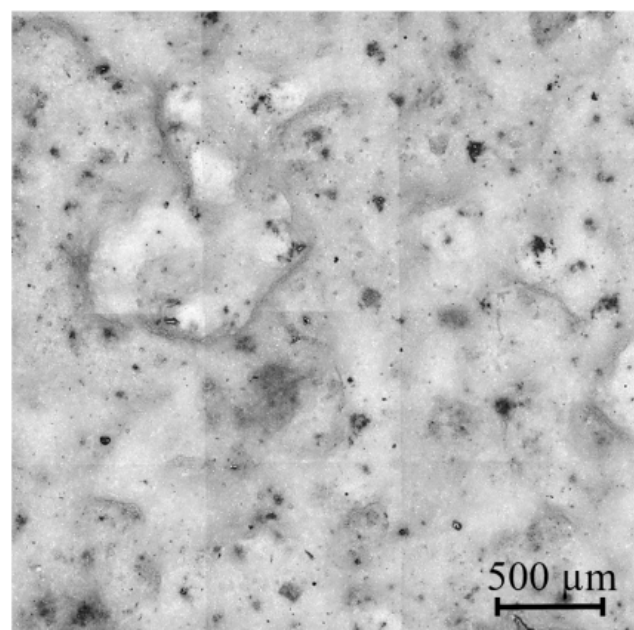


Рисунок 5.5 – Рентгеновская порошковая дифрактограмма шпинелевого покрытия [211]



a)



б)

Рисунок 5.6 – Морфология поверхности покрытий Al_2O_3 (*a*) и MgAl_2O_4 (*б*), полученные с помощью оптического микроскопа [211]

Исследования микроструктуры покрытий (рисунок 5.7 и 5.8), выполненные с помощью электронной сканирующей микроскопии, показали, что средняя

измеренная толщина покрытий Al_2O_3 и MgAl_2O_4 составляет около 305 мкм и 252 мкм с небольшими отклонениями. Покрытия имеют пластинчатую структуру без видимых дефектов, таких как микротрещины и поры.

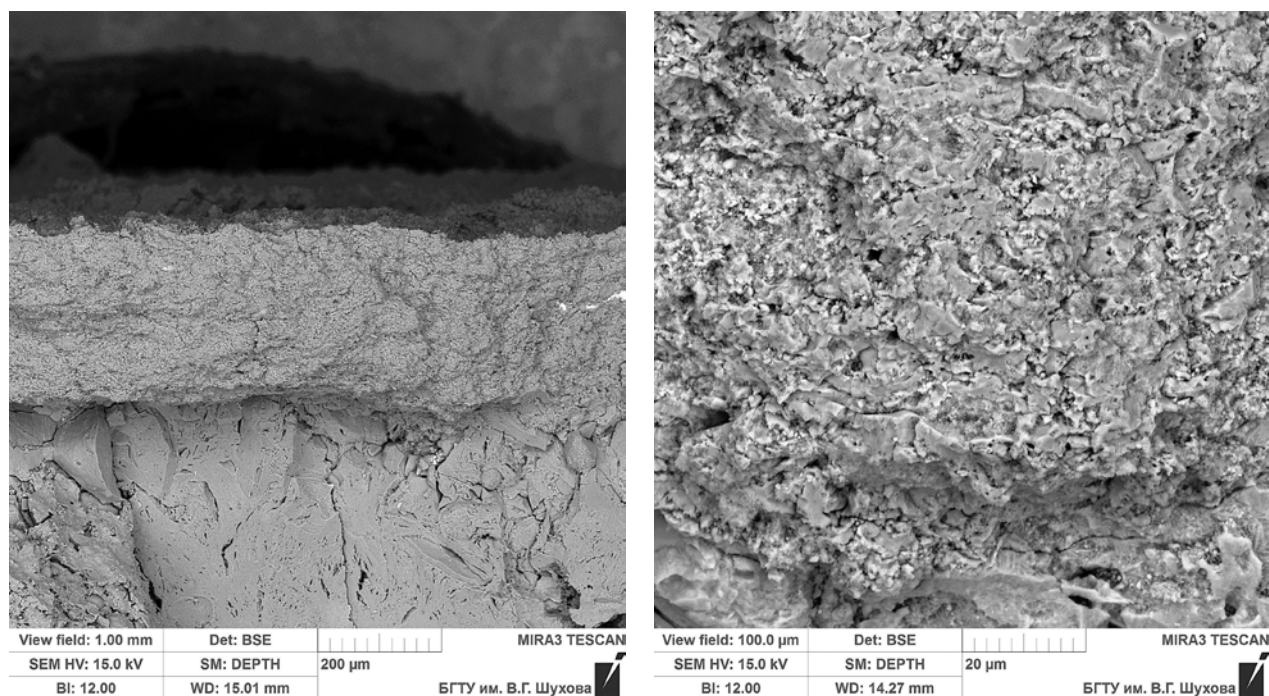


Рисунок 5.7 – Микрофотографии покрытия корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [211]

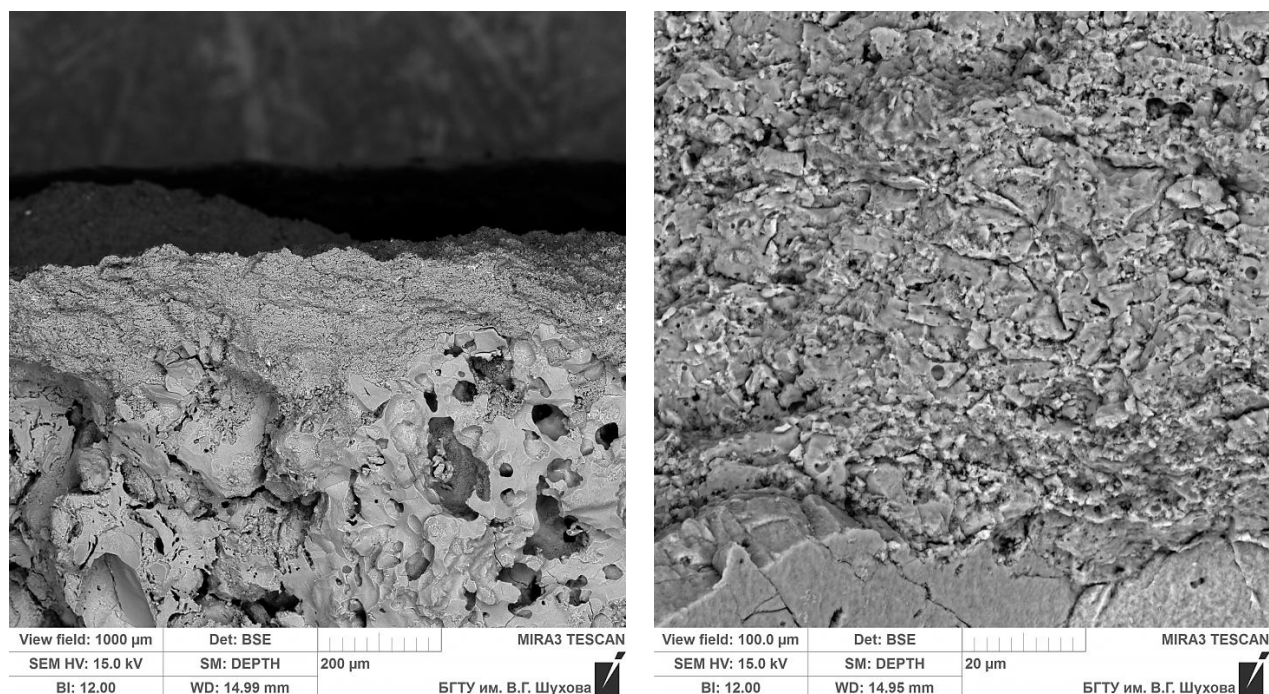


Рисунок 5.8 – Микрофотографии покрытия шпинели (MgAl_2O_4) [211]

Формирование пластинчатой структуры происходит за счет сильного воздей-

ствия частиц порошка на поверхность алюмосиликатного огнеупора. Частица порошка ударяясь о поверхность образует пятнообразную морфологию, а последующие такие воздействия приводят к формированию пластинчатой структуры. В большинстве термонапыленных покрытий наблюдается образование пластинчатой (ламельной) структуры. Формирование такой структуры происходит параллельно поверхности, и такая структура возможна, когда частицы порошка ударяются о поверхность с высокой скоростью. Зазора между покрытием и огнеупором не наблюдается, что говорит о хорошей физической связи, т.е. о структурном сопряжении покрытия с подложкой. Нарушений между огнеупором и покрытием не наблюдается.

Хорошее сцепление можно объяснить сильным воздействием частиц на поверхность огнеупора, что не только позволяет каплям аккуратно растекаться с образованием пятен, но и благодаря своему расплавленному состоянию они хорошо сцепляются с поверхностью огнеупора. Это также способствует хорошему соединению между пластинами, благодаря чему образование дефектов значительно ограничивается.

Химическое картирование обоих покрытий (рисунки 5.9, 5.10) показывает равномерное распределение всех элементов в их составе. Однако в случае покрытия на основе MgAl_2O_4 заметна локализованная агрегация частиц MgO . Это явление может быть связано с термодинамическими условиями во время процесса нанесения покрытия [209, 210].

Покрытие не только формирует надежный защитный слой на поверхности высокоглиноземистого огнеупора, но и компенсирует его структурные недостатки, заполняя трещины и поры. Это значительно улучшает его защитные свойства, повышая устойчивость к коррозии от силикатных расплавов.

Пористость корундового и шпинельного покрытий анализировали методом компьютерной обработки изображений с использованием программного обеспечения ImageJ в соответствии с требованиями стандарта ASTM E2109-01. Для этого выполняли съемку полированных поперечных сечений образцов, после чего случайным образом выбирали четыре микрофотографии для каждого покрытия [211].

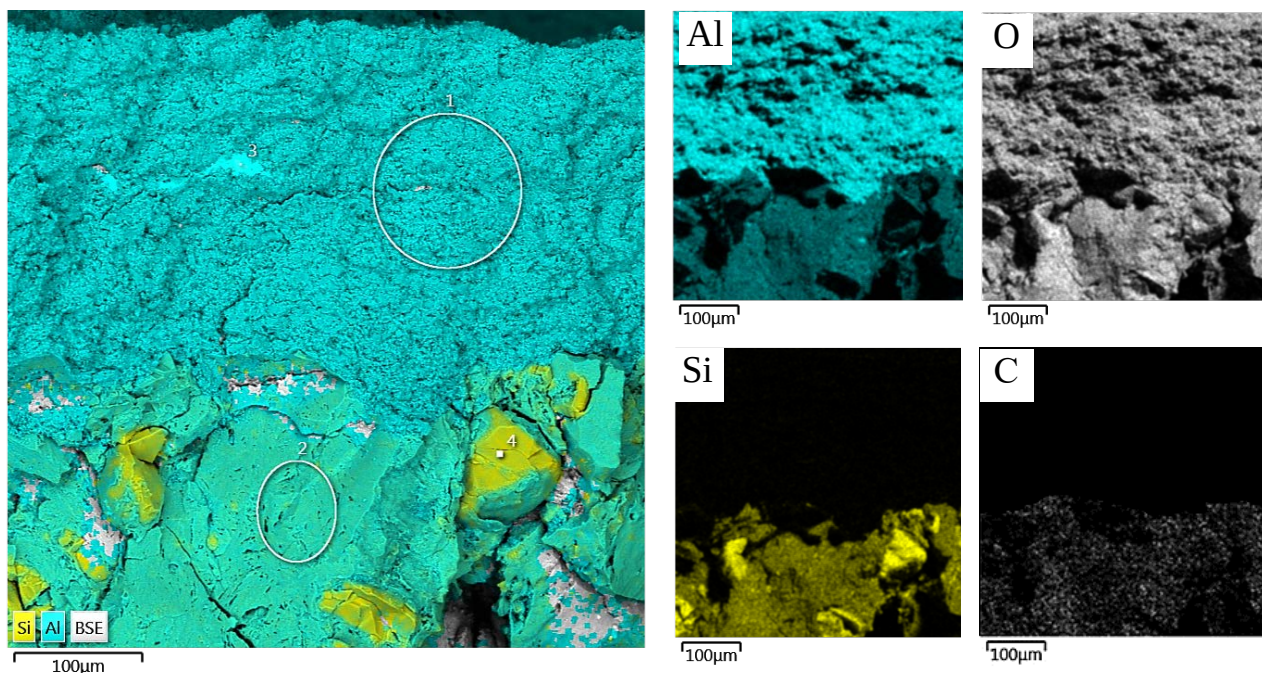


Рисунок 5.9 – Распределение элементов на представительной площади покрытия из корунда [211]

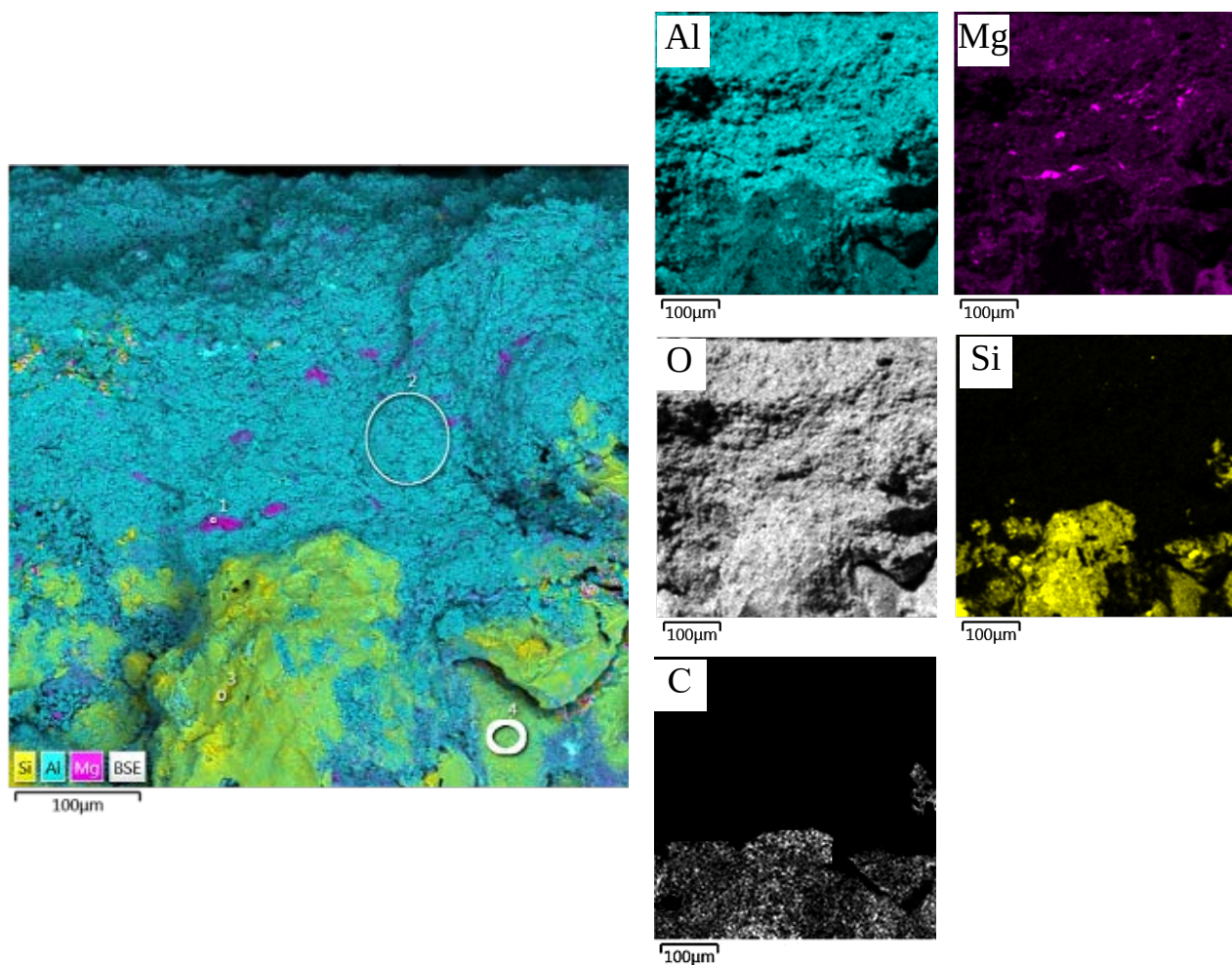


Рисунок 5.10 – Распределение элементов на представительной площади покрытия из шпинели [211]

Результаты, приведенные в таблице 5.2, показывают, что пористость корундового покрытия составила 2,04 %, а шпинельного – 3,25 %.

Таблица 5.2 – Физико-механические свойства покрытий [211]

Покрытие	Свойства		
	Пористость, %	Твердость, HV ₀₃ (ГПа)	Адгезия, МПа
Корунд	2,04	1336 (13)	5,3
Шпинель	3,25	1277 (12,5)	4,7

Твердость покрытий измерялась на полированных поверхностях индентором Виккерса под нагрузкой 2,94 Н (HV03) с помощью калиброванного прибора Nexus 4000, следуя методики ГОСТ 9450-76. Твердость измеряли по не менее 10 приемлемым отпечаткам, полученным путем приложения силы в течение 15 с, которая не изменяет твердость материала с приложенной нагрузкой, и вычисляли средние значения.

Согласно полученным результатам измерений микротвердости (таблица 5.2), максимальная твердость покрытия, нанесенного из порошка глинозема, достигает значения 1336 HV03 (13 ГПа), а из смеси порошков – 1277 HV03 (12,5 ГПа).

Количественное определение адгезии покрытий к высокоглиноземистому шамоту определяли на адгезиметре ПСО–МГ4 в рамках требований ГОСТ 28574-2014.

Результаты испытаний (таблица 5.2) продемонстрировали, что корундовое покрытие обладает адгезией 5,3 МПа, а шпинельное – 4,7 МПа. Эти показатели отражают прочность сцепления с основой, что критически важно для эксплуатационной надежности покрытий в условиях термомеханических нагрузок.

Таким образом, установлено формирование на поверхности высокоглиноземистого шамотного огнеупора плотных покрытий с пористостью <3 %, твердостью

~13 ГПа и адгезионной прочностью ~5 МПа. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения детонационного напыления для создания огнеупорных композиционных материалов системы «огнеупор на основе ИКВ – структурно-сопряженное защитное покрытие».

5.3 Влияние состава покрытия на его смачиваемость силикатным расплавом

Эксплуатационные свойства огнеупорных материалов, такие как их коррозионная стойкость и устойчивость к проникновению расплавленных веществ, в значительной степени зависят от химической природы покрытия и расплава, поверхностной энергии материалов, а также от характера взаимодействия между ними. Смачиваемость определяется краевым углом смачивания, который служит ключевым показателем для анализа процессов взаимодействия.

Исследования смачивания между расплавом и огнеупором проводили на лабораторной экспериментальной установке (см. глава 4.3.1), предназначенной для оценки смачиваемости поверхности огнеупорных материалов силикатными расплавами, позволяющей определять краевой угол смачивания с использованием метода «лежащей капли» с применением в качестве тестовой жидкости высокотемпературного расплава.

Оценку смачиваемости поверхности разработанных огнеупорных композитов проводили при температуре 1400 °С, с применением в качестве тестовых жидкостей расплавов боросиликатного стекла ЗАО «Борисовское стекло», выбор которого был обусловлен его химическим составом, включающим высокое содержание SiO_2 (76 %) и наличие B_2O_3 (8,4 %), что обеспечивает стабильные свойства и предсказуемое взаимодействие с защитным покрытием. В отличие от металлургического шлака ОАО ОЭМК, который содержит значительные количества CaO (45,4 %) и MgO (12,3 %), а также примеси Fe_2O_3 (8,1 %), стекло обладает более однородной структурой и меньшей агрессивностью, что

делает его предпочтительным для изучения смачиваемости без дополнительных осложнений, связанных с химической активностью шлака. Кроме того, расплав боросиликатного стекла имеет более низкое поверхностное натяжение (268 мН/м) по сравнению с металлургическим шлаком ОАО ОЭМК (471 мН/м), что обеспечивает лучшую смачиваемость и позволяет более точно изучить взаимодействие между покрытиями и расплавом.

На рисунке 5.11 представлены фотографии, демонстрирующие характер изменения формы капли расплава боросиликатного стекла на различных образцах – с покрытием и без него – при различных температурах. Эти данные позволяют оценить влияние типа покрытия на поведение расплава стекла.

Боросиликатное стекло плавилось в широком диапазоне температур и медленно растекалось по поверхности. С увеличением температуры плавления наблюдалось постепенное снижение угла смачивания. Динамика растекания расплава стекла и изменения угла смачивания была различной в зависимости от температур. Анализ данных показывает, что с ростом температуры испытаний происходит заметное изменение сил поверхностного натяжения на поверхности, что приводит к изменению краевого угла смачивания. Чтобы более точно оценить поведение краевого угла смачивания расплава стекла при разных температурах, были вычислены средние значения угла для каждого температурного режима, результаты которых отображены на рисунке 5.12.

В рамках проведенного анализа было выявлено, что нагревание материалов в диапазоне температур от 800 до 1150 °С приводит к значительным изменениям в угле смачивания. Согласно полученным данным, при температуре в 800 °С угол смачивания начинает изменяться. Это изменение продолжается до тех пор, пока температура не достигнет 1000 °С. Интересно, что для образцов с покрытием, после достижения этой температурной отметки, угол смачивания перестает уменьшаться и остается стабильным вплоть до 1150 °С. Такие изменения могут быть связаны с поверхностными свойствами материалов, что, в свою очередь, влияет на угол смачивания.

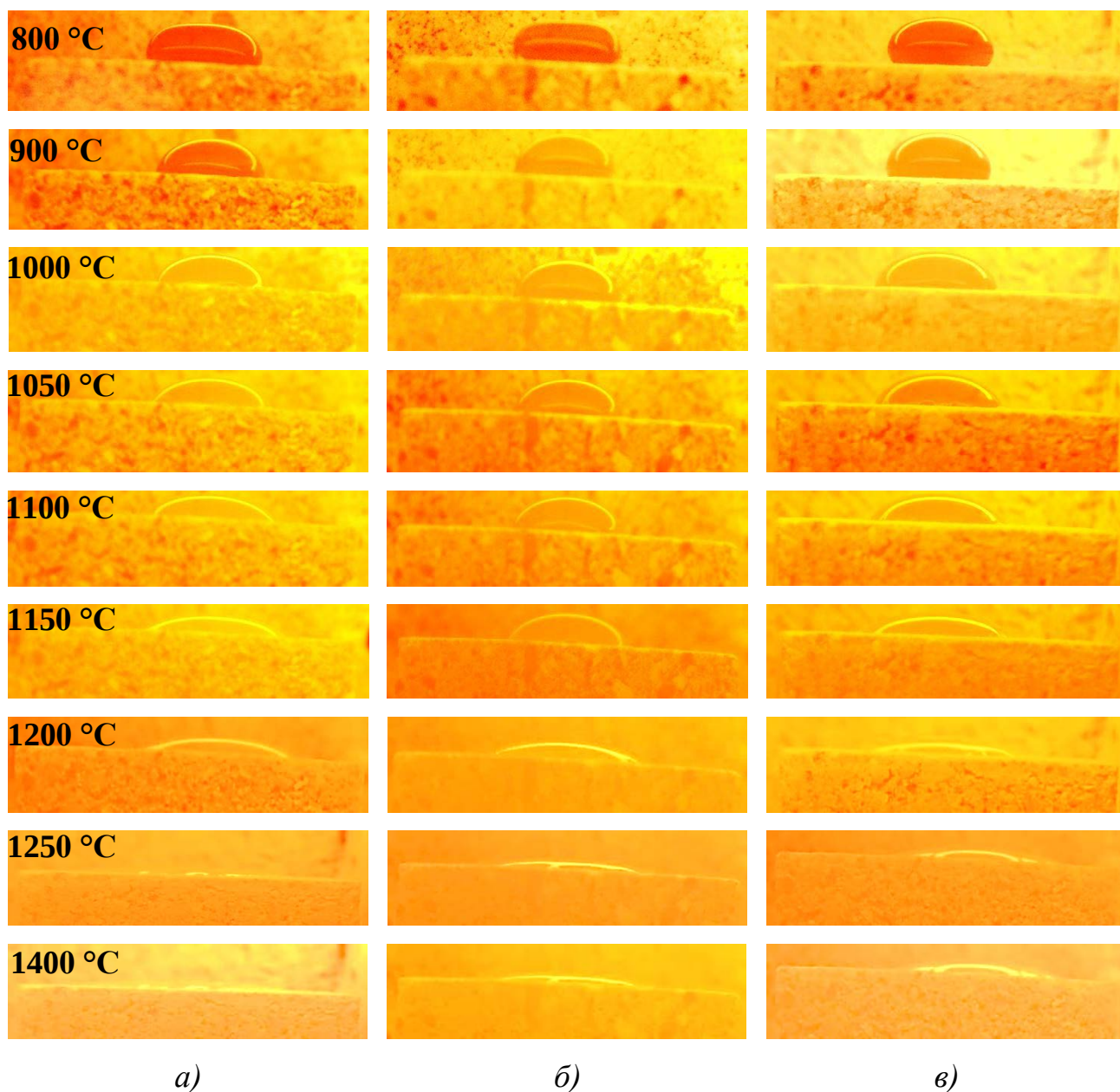


Рисунок 5.11 – Краевой угол смачивания расплавом стекла образцов огнеупоров на основе ИКВ муллит-карборундового состава (полученных полусухим прессованием) с различным видом покрытия:

а – огнеупор без покрытия; *б* – огнеупор с покрытием корунда;

в – огнеупор с покрытием шпинели

Поверхность образца огнеупора без покрытия является пористой (12 %), большое количество открытых пор обеспечивает «короткий путь» для проникновения расплава стекла и его контакт с огнеупором. Когда стекло плавится на образце

без покрытия при температуре испытания, расплав, движимый собственным поверхностным натяжением, постепенно проникает через открытые поры, вступая в контакт и реагируя с химико-минералогическим градиентом, предварительно внедряясь во внутреннюю поверхность пор. На образцах с плотным покрытием, где пористость не превышает 3 %, расплавленное стекло не проникает внутрь, а распространяется по поверхности, так как покрытие служит барьером, препятствующим контакту расплава с огнеупором. Таким образом, высокая плотность и низкая пористость покрытия значительно снижают возможность проникновения расплавленного стекла в огнеупор, минимизируя площадь его взаимодействия с поверхностью.

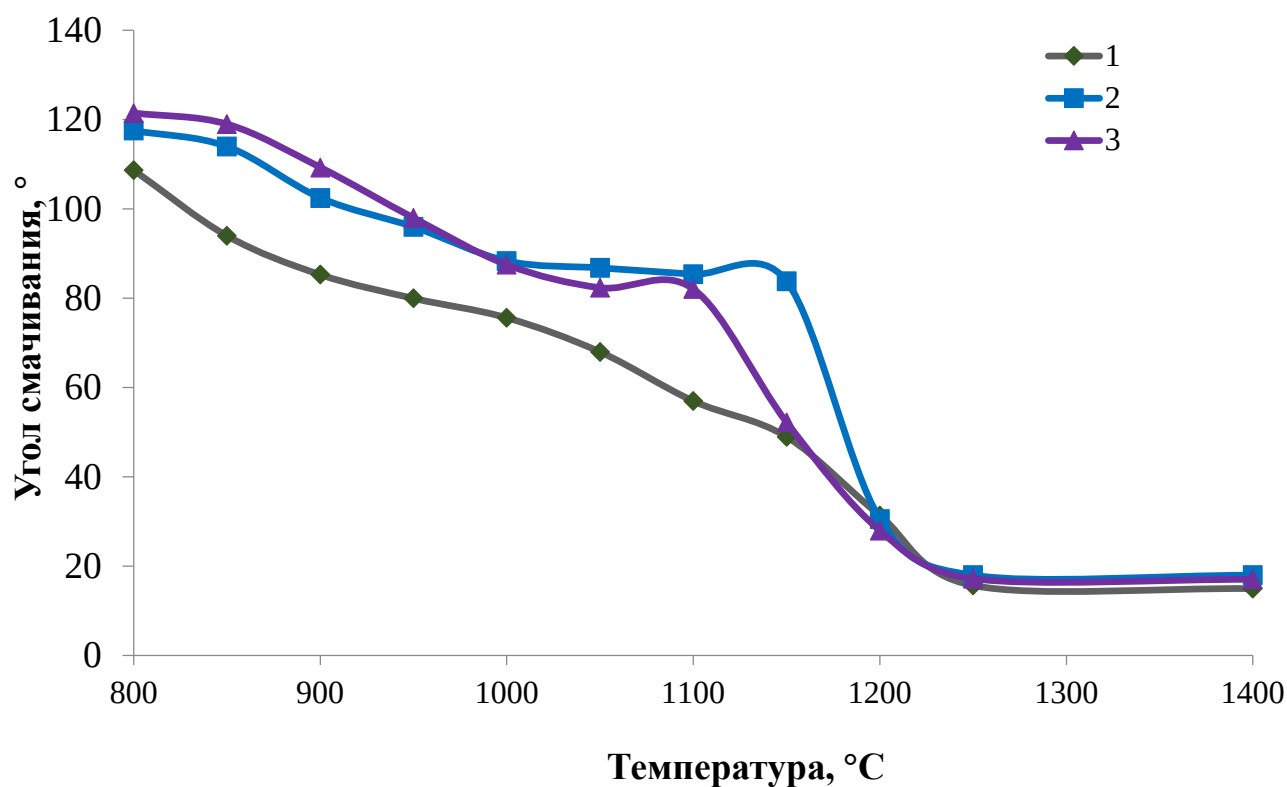


Рисунок 5.12 – Зависимость краевого угла смачивания расплавом стекла образцов огнеупоров на основе ИКВ муллит-карборундового состава (полученных полусухим прессованием) с различным видом покрытия от температуры испытания:

1 – огнеупор без покрытия; 2 – огнеупор с покрытием корунда;

3 – огнеупор с покрытием шпинели

На рисунок 5.13 представлены усредненные значения краевых углов смачивания расплава боросиликатного стекла при конечной температуре, при использовании разных покрытий на образцах, которые образует капля расплава при температуре 1400 °С.

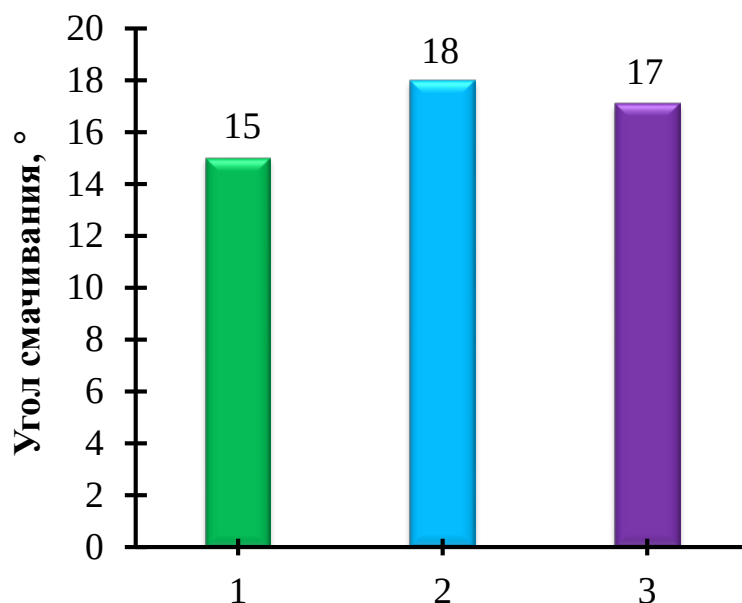


Рисунок 5.13 – Динамика изменения значений угла смачивания расплавом стекла образцов огнеупоров на основе ИКВ муллит-карборундового состава (полученных полусухим прессованием) с различным видом покрытия при температуре 1400 °С:

- 1 – огнеупор без покрытия; 2 – огнеупор с покрытием корунда;
3 – огнеупор с покрытием шпинели

Из представленных данных видно, что образцы на основе ИКВ, полученные методом полусухого прессования с нанесенными покрытиями, демонстрируют уменьшение смачиваемости благодаря низкой открытой пористости и плотной микроструктуре как самого огнеупора, так и покрытия. При этом низкая пористость корундового покрытия (~2 %) способствует меньшему проникновению расплава по сравнению со шпинелевым (пористость которого ~3,25 %).

В связи с тем, что угол смачивания при температуре 1400 °С показали значения в виде погрешности ($\pm 2^\circ$), основным способом выявления коррозии на поверхности огнеупоров, контактирующих с расплавленным боросиликатным стеклом,

использовали микрофотографии сканирующей электронной микроскопии. Анализ полученных изображений позволил установить характер взаимодействия стекла с огнеупорным материалом и выявить признаки разрушения его структуры (рисунки 5.14, 5.15).

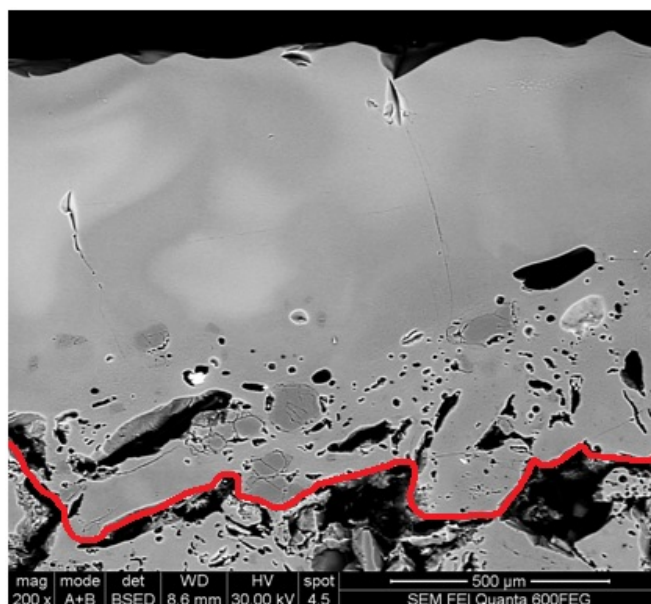


Рисунок 5.14 – Микроструктура области раздела огнеупора без покрытия и расплавленного боросиликатного стекла

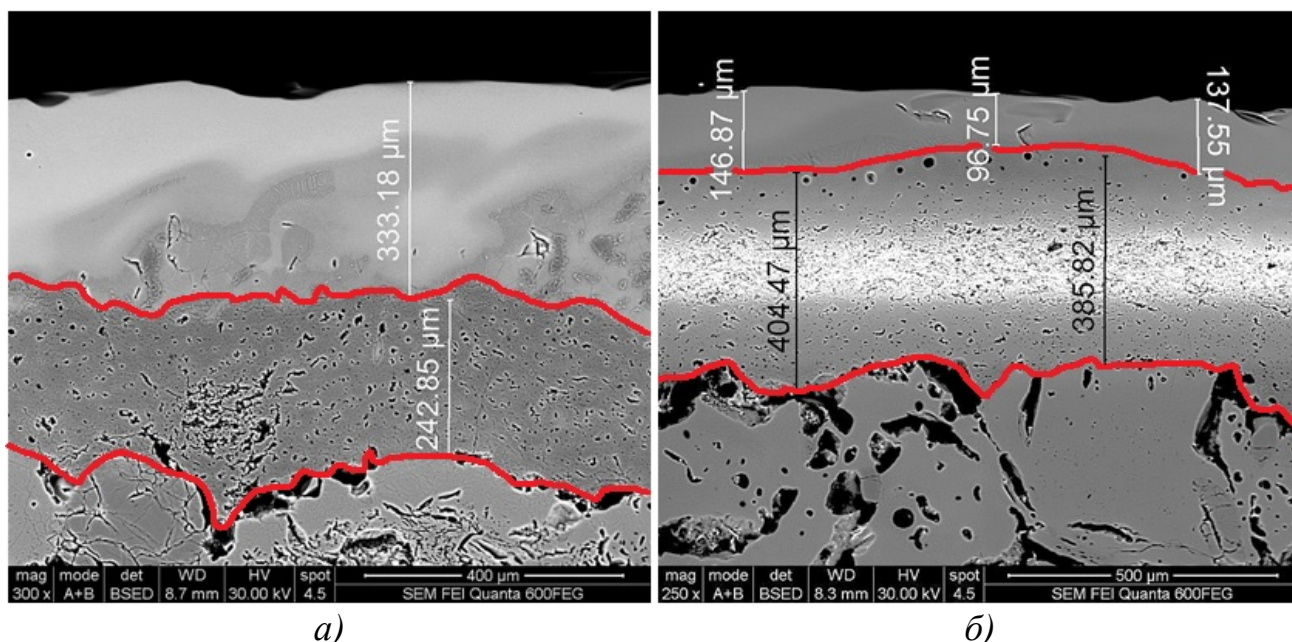


Рисунок 5.15 – Микроструктура граничных областей огнеупора с покрытием Al_2O_3 (а) и MgAl_2O_4 (б), и расплавленным боросиликатным стеклом

На микрофотографии образца без покрытия (рисунок 5.14) видно, что расплав стекла проник в открытые поры и трещины огнеупора на начальном этапе процесса коррозии.

Под влиянием высокой температуры, процесс коррозии ускорился, что приводило к прогрессирующему ухудшению структуры и коррозионной устойчивости. Щелочные оксиды, содержащиеся в боросиликатном стекле в расплавленном состоянии, активно разрушают огнеупор за счет растворения фазы SiO_2 , что приводит к потере устойчивости зерен Al_2O_3 и их последующему перемещению внутри стекловидной массы.

В случае огнеупора с покрытием (рисунок 5.15), покрытие выступает в качестве барьера от проникновения расплава стекла в структуру огнеупор. Следует обратить внимание, что область коррозии сравнительно меньше, чем в огнеупоре без покрытия. Проникновение расплава стекла в огнеупор проходит преимущественно по трещинам и порам. Наличие плотного слоя покрытия замедляет проникновения расплава стекла во внутрь огнеупора, тем самым снижает скорость процесса коррозии огнеупоров.

Таким образом, покрытие эффективно блокирует инфильтрацию расплава стекла в поры, что приводит к увеличению коррозионной стойкости в 2 раза по сравнению с заводским образцом. В результате образцы с покрытием могут длительное время подвергаться воздействию агрессивной высокотемпературной среды без существенного ухудшения.

5.4 Технология создания огнеупорных композиционных материалов системы «огнеупор на основе ИКВ – структурно-сопряженное защитное покрытие»

Композит системы «огнеупор на основе ИКВ – защитное покрытие» – это многофункциональный двухслойный материал, объединяющий два ключевых компонента с разными свойствами для достижения синергетического эффекта и характеризующийся структурным сопряжением подложки и покрытия.

Основываясь на полученных результатах исследования, была разработана об-

щая технологическая схема производства композиционных материалов со структурно-сопряженным покрытием системы «огнеупор на основе ИКВ – защитное покрытие» (рисунок 5.16), предусматривающая многоэтапный процесс, включающий:

- подготовку сырья, получение ИКВ методом мокрого помола с постадийной дозагрузкой (рассмотрено в главе 3.6);
- формование огнеупорных масс с получением огнеупорных изделий (см. главу 4.4);
- нанесение защитных покрытий методом детонационного напыления.

После прессования и обжига изделий, полученных методом полусухого прессования (см. главу 4.4), отсортированные изделия транспортируется на участок нанесения защитных покрытий.

Изделия укладываются на конвейер и подаются в камеру, где происходит обдув сжатым воздухом не хуже первого класса загрязненности по ГОСТ 17433 для удаления остаточных загрязнений. После изделия транспортируется в туннельную сушильную камеру, где их подвергают сушке с максимальным нагревом до 150 °С.

Высушенные изделия подаются к многокамерной кумулятивно-детонационной установке. Здесь изделия штабелером перегружаются и укладываются на конвейер, направляясь в зону нанесения покрытий. В зоне нанесения покрытий при помощи многокамерной кумулятивно-детонационной установки, закрепленной на роботизированном манипуляторе, производится нанесение покрытий.

Многокамерная кумулятивно-детонационной установки (МКДУ) работает следующим образом. Перед нанесением покрытия порошковый материал (глинозем или смесь порошков глинозема и периклаза) для нанесения предварительно высушивается при температуре 110 °С и загружается в питатель. Затем при помощи сжатого воздуха из питателя точными дозами порошка подаются в камеру МКДУ и через кольцевую щель в ствол установки, где взаимодействует с продуктами детонационного сгорания топливной смеси (пропан-бутан и кислород), инициируемой свечой зажигания с частотой 20 Гц в двух камерах (вспомогательной цилиндрической и основной кольцевой) при этом процесс синхронизирован таким образом, что подача порошка и детонационные волны происходят согласованно.

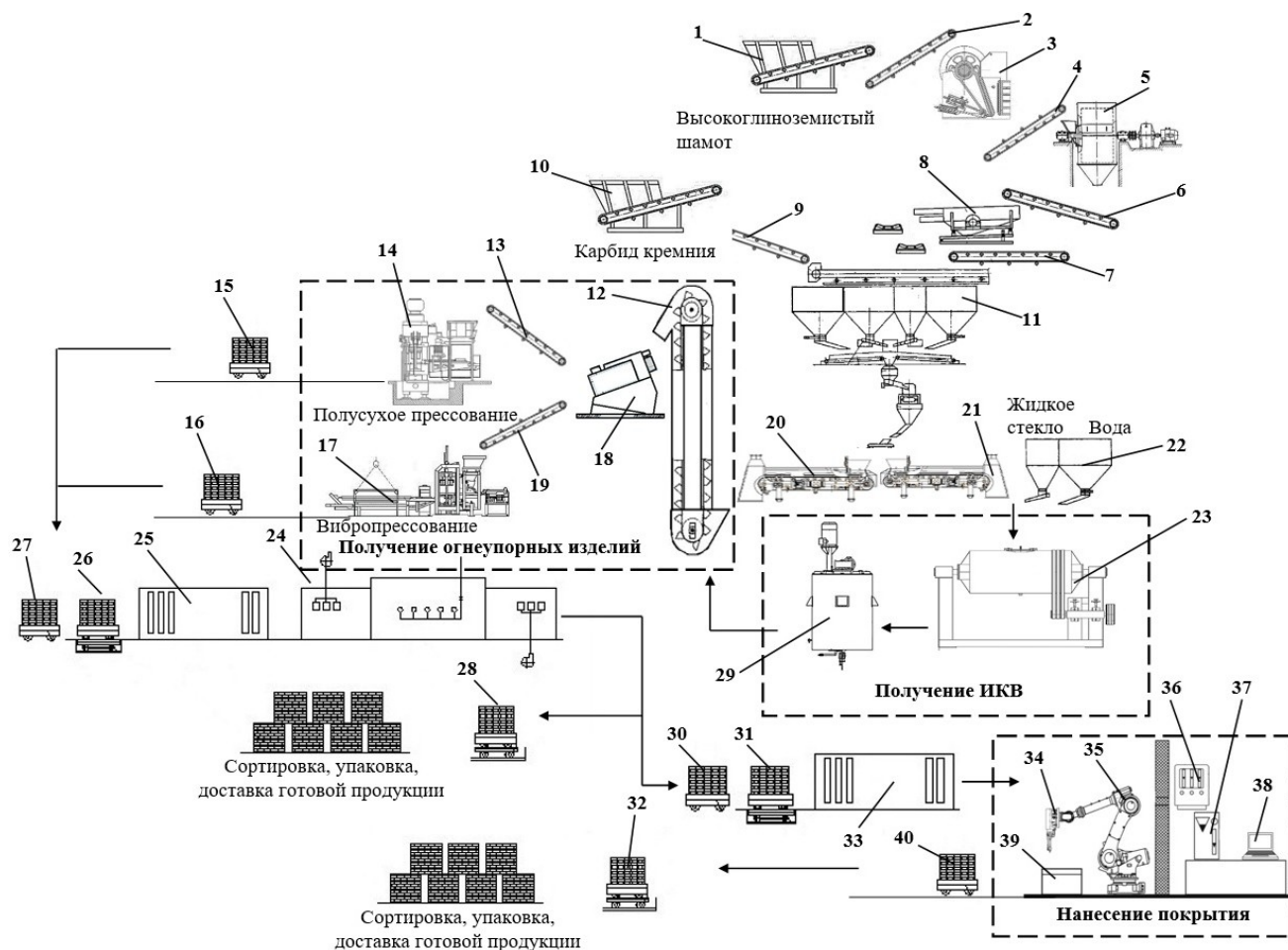


Рисунок 5.16 – Технологическая схема производства композиционных

материалов системы «огнеупор на основе ИКВ – защитное структурно

сопряженное покрытие»: 1, 10 – ящик подаватель (питатель);

2, 4, 6, 7, 9, 13, 19 – транспортерная лента; 3 – щековая дробилка;

5 – шаровая мельница непрерывного действия; 8 – вибрационное сита (грохот);

11, 22 – бункеры технологические; 12 – элеватор; 14 – пресс для полусухого пресс-

сования (гидравлический пресс); 15, 16, 26, 27, 28, 30, 31, 32, 40 – вагонетка для

перевозки изделий; 17 – пресс для вибропрессования; 18 – высокоинтенсивный

смеситель; 20, 21 – ленточный дозатор; 23 – шаровая мельница мокрого помола

периодического действия; 24 – туннельная печь; 25, 33 – туннельное сушило;

29 – резервуар механического перемешивания (стабилизатор); 34 – многокамер-

ная кумулятивно-детонационной установки (МКДУ); 35 – роботизированный ма-

нипулятор; 36 – блок управления подачей газов; 37 – порошок питатель;

38 – автоматизированная система управления; 39 – стол конвейерный

Это позволяет сформировать высокоскоростную струю продуктов сгорания со скоростью до 1520 м/с и давлением около 3,5 МПа, которая эффективно ускоряет частицы порошка до скоростей 1200 м/с и направляет их на поверхность огнеупорного материала с расстояния 50 мм. Керамическое покрытие толщиной до 300 мкм формируется за 16 проходов по зигзагообразной траектории с шагом 8 мм и скоростью движения по поверхности огнеупорного материала 33 мм/с.

После нанесения покрытия огнеупорные материалы со структурно-сопряженными защитными слоями перемещаются по конвейеру на этап контроля качества, где проверяются толщина, однородность и целостность покрытия с помощью визуального и инструментального анализа. Изделия, соответствующие техническим требованиям, упаковываются в защитную тару для безопасной транспортировки и отправляются на склад готовой продукции, откуда их доставляют заказчикам.

Таким образом, разработано научно обоснованное технологическое решение, обеспечивающее получение высокоглиноземистых огнеупоров на основе искусственных керамических вяжущих муллит-карборундового состава и заполнителя из высокоглиноземистого шамота с защитным покрытием из корунда и шпинели, формируемым методом детонационного напыления, что позволяет получать изделия с повышенными физико-механическими и коррозионными характеристиками.

5.5 Технико-экономическое обоснование производства огнеупорных композитов на основе ИКВ с защитным покрытием

Разработка современных огнеупорных материалов является одним из приоритетных направлений промышленного развития, поскольку именно эксплуатационные характеристики таких материалов определяют эффективность высокотемпературных технологических процессов. Для оценки экономической целесообразности сопоставили реальные и проектные затраты на производство огнеупоров. Основной статьей расходов при этом стали затраты на сырье. Результаты

расчета себестоимости представлены в таблицах 5.3–5.5.

Согласно данным таблиц, себестоимость суспензии составляет 95 407,69 руб/т, массы для изделий – 57 953,85 руб/т, а нанесение корундового покрытия добавляет еще 10 358,73 руб. за площадь 4,26 м², что соответствует одной тонне готовых изделий.

Таблица 5.3 – Расчет себестоимости ИКВ на основе высокоглиноземистого шамота и карбида кремния на 1 тонну суспензии

Наименование статьи расходов	Един. измер.	Количество	Цена, руб/т	Сумма, руб
Сырьевые материалы:				
Высокоглиноземистый материал	т	0,7	20 500	14 350
Карбид кремния	т	0,3	270 000	81 000
Жидкое стекло	т	0,001	57 692	57,69
Итого:				95 407,69

Таблица 5.4 – Расчет себестоимости массы для огнеупорных изделий на 1 тонну

Наименование статьи расходов	Един. измер.	Количество	Цена, руб/т	Сумма, руб
Сырьевые материалы:				
Суспензия ИКВ	т	0,5	95 407,69	47 703,85
Высокоглиноземистый материал	т	0,5	270 000	10 250
Итого:				57 953,85

Несмотря на то, что предварительные расчеты показывают, что производство

огнеупоров на основе ИКВ муллит-карборундового состава с защитным структурно-сопряжённым покрытием требует на 10–15 % больше затрат по сравнению с традиционными технологиями (цены на заводские изделия марки МКС-72 колеблются в диапазоне 59 000–75 000 руб/т), основное преимущество разработанных огнеупоров заключается в комплексном улучшении их свойств. Благодаря повышению прочности и коррозионной устойчивости удастся значительно увеличить срок службы огнеупорных материалов. Это особенно важно для отраслей, где оборудование работает в экстремальных условиях – таких как металлургия и стекольная промышленность. Продление ресурса эксплуатации футеровки позволяет снизить частоту технической остановки и замены вышедшей из строя огнеупорной кладки, что напрямую влияет на снижение эксплуатационных расходов и повышение общей производительности производства.

Таблица 5.5 – Расчет себестоимости нанесения корундового покрытия на огнеупорные изделия площадью 4,26 м² (1 тонна изделий)

Наименование статьи расходов	Един. измер.	Количество	Цена, руб	Сумма, руб
Сырьевые материалы:				
Порошок глинозема	кг/ч	0,7	1000	2513
Кислород технический	м ³ /ч	5	437,5	7845,6
Пропан-бутановая смесь	м ³ /ч	1,2	0,031	0,13
Итого:				10 358,73

Таким образом, применение огнеупорных материалов становится важным шагом на пути к технологическому прогрессу. Они не только решают задачи повышения надежности и долговечности оборудования, но и создают основу для роста экономической эффективности промышленных предприятий металлургической и стекольной отрасли.

5.6 Финансовая поддержка и апробация диссертационного исследования

Работа была выполнена при финансовой поддержке в рамках реализации следующих проектов, в которых автор являлся исполнителем:

– ФЦП «Научное и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 года», ГК № 14.740.11.1076 по тематике «Создание и обработка композиционных керамических материалов», (2009–2013 гг.);

– ПСР № АААА-А17-117121370050-2 «Разработка и исследование модифицированных огнеупорных керамических композиционных материалов на основе дисперстных систем» (2017–2021 гг.);

– комплексный проект № 30/22 от 12.10.22 г. по Соглашению № 075-11-2023-017 от 13.02.2023 г. «Создание высокотехнологичного производства композиционных режущих элементов машин и термического оборудования для переработки сельскохозяйственной продукции» (2023–2025 гг.);

– государственное задание Минобрнауки России проект № FZWN-2023-0006 «Научно-технические основы создания самоочищающихся структурно-сопряженных покрытий строительных композитов» (2023–2025 гг.).

В рамках выполнения ФЦП ГК № 14.740.11.1076 была разработана методика оценки коррозионной стойкости огнеупорных материалов в части выбора агрессивной среды, температурного режима, времени испытаний и установления технологических параметров, обеспечивающих процессы химического взаимодействия, физического растворения и механического износа образцов.

В рамках выполнения ПСР № АААА-А17-117121370050-2 была разработана комплексная методика, включающая синтез искусственных керамических вяжущих муллит-карбид-кремниевого состава и оценку коррозионной стойкости муллит-карборундовых огнеупорных композитов, что предполагает выбор оптимального соотношения компонентов, условий помола, смешивания, стабилизации суспензии, температурных режимов и времени выдержки, а также установление технологических параметров для обеспечения процессов

структурообразования, формирования высокопрочных связующих систем, химического взаимодействия, физического растворения и механического износа образцов, что в совокупности позволяет получать дисперсные системы с высокими реологическими характеристиками, необходимыми для формирования плотной структуры композитов при температуре обжига 1300 °С.

В рамках выполнения комплексного проекта № 30/22 была разработана технология детонационного напыления керамических покрытий на основе оксида алюминия, включающая выбор исходных порошков с учетом их морфологии и фазового состава, параметров газовой смеси и установление технологических режимов, обеспечивающих процессы формирования плотных покрытий с равномерным распределением химических элементов по поверхности, плавления частиц, их осаждения на подложку и контроля соотношения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фаз.

В рамках выполнения государственного задания № FZWN-2023-0006 была разработана и обоснована методика оценки высокотемпературной смачиваемости огнеупорных материалов с использованием экспериментальной установки на основе метода «лежащей капли», которая была успешно апробирована для исследования процессов взаимодействия силикатных расплавов с различными типами огнеупоров, включая высокоглиноземистые материалы с защитными покрытиями из корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и алюмомagneзиальной шпинели (MgAl_2O_4), нанесенными методом детонационного напыления, что позволило получить достоверные экспериментальные данные и доказать эффективность применения данного подхода как для изучения механизмов коррозионного и эрозионного воздействия расплавов на огнеупоры в условиях, максимально приближенных к реальным производственным процессам металлургической и стекольной промышленности, так и для повышения коррозионной и эрозионной устойчивости футеровки сталеплавильных агрегатов в условиях экстремально высоких температур.

Для внедрения результатов работы разработаны следующие технические документы:

– технологический регламент на производство искусственных керамических вяжущих муллит-карборундового состава (приложение А);

– технологический регламент на производство огнеупорных масс на основе искусственных керамических вяжущих и заполнителя из высокоглиноземистого шамота (приложение Б);

– технологический регламент по нанесению защитных покрытий методом детонационного напыления (приложение В).

Полупромышленная апробация разработанных составов огнеупорных материалов на основе искусственных керамических вяжущих муллит-карборундового состава проводилась на предприятии ООО «Техкерам» (г. Белгород) (приложение Г).

Апробация технологии нанесения защитных покрытий осуществлялась на базе уникальной научной установки «Научно-исследовательский комплекс по нанесению и исследованию свойств наноструктурных функциональных покрытий» (регистрационный номер – 3552744) в БГТУ им. В.Г. Шухова (приложение Д).

Промышленные испытания огнеупорных изделий с защитными структурно-сопряженными покрытиями проводились в лаборатории экспериментального литья ЦКП «Технологии и материалы НИУ «БелГУ» (приложение Е).

Теоретические и экспериментальные положения диссертационной работы используются в учебном процессе при подготовке: бакалавров по направлениям 18.03.01 – «Химическая технология» и 22.03.01 – «Материаловедение и технологии материалов» (приложение Ж).

5.7 Выводы

1. Проведено теоретическое обоснование параметров нанесения защитных покрытий на огнеупорные материалы методом детонационного напыления, включающих технологические характеристики работы многокамерного кумулятивно-детонационного устройства, а также характеристику порошков, используемых для напыления. Минеральный и гранулометрический состав порошков, в сочетании с морфологией частиц и их поверхности, определяют состав, структуру и каче-

ство формируемых покрытий. Тогда как режимы нанесения покрытия (расход компонентов горючей смеси, скорость подача порошка, дистанция напыления, длина ствола, внутренний диаметр сопла, скорость перемещения по образцу, количество проходов распыления) определяют состав, толщину, структуру, физико-механические свойства покрытия и его адгезию к материалу подложки. Этот метод позволяет формировать покрытия толщиной до 500 мкм на поверхности огнеупорных материалов с изменением кристаллической структуры напыляемого материала. Характерной особенностью МКДУ является то, что порошок ускоряется с помощью продуктов сгорания топливной смеси пропан-бутана и кислорода, которые образуются в камерах МКДУ и сходятся перед входом в сопло, где они взаимодействуют с газопорошковым облаком.

2. Разработано научно обоснованное технологическое решение, обеспечивающее получение высокоглиноземистых огнеупоров на основе искусственных керамических вяжущих муллит-карборундового состава и заполнителя из высокоглиноземистого шамота с защитным структурно-сопряженным покрытием из корунда и шпинели, формируемым методом детонационного напыления, что позволяет получать изделия с повышенными физико-механическими и коррозионными характеристиками.

3. Определены оптимальные технологические режимы детонационного нанесения защитных структурно-сопряженным керамических покрытий на поверхности высокоглиноземистых огнеупоров с использованием порошков глинозема и смеси глинозема с периклазом в соотношении 79:21: соотношение рабочей взрывчатой смеси газов – $O_2 / C_3H_8 = 5,4$; длина ствола / диаметр сопла 500/16 мм; частота импульсов 20 Гц; дистанция напыления 50 мм; количество проходов 16; скорость перемещения по напыляемой поверхности 33 мм/с.

4. Изучен механизм фазовых превращений при формировании покрытий. Корундовое покрытие, полученное из порошка глинозема ($\gamma-Al_2O_3$), в основном состоит из фазы $\alpha-Al_2O_3$ (корунд) с содержанием $\gamma-Al_2O_3$ (23 %) и $\alpha-Al_2O_3$ (77 %). Это указывает на то, что процесс детонационного напыления вызывает фазовое (полиморфное) превращение $\gamma-Al_2O_3$ в $\alpha-Al_2O_3$. Покрытие шпинели, полученное

из порошков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (глинозем) и MgO (периклаз) в весовом соотношении 71:29, состоит из MgAl_2O_4 и остаточной фазы MgO (11 %). Фазы корунда не обнаружено, что свидетельствует о полном участии Al_2O_3 в формировании шпинельной фазы, а избыток MgO остается в виде свободной фазы периклаза. Таким образом, покрытие из алюмината магния образуется в результате реакции диффузии в твердом состоянии между MgO и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ во время детонационного напыления.

5. Результаты анализа поперечного сечения покрытий на поверхности высокоглиноземистого шамотного огнеупора показывают гомогенную границу раздела между подложкой и покрытием. Средняя толщина покрытий Al_2O_3 и MgAl_2O_4 составляет порядка 300 мкм и 250 мкм, соответственно. Покрытия имеют пластинчатую структуру без видимых дефектов, таких как микротрещины и поры с пористостью $<3\%$, твердостью ~ 13 ГПа ($\sim 1336 \text{ HV}_{0.05}$) и адгезионной прочностью ~ 5 МПа. Таким образом, оба типа покрытий характеризуются высокой однородностью, отсутствием дефектов и способностью компенсировать структурные недостатки огнеупорного материала, заполняя трещины и поры.

6. Выявлено, что применение защитных покрытий, таких как корунд и шпинель, существенно улучшает эксплуатационные характеристики огнеупоров, а именно покрытия выступают в качестве эффективного барьера, предотвращая проникновение расплава в поры и защищая внутреннюю структуру материала. Установлено, что площадь коррозии на образцах с покрытием значительно меньше, чем на образцах без него. Благодаря этому, структурно-сопряженные покрытия обеспечивают повышенную коррозионную стойкость к воздействию корродиентов металлургического и стекольного производства в 2 раза и сохраняют структурную целостность материала даже при длительном воздействии высокотемпературной агрессивной среды, что позволяет значительно увеличить долговечность огнеупоров и минимизировать их взаимодействие с корродиентами, что особенно важно для условий промышленной эксплуатации.

7. Для внедрения результатов диссертационного исследования разработана технологическая схема производства композитов «огнеупор на основе ИКВ – за-

щитное покрытие». Предложена универсальная технологическая схема, включающая получение ИКВ методом совместного мокрого помола с постадийной догрузкой, формование огнеупорных масс и нанесение защитных покрытий методом детонационного напыления. Несмотря на то, что производство таких огнеупоров требует на 10–15 % больше затрат по сравнению с традиционными технологиями, их внедрение обеспечивает значительное улучшение эксплуатационных характеристик, включая повышенную прочность и коррозионную стойкость, что увеличивает срок службы футеровки и снижает затраты на ремонт оборудования. Апробация технологии подтвердила высокое качество изделий, их надежность и соответствие современным требованиям, что делает их перспективными для широкого внедрения в тепловые агрегаты стекольного и металлургического промышленного производства.

8. Актуальность, научная состоятельность и фундаментальность работы подтверждается ее выполнением при финансовой поддержке в рамках финансируемых фундаментальных НИР из различных источников: Работа выполнялась при финансовой поддержке в рамках реализации: гос. задания Минобрнауки РФ № FZWN-2023-0006; комплексного проекта № 30/22 по Соглашению № 075-11-2023-017; ПСР № АААА-А17-117121370050-2; ФЦП ГК № 14.740.11.1076.

9. Для апробации и внедрения предложенных научно-обоснованных технологических решений разработаны технологические регламенты на: производство ИКВ на основе карбида кремния и высокоглиноземистого шамота; огнеупоры на основе ИКВ и заполнителя из высокоглиноземистого шамота; нанесения защитных покрытий методом детонационного напыления. Выпуск опытных партий ИКВ и огнеупорных масс осуществлен на предприятии ООО «Техкерам» (г. Белгород), а также огнеупоров с покрытием на уникальной установке рег. № 3552744 ЦКП БГТУ им В.Г. Шухова. Испытания опытно-промышленной партии изделий, изготовленных по разработанной технологии, проведены в лаборатории экспериментального литья ЦКП «Технологии и материалы НИУ «БелГУ» (г. Белгород).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования. Дополнены теоретические представления о технологии огнеупорных материалов в части расширения спектра сырьевых компонентов за счет использования ИКВ на основе карбида кремния и высокоглиноземистого шамота, а также применения технологии детонационного напыления для создания защитных покрытий.

Разработано научно обоснованное технологическое решение, обеспечивающее получение высокоглиноземистых огнеупоров на основе искусственных керамических вяжущих (ИКВ) муллит-карборундового состава и заполнителя из высокоглиноземистого шамота с защитными структурно-сопряженными покрытиями корунда и шпинели из порошков глинозема и смеси глинозема и периклаза, формируемыми методом детонационного напыления, что позволяет получать изделия с повышенными физико-механическими и коррозионными характеристиками.

Установлен характер влияния технологии получения и состава ИКВ системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC}$ на процессы структурообразования суспензии и защитного слоя материала после обжига. Совместный постадийный мокрый помол карбида кремния и высокоглиноземистого шамота, за счет различия в твердости, обеспечивает повышение интенсивности измельчения и увеличение объемной концентрации твердой фазы по сравнению с отдельным помолом. Выявлено рациональное соотношение $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (30/70 %), при котором: происходит изменение характера реологического поведения с тиксотропно-дилатантного на тиксотропный, сопровождающееся резким снижением эффективной вязкости; после обжига при 1300 °C на поверхности в результате кристаллизации муллита формируется защитный слой, обеспечивающий снижение открытой пористости (до 2–3 %) и уменьшение степени окисления SiC в процессе эксплуатации.

Выявлены особенности механизма формирования структурно-сопряженных покрытий на огнеупоре методом детонационного напыления. При нанесении порошков глинозема и смеси глинозема и периклаза (79:21 %) происходит формиро-

вание высокотемпературных покрытий: для корундового покрытия – полиморфный переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с остаточной фазой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (23 %); для шпинельного – за счет диффузионного взаимодействия между MgO и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с сохранением избыточного периклаза (11 %).

Разработана технология получения ИКВ на основе высокоглиноземистого шамота и карбида кремния, заключающаяся в совместном постадийном помоле компонентов в соотношении 70:30 % при влажности 13 % с получением суспензии плотностью 2,41 г/см³, объемной концентрации твердой фазы 0,65, содержанием частиц менее 100 нм 1,2 %, остатком на сите № 0,063 менее 4 %. Предел прочности при сжатии отливок ИКВ после обжига при 1300 °С составляет 131 МПа.

Разработаны составы огнеупорных масс для вибро- и полусухого прессования на основе ИКВ и заполнителя из высокоглиноземистого шамота с соотношением 50:50 % и влажностью 6,9 %, которые при удельном давлении прессования 0,1 МПа и 50 МПа, соответственно, температуре обжига 1300 °С, позволяют получать изделия с низкими показателями открытой пористости – 12 и 14 %, соответственно, усадкой при обжиге – 0,35 %, пределом прочности при сжатии 78 и 80 МПа.

Определены оптимальные технологические режимы детонационного нанесения защитных керамических покрытий на поверхности высокоглиноземистых огнеупоров с применением многокамерного кумулятивно-детонационного устройства (МКДУ): соотношение рабочей взрывчатой смеси газов – $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8=5,4$; длина ствола / диаметр сопла 500/16 мм; частота импульсов 20 Гц; дистанция напыления 50 мм; количество проходов 16; скорость перемещения по напыляемой поверхности 33 мм/с. В результате на поверхности высокоглиноземистого огнеупора формируются плотные покрытия корунда и шпинели с ламельной структурой, снижающие шероховатость поверхности огнеупора на 45 %, средней толщиной ~300 мкм, пористостью <3 %, микротвердостью ~13 ГПа, адгезионной прочностью ~5 МПа, обеспечивающие повышение коррозионной устойчивости рабочей поверхности высокотемпературных агрегатов к воздействию корродиентов

металлургического и стекольного производства в 2 раза.

Разработана установка для оценки смачиваемости поверхности огнеупорных материалов, позволяющая использовать в качестве тестовых жидкостей высокотемпературные силикатные расплавы.

Теоретические положения диссертационной работы, результаты экспериментальных исследований могут быть *рекомендованы* для внедрения при производстве огнеупорных материалов; при подготовке бакалавров по направлениям «Химическая технология», «Материаловедение и технологии материалов».

Перспективы дальнейших исследований целесообразно рассматривать в направлении совершенствования составов огнеупорных композитов за счет расширения сырьевой базы ИКВ и порошков для напыления, а также за счет создания установок для детонационного напыления, обеспечивающих нанесение защитных покрытий на изделия сложной формы, в том числе внутри форм стеклоформирующих машин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пивинский, Ю.Е. Полувековая эпоха развития отечественной кварцевой керамики. Часть 1 // Новые огнеупоры. – 2017. – №. 3. – С. 105-112.
2. Гришпун, Е. М. ВКВС и керамобетоны – прорыв в технологии огнеупоров XXI века / Е.М.Гришпун. Ю.Е. Пивинский // Новые огнеупоры. – 2002. – №2. – С. 28-33.
3. Пивинский, Ю.Е. Кварцевая керамика, ВКВС, керамобетоны-страницы истории // Новые огнеупоры. – 2007. – №. 2. – С. 56-64.
4. Пивинский, Ю.Е. Полувековая эпоха развития отечественной кварцевой керамики. Часть 2. Новые огнеупоры. – 2017. – №. 5. – С. 23-30.
5. Дороганов, В.А., Неверова Е.В., Станкович С. Исследование искусственных керамических вяжущих на основе силикатных материалов для производства керамики // Строительные материалы и изделия. – 2018. – Т. 1. – №. 3. – С. 11-16.
6. Суздальцев, Е.И. и др. Исследование процессов получения ВКВС на основе стекла магнийалюмосиликатного состава // Новые огнеупоры. – 2016. – №. 10. – С. 39-43.
7. Дороганов, В.А. и др. Корундовые и циркониевые композиты на основе искусственных керамических вяжущих // Новые огнеупоры. – 2016. – №. 2. – С. 50-55.
8. Пивинский, Ю.Е. и др. Получение и некоторые свойства спеченной алюмосиликатной керамики на основе ВКВС. Часть 1 // Новые огнеупоры. – 2016. – №. 2. – С. 30-41.
9. Черкасова, Н.Ю. и др. Реологические характеристики суспензий и структура Al_2O_3 –CaO и Al_2O_3 –SrO композитов // Новые огнеупоры. – 2022. – Т. 1. – №. 6. – С. 17-20.
10. Онищук, В.И. и др. Особенности высококонцентрированных вяжущих суспензий на основе керамических материалов и силикатных стекол // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. – №. 10. – С. 21-26.
11. Евтушенко, Е.И. и др. Теплоизоляционные материалы на основе искусственных керамических вяжущих различного состава // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2013. – №. 6. – С. 149-151.

12. Дороганов, В.А. Огнеупорные массы пластического формования на основе ВКВС высокоглиноземистого шамота / В.А., Дороганов, Е.И. Евтушенко, Ю.Е. Пивинский // Новые огнеупоры. – 2007. – №. 3. – С. 120-126.

13. Гусев, К.П. Определение физико-механических характеристик огнеупорных строительных изделий на основе силикатного вяжущего материала и отходов керамики металлургического производства / К.П. Гусев, З.А. Коротаева, В.А. Полубояров // Известия высших учебных заведений. Строительство-Новосибирск: НГАСУ. – 2017. – №. 1 (697). – С. 45.

14. Пивинский, Ю.Е. Нанодисперсный кремнезем и некоторые аспекты нанотехнологий в области силикатного материаловедения. Часть 3 / Ю.Е. Пивинский // Новые огнеупоры. – 2008. – № 1. – С. 32–43.

15. Пивинский, Ю.Е. Нанодисперсный кремнезем и некоторые аспекты нанотехнологий в области силикатного материаловедения. Часть 4 / Ю.Е. Пивинский // Новые огнеупоры. – 2008. – № 2. – С. 45–55.

16. Строкова, В.В. Оценка эффективности применения наноструктурированного вяжущего при получении легковесных ячеистых композитов / В.В. Строкова, А.В. Череватова, Н.В. Павленко, Е.В. Мирошников, Н.А. Шаповалов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2011. – №. 4. – С. 48-51.

17. Урьев, Н.Б. Физико-химическая динамика дисперсных систем и материалов. Фундаментальные аспекты, технологические приложения: Учебное пособие / Н.Б. Урьев – Долгопрудный: Интеллект, 2013. – 232 с.

18. Пивинский, Ю.Е. Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении: избр. тр. В 3 т. Т. 3 / Ю.Е. Пивинский. - СПб.: Политехника, 2012. – 682 с

19. Пивинский, Ю.Е. Кварцевая керамика и огнеупоры. В 2 т. Т. I. Теоретические основы и технологические процессы / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев; под ред. Ю.Е. Пивинского. – М.: Теплоэнергетик, 2008. – 672 с.

20. Пивинский, Ю.Е. Керамические и огнеупорные материалы: избр. тр. В 2 т. Т. 2 / Ю.Е. Пивинский. – СПб.: Стройиздат СПб., 2003. – 668 с.

21. Пивинский, Ю.Е. Керамические, вяжущие и керамобетоны. М.: Металлургия, – 1990. – 272 с.

22. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск, 1986. – 256 с.

23. Пивинский, Ю.Е. Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров. Избранные труды. В 2т. Т.1 / Ю.Е. Пивинский – Санкт-Петербург: Стройиздат СПб, 2003. – 544 с.

24. Урьев, Н. Б. Физико-химическая динамика дисперсных систем и материалов. Фундаментальные аспекты, технологические приложения: уч. пособие / Н. Б. Урьев. – Долгопрудный: Интеллект, 2013. – 232 с.

25. Пивинский, Ю.Е. Неформованные огнеупоры: Справочное издание в 2 томах. Т.1. Общие вопросы технологии. 2 изд. / Ю.Е. Пивинский – М.: Теплотехник. – 2004. – 448 с.

26. Суздальцев, Е. И. и др. Исследование процессов получения ВКВС на основе стекла магнийалюмосиликатного состава // Новые огнеупоры. – 2016. – №. 10. – С. 39-43.

27. Пивинский, Ю.Е. Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетон. Ч. 1. Смешанные ВКВС в системе электрокорунд – высокодисперсное кварцевое стекло / Ю.Е. Пивинский, П.В. Дякин // Новые огнеупоры. – 2010. – № 1. – С. 28–36.

28. Череватова, А.В., Гащенко Э. О. Строительные неоконпозиты на основе ВКВС кремнеземсодержащего сырья // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2007. – №. 1. – С. 25-30.

29. Пивинский, Ю.Е. Полувековая эпоха развития отечественной кварцевой керамики. Часть 3 // Новые огнеупоры. – 2017. – №. 7. – С. 12-19.

30. Пивинский, Ю.Е. Полувековая эпоха развития отечественной кварцевой керамики. Часть 2. // Новые огнеупоры. – 2017. – №. 5. – С. 23-30.

31. Пивинский, Ю.Е., Дякин П.В., Горбачев Д.В., Стрельцов С.А. Получение и некоторые свойства спеченной алюмосиликатной керамики на основе ВКВС. Часть I. Новые огнеупоры. – 2013. – №. 2. – С. 30-41.

32. Пивинский, Ю.Е., Гришпун Е.М., Гороховский А.М. Разработка технологий, производство и служба формованных и неформованных огнеупоров на основе ВКВС / Ю.Е. Пивинский, Е.М. Гришпун, А.М. Гороховский // Новые огнеупоры. – 2015. – №. 5. – С. 29-39.

33. Кащеев, И.Д. Высокоэффективные огнеупоры в производстве стали / И.Д. Кащеев // Новые огнеупоры. – 2002. – №2. – С. 34–35.
34. Будников, П.П. Керамические материалы для агрессивных сред / П.П. Будников, Ф.Я. Харитонов. – М.: Стройиздат, 1971. – 272 с.
35. Павловец В. М. Огнеупорные материалы. Новокузнецк: Сибирский государственный индустриальный университет, 2010. – 210 с.
36. Liu, J. Research on the wetting and corrosion behavior between converter slag with different alkalinity and MgO-C refractories / J. Liu, H. Sheng, X. Yang, Z. He, X. Hou // Oxidation of Metals. – 2022. – P. 1-10.
37. Wang, Y.X. High-temperature wetting behavior between slag and refractory / Y.X. Wang, Y.G. Li, Y.B. Gao, Z. Huang, H.J. Zhang // Journal of Iron and Steel Research International. – 2024. – Vol. 31. – No.6. – P. 1304-1319.
38. Reynaert, C. Corrosion tests for refractory materials intended for the steel industry – A review / C. Reynaert, E. D. Y. T. A. Śnieżek, J. Szczerba // Ceramics-Silikáty. – 2020. – Vol. 64. – No.3. – P. 278-288.
39. Кащеев И.Д. Свойства и применение огнеупоров: Справочное издание. – М.: Теплотехника, 2004. – 352 с.
40. Yuan, W. The effect of the glass phase on modulus of rupture of high alumina refractories / W. Yuan, Q. Zhu, C. Deng, H. Zhu // Journal of Ceramic Science and Technology. – 2015. Vol. 6. – No.3. – P. 215-220.
41. Соколов, В.А. Влияние стеклофазы плавленолистых огнеупоров на их эксплуатационные и технологические свойства / В.А. Соколов, С.С. Киров, М.Д. Гаспарян // Новые огнеупоры. – 2023. – № 9. – С. 3-10.
42. Zhang, Y. Viscosity and Structural Characteristics of Hlsmelt Chromium-Containing Slag / Y. Zhang, K. Jiao, J. Zhang, X. Fan // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2025. – P. 1-11.
43. Pereira, A. L. Thermodynamic evaluation of viscosity behavior for CaO–SiO₂–Al₂O₃–MgO slag systems examined at the temperatures range from 1500 to 1700 °C / A. L. Pereira, J. A. Morales Pereira, W. V. Bielefeldt, A. C. Faria Vilela // Scientific Reports. – 2023. – Vol. 13. – No.1. – P. 16274.
44. Зайцев, А. И., Шахпазов, Е. Х. Развитие современной теории металлургических шлаков // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №.

2. – С. 153-156.

45. Hazra, S. Inter-property correlation of Al_2O_3 -CaO-MgO-SiO₂ quaternary slag system in blast furnace ironmaking / S. Hazra, D.D. Biswajeet, S. Pal, S. Sengupta, S. Nag, S. Seetharaman // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2024. – Vol. 45. – No.3. – P. 703-712.

46. Plešingerová, B. Analysis of corrosion of corundum refractory castables in relation to increased MgO content in dendromass ashes / B. Plešingerová, D. Medved', P. Vadász, G. Sučík, V. Petrov, R. Bakajsová, R. Dzurňák // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49. – No.16. – P. 26479-26493.

47. Стрелов К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К.К. Стрелов, И.Д. Кащеев. – М.: Металлургия, 1996. – 608 с.

48. Кащеев И.Д. Свойства и применение огнеупоров. Справочное издание / И.Д. Кащеев. – М.: Теплотехник, 2004. – 352 с.

49. Mulevanov, S.V. Aspects of the corrosion of refractories in structured ag-gressive media / S.V. Mulevanov, V.M. Nartsev, V.A. Doroganov, E.A. Doroganov, **S.V. Zaitsev** // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2012. – Vol. 53. – № 4. – P. 226-2228.

50. Jin, T. Glass-contact refractory of the nuclear waste vitrification melters in the United States: a review of corrosion data and melter life / T. Jin, M. A. Hall, J. D. Vienna, W. C. Eaton, J. W. Amoroso, B. J. Wiersma, A. A. Kruger // *International Materials Reviews*. – 2023. – Vol. 68. – No.8. – P. 1135-1157.

51. Третьяков Ю.Д. Введение в химию твердофазных материалов / Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев. – М.: Изд-во Моск. Ун-та: Наука, 2006. – 400 с.

52. Гагарин А.В. Градиентные и отрывные течения / А.В. Гагарин. – Новосибирск: НГУ, 1976. – 181 с.

53. Абдрахманов Е. С., Тусупбекова М. Ж. Огнеупоры для металлургических и литейных печей: учебное пособие // Павлодар: ПГУ им. С. Торайгырова. – 2006. – 86 с.

54. Дильдин, А.Н. Теория металлургических процессов: учебное пособие к практическим занятиям / А.Н. Дильдин, Е.В. Соколова. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. – 33 с.

55. Шаповалов А.Н. Теория металлургических процессов: Учебно-методическое пособие. –Новотроицк: НФ НИТУ «МИСиС», 2015. – 91с.

56. Кащеев И.Д., Земляной К.Г. Производство огнеупоров: Учебное пособие. – 2-е изд., стер. – СПб.: Издательство «Лань», 2021. – 344 с.

57. Николаева Р. Б. Неорганическая химия [Электронный ресурс]: в 2-х частях: учебное пособие для студентов первого курса специальности "Химия". – (Электронная библиотека СФУ). Ч. 2: Химия элементов и их соединений / С. В. Сайкова, 2015. – 94 с. – Текст: электронный. <https://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/65155>

58. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлургических расплавах / Ю.В. Найдич. – Киев: Наукова думка, 1972. – 196 с

59. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов / Е.Т. Туркдоган. – М.: Металлургия, 1985. – 344 с.

60. Стрелов К.К. Технология огнеупоров / И.Д. Кащеев, П.С. Мамыкин. – 4-е издание. – М.: Металлургия, 1988. – 528 с.

61. Явойский В.И. Металлургия стали / В.И. Явойский. – М.: Металлургия, 1983. – 584 с.

62. Абдрахманов Е.С., Тусупбекова М. Ж. Огнеупоры для металлургических и литейных печей: учебное пособие //Павлодар: ПГУ им. С. Торайгырова, 2006. – С. 16-18.

63. Pochwała, T. Modification of the microstructure of refractory materials by the impregnation process / T. Pochwała, R. Kusiorowski, A. Śliwa, B. Psiuk // *Ceramics International*. – 2021. Vol. 47. – No.22. – P. 31843-31851.

64. Афонов В.П. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ: монография / В.П. Афонов, Т.Н. Гуничева, Л.Ф. Пискунова. – Новосибирск: Изд-во «Наука», 1984. – 328 с.

65. Багаутдинов, И.З. Излучательная способность высокоглиноземистых и корундовых огнеупоров //Теория и практика современной науки. – 2017. – Т. 2. №20. – С. 69-72.

66. Абдрахманов Е.С., Тусупбекова М. Ж. Огнеупоры для металлургических и литейных печей: учебное пособие // Павлодар: ПГУ им. С. Торайгырова, 2006. – 86 с.

67. Сиомик, А.А. Исследование влияния шлакового режима на эксплуатационные свойства огнеупорных материалов при ковшовой обработке стали // Наука и

современность. – 2012. – №. 19-2. – С. 91-95.

68. Можжерин, А. В. Совершенствование дизайна и материалов футеровок сталеразливочных ковшей / А. В. Можжерин, А. П. Маргишвили, В. А. Мусевич, А. П. Дука // Новые огнеупоры. – 2016. –Т. 1. №8. – С. 31-33.

69. Itose, S. Повышение стойкости глиноземошпинельного бетона с добавкой тонкомолотого шпинельного порошка / S. Itose, M. Nakashima, T. Isobe // Journal of the Tech. Ass. of Refractories. – 2002. – №1. – С. 26 – 30.

70. Исследование характера образующихся пор, распределения их по размерам и смачивания расплавом шлака образцов из низкоцементных бетонов корундового и глиноземшпинельного составов / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, Л. А. Бабкина [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 12. – С. 16-21

71. Пилипчатин, Л.Д. Шлакоустойчивость шамотных огнеупоров с пестроцветной глиной / Л.Д. Пилипчатин // Огнеупоры и техническая керамика. – 1998. – №12 – С. 22-24.

72. Пивинский, Ю.Е. Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии. Коллоидный компонент и вяжущие свойства / Ю.Е. Пивинский, Ф.С. Каплан // Огнеупоры. – 1989. – № 2. – С. 39 – 43.

73. Серова, Л.В. Роль петрографического исследования огнеупоров в прогнозировании стойкости футеровок тепловых агрегатов / Л.В. Серова, М.А. Хороших // Огнеупоры и техническая керамика. – 2008. – №5. – С.3-5

74. Красный, Б.Л. Коррозионная стойкость огнеупоров зернистого строения в расплавах стекол Е и С / Б.Л. Красный, В.П. Тарасовский, А.Л. Кутейникова // Стекло и керамика. – 2006. – №5. – С. 23 – 25.

75. Красный, Б.Л. Хромсодержащие огнеупоры зернистого строения / Б.Л. Красный, В.П. Тарасовский, А.Б. Красный, А.Л. Кутейникова // Новые огнеупоры. – 2008. – №1. – С. 55 – 61.

76. Skripnikova, N.K. Anorthite-Containing Ceramics Based on Secondary Materials / N. K. Skripnikova, O. G. Volokitin, M. A. Semenovych [et al.] // Russian Physics Journal. – 2023. – Vol. 66, No. 2. – P. 213-218.

77. Семеновых, М. А. Процессы фазообразования в анортитсодержащей строительной керамике / М. А. Семеновых, Н. К. Скрипникова, О. Г. Волокитин // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2024. – № 9(789). – С. 41-

53.

78. Semenovykh, M.A. Technogenic Metallurgical Raw Materials for Producing Ceramic Materials with Anorthite / M. A. Semenovykh, N. K. Skripnikova, O. G. Volokitin, V. V. Shekhovtsov // Glass and Ceramics. – 2022. – Vol. 79, No. 3-4. – P. 95-98.

79. Shekhovtsov, V.V. Anorthite-Containing Building Ceramic Using Metallurgical Sludge Waste / V. V. Shekhovtsov, N. K. Skripnikova, M. A. Semenovykh, O. G. Volokitin // Glass and Ceramics. – 2021. – Vol. 78, No. 5-6. – P. 237-241.

80. Shekhovtsov, V.V. Synthesis of Mullite-Containing Ceramics in a Low-Temperature Plasma / V. V. Shekhovtsov, N. K. Skripnikova, O. G. Volokitin, R. E. Gafarov // Glass Physics and Chemistry. – 2022. – Vol. 48, No. 5. – P. 440-443.

81. Шеховцов, В.В. Синтез муллитсодержащей керамики в среде низкотемпературной плазмы / В. В. Шеховцов, Н. К. Скрипникова, О. Г. Волокитин, Р. Е. Гафаров // Физика и химия стекла. – 2022. – Т. 48, № 5. – С. 630-634.

82. Матвиенко, О.В. Исследование плавления силикатных материалов в результате воздействия низкотемпературной плазмой / О.В. Матвиенко, О.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов // Инженерно-физический журнал. – 2023. – Т. 96, № 1. – С. 152-161.

83. Шеховцов, В.В. Синтез стеклокерамики Mg_4SiO_2 в среде термической плазмы / В.В. Шеховцов, О.Г. Волокитин, В.А. Ушков, Д.А. Зорин // Известия вузов. Физика. – 2023. – Т. 66, № 1(782). – С. 3-8.

84. Шеховцов, В.В. Получение стеклокерамики системы $MgO-SiO_2$ методом плазменной плавки / В. В. Шеховцов, О. Г. Волокитин, В. А. Ушков, Д. А. Зорин // Письма в Журнал технической физики. – 2022. – Т. 48, № 24. – С. 15-18.

85. Шеховцов, В.В. Синтез волокнистого матричного каркаса в составе муллитовой керамики методом плазменного плавления / В. В. Шеховцов, Н. К. Скрипникова, О. Г. Волокитин, Р. Е. Гафаров // Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства. GlasSPSchool: Сборник тезисов Научной школы-конференции с международным участием для молодых учёных, Санкт-Петербург, 03–07 октября 2022 года. – Санкт-Петербург: ООО "Издательство "ЛЕМА", 2022. – С. 104-105.

86. Yang, Y. Improved properties of in-situ $MgAl_2O_4-TiO_2$ dense layer reinforced low-carbon MgO -based refractories / Y. Yang, M. Yang, Z. Huang, J. Zhao, W. Zhao, D.

- A. Yang, L. Gong // *Ceramics International*. – 2023. – Т.49. – № 21. – С. 33842-33850.
87. Мюллер, М.А. Важность явления коррозии при эксплуатации шибберных плит / М.А. Мюллер, В.М. Визель // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2007. – №8. – С. 34-38.
88. Хлыстов, А.И. Физико-химический аспект повышения долговечности огнеупорных футеровочных материалов / А.И. Хлыстов // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2004. – №10. – С. 2-7.
89. Хлыстов, А.И. Повышение стойкости и долговечности алюмосиликатных огнеупоров в углеродсодержащей среде / А.И. Хлыстов, С.В. Соколова, Д.В. Марков // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2005. – №11. – С. 47-49.
90. Захаров, А.В. Квантовая теория долговечности огнеупоров / А. В. Захаров, У.Ш. Шаяхметов, Г.С. Батршина // *Промышленные процессы и технологии*. – 2024. – Т. 4, № 2. – С. 60-66.
91. Zakharov, A. V. Theory and methodology for determining the durability of highly refractory materials / A. V. Zakharov, U. Sh. Shayakhmetov, G. S. Batrshina // *Scientific research of the SCO countries: synergy and integration: Proceedings of the International Conference, Beijing, 20 декабря 2022 года*. – Beijing: Инфинити, 2022. – P. 89-96.
92. Мухамедзянова, А.А. Изменение физико-химических свойств нанокерамических композиций на основе пирофиллит-содержащего сырья / А.А. Мухамедзянова, У.Ш. Шаяхметов, Н.Х. Азаугильдина, И.А. Ихсанов // *Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии*. – 2021. – № 4(348). – С. 124-130.
93. Хлыстов А.И. Теоретические и технологические принципы повышения долговечности огнеупорных футеровочных материалов: Дис. на соиск. учен. степ. д.т.н. / Сам. госуд. архит.-строит. унив-т. Самара, 2004. – 450 с.
94. Хлыстов, А.И. Физико-химический аспект повышения долговечности огнеупорных футеровочных материалов // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2004. – №10. – С. 2-7.
95. Синицин, Д.А. Наноструктурированная пенокерамика строительного назначения: технология производства и применения / Д.А. Синицин, У.Ш. Шаяхметов, О.Н. Рахимова [и др.] // *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*. – 2021. – Т. 13, № 4. – С. 213-221.

96. Захаров, А.В. Волокнистые уплотненные высоко огнеупорные теплоизоляционные материалы с поглотителем теплового излучения / А.В. Захаров, У.Ш. Шаяхметов, А.Р. Хамидуллин [и др.] // Современные технологии композиционных материалов : Материалы IX Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием, Уфа, 25 апреля 2024 года. – Уфа: Уфимский университет науки и технологий, 2024. – С. 49-57.

97. Резяпов, Р.Д. Технология жаростойкого огнеупорного блока / Р. Д. Резяпов, А. Р. Хамидуллин, У. Ш. Шаяхметов [и др.] // Современные технологии композиционных материалов: Материалы VIII Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием, Уфа, 13–14 апреля 2023 года / Отв. редактор У.Ш. Шаяхметов. – Уфа: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Уфимский университет науки и технологий", 2023. – С. 118-126.

98. Риянова, А.Р. Технология изделий из композиционной керамики / А. Р. Риянова, Н. Х. Азаугильдина, А. С. Усманов, У. Ш. Шаяхметов // Современные технологии композиционных материалов : материалы VI Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием, Уфа, 15 апреля 2021 года. – Уфа: Башкирский государственный университет, 2021. – С. 147-151.

99. Захаров, А.В. Определение остаточного ресурса керамических и металлических материалов повышенной точности / А.В. Захаров, У.Ш. Шаяхметов, И.В. Недосеко, Н.А. Кулигин // Конструкции из композиционных материалов. – 2024. – № 1(173). – С. 44-47.

100. Патент № 2817261 С1 Российская Федерация, МПК G01N 21/00, F17D 5/06. Способ определения остаточного ресурса керамических и металлических материалов: № 2023133589: заявл. 18.12.2023: опубл. 12.04.2024 / А.В. Захаров, Г.С. Батршина, У.Ш. Шаяхметов; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Уфимский университет науки и технологий".

101. Патент № 2831581 С1 Российская Федерация, МПК G01N 3/60, C21B 7/24. Способ определения остаточного ресурса пористых и композиционных кера-

мических материалов футеровки высокотемпературных печей: № 2024106676: заявл. 14.03.2024: опубл. 09.12.2024 / А.В. Захаров, У.Ш. Шаяхметов, И.В. Недосеко; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Уфимский университет науки и технологий".

102. Камели, С. Анализ механизма износа MgO – C -кирпича шлакового пояса сталеразливочных ковшей / С. Камелли, М. Лабадие // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – №3. – С. 22-26.

103. Грубер, Д. Влияние необратимого расширения футеровки разливочного ковша на ее термомеханические характеристики / Д. Грубер, Т. Ауэр, Х. Хармут, Г. Бухебнер // Огнеупоры и техническая керамика. – 2008. – №11-12. – С. 67-70.

104. Суворов, С.А. Взаимодействие периклазовых карбонированных огнеупоров с конвертерными шлаками / С.А. Суворов, В.В. Козлов, В.А. Мусевич // Огнеупоры и техническая керамика. – 2008. – №10. – С. 7-11

105. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах / С.И. Попель. – М.: Металлургия, 1994. – 440 с.

106. Мальков, М.А. Огнеупоры для черной металлургии / М.А. Мальков // Огнеупоры и техническая керамика. – 2008. – №10. – С. 39-41.

107. Chen, Y. Slag line dissolution of MgO refractory / Y. Chen, G. Brooks, S. Nightingale // Canadian Metallurgical. – 2005. Vol 44. – № 3. – P. 323-330.

108. Суворов, С. А. Воздействие расплава шлака на огнеупор / С. А. Суворов // Новые огнеупоры. – 2005. – №6. – С. 86 – 89.

109. Лавриненко, В.А. Коррозионно – стойкие композиционные материалы на основе AlN – Al_2O_3 с металлической связкой (Ni – Cr – Al) / В.А. Лавриненко, А.Д. Панасюк, И.П. Нешпор, А.Б. Белых // Новые огнеупоры. – 2006. – №12. – С. 42-44

110. Андрианов Н. Т. и др. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов / Под ред. И. Я Гузмана // М.: ООО Риф «Стройматериалы», 2012. – 496 с.

111. Йошицугу, Д. Повышение стойкости цирконографитовых материалов с помощью нанотехнологий / Д. Йошицугу, К. Морикава, Й. Йошитоми, К. Асано // Огнеупоры и техническая керамика. – 2008. – №10. – С. 55-59.

112. Luo, M. Microstructure and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes containing Al_2O_3 – C refractories with addition of polycarbosilane / M. Luo, Y.

Li, S. Jin, S. Sang, L. Zhao, Q. Wang, Y. Li // *Ceramics international*. – 2013. Vol. 39 №5. – С. 4831-4838.

113. Ju, M. Advanced Al_2O_3 –SiC– SiO_2 –C refractories with B_2O_3 addition / M. Ju, M. Cai, J. Nie, Y. Liang, M. Guo // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47. – №20. – С. 29525-29531.

114. Кинькай, Л. Коррозионная стойкость высокоглиноземистых графитсодержащих огнеупоров к расплавам при восстановительной плавке / Л. Кинькай, Л. Киньёу, Л. Йи // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2007. – №10. – С. 37-41.

115. Эбрахим, Н. Влияние количества SiC на физические, механические и коррозионные свойства бетона в системе Al_2O_3 – SiC – C / Н. Эбрахим, А. Сабири, Х. Сарпулаки, Ф. Голестани-Фард // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2007. – №4. – С. 36-40.

116. Овсянников, В.Г. Служба высокоглиноземистых огнеупоров в футеровке передвижных миксеров ОАО ММК / В.Г. Овсянников, А.Н. Никифоров, М.Е. Воронков, В.Ф. Маркин, А.А. Комаров // *Новые огнеупоры*. – 2002. – №3. – С. 48 – 51.

117. Примаченко, В. В. и др. Усовершенствованные огнеупорные изделия и материалы для металлургической промышленности / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, В. А. Устиченко [и др.] // *Новые огнеупоры*. – 2007. – №. 11. – С. 59-64.

118. Кравецкий, Г.А. Композиционные огнеупорные защитные покрытия углегафитовых материалов / Г.А. Кравецкий, Т.Д. Фирсова, С.А. Колесников // *Новые огнеупоры*. – 2008. – №10. – С. 45 – 50.

119. Шаропова, В.В. Перспективы применения алюмосиликатных огнеупоров для алюминиевых электролизеров. Ч.4. О смачиваемости алюмосиликатных огнеупоров расплавом промышленного электролита и фторидом натрия / В.В. Шаропова, Б.П. Середа, Д.Ю. Богуславский, И.П. Малышев, В.Д. Троян, Н.А. Трошенков // *Новые огнеупоры*. – 2008. – №1. – С. 17 – 21.

120. Дымченко, Е.Н. Пути повышения стойкости промежуточных ковшей / Е.Н. Дымченко, Т.В. Лапшина, С.П. Черненко, А.Г. Коваленко // *Новые огнеупоры*. – 2008. – №2. – С. 6 – 8.

121. Абдрахимова, Е.С. Влияние полевошпатового концентрата на химиче-

скую стойкость кислотоупоров, полученных на основе глинистых материалов различного химико-минерального состава / Е.С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. – 2008. – №11. – С. 19 – 22.

122. Завёрткин, А.С. Влияние состава шихты на стойкость футеровки индукционной тигельной печи / А.С. Завёрткин // Новые огнеупоры. – 2008. – №5. – С. 41–43.

123. Пареньков, А.Е. Композиционные огнеупорные для наиболее нагруженных участков доменных печей / А.Е. Пареньков, Ф.Л. Скуридин, А.Н. Пыриков // Новые огнеупоры. – 2009. – №2. – С.3–6

124. Аксельрод, Л.М. Предотвращение процесса затягивания канала сталеразливочного узла промежуточного ковша МНЛЗ // А.А. Вяткин, Н.А. Вяткина, О.В. Надымова, В.Г. Сыскин, В.Г. Овсянников, В.М. Белобородов, И.М. Захаров // Новые огнеупоры. – 2007. – № 2 – С. 9-14.

125. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, – 2005. – 416 с.

126. Защитные покрытия: учеб. пособие / М.Л. Лобанов, А.С. Юровских, Н.И. Кардолина, Н.Г. Росина. - Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2014. – 200 с.

127. Металлические и керамические покрытия: Получение, свойства и применение / М. Хокинг, В. Васантасри, П. Сидки; Пер. с англ. Э.М. Лазарева и др. под ред. Р.А. Андриевского. - Москва: Мир, 2000. – 516 с.

128. Бондаренко, Д. О. Термические и газодинамические методы нанесения функциональных покрытий. Перспективы детонационного напыления / Д. О. Бондаренко, Д. С. Подгорный, В. В. Строкова // Строительные материалы. – 2024. – № 5. – С. 48-69.

129. Maksumova, A.M. 5Thermal Atomic Layer Deposition of Aluminum–Molybdenum Oxide Films Using Trimethylaluminum, Molybdenum Dichloride Dioxide and Water / A. M. Maksumova, I. S. Bodalev, S. G. Gadzhimuradov [et al.] // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2024. – Vol. 97, No. 7. – P. 595-607.

130. Максумова, А.М. Исследование тонких пленок MoO_3 и TiHMoO_4 , полученных атомно-слоевым осаждением / А. М. Максумова, И. С. Бодалев, И. М. Абдулагатов [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2024. – Т. 69, № 1. – С. 110-119.

131. Ezhovskii, Yu. K. Molecular Layering of an Additive Layer of Silicon Dioxide on Anodized Tantalum and Niobium Oxides / Yu. K. Ezhovskii, S. V. Mikhailovskii // Russian Microelectronics. – 2024. – Vol. 53, No. 1. – P. 65-69.

132. Ежовский, Ю. К. Молекулярное наслаивание оксидных наноструктур на поверхности металлических матриц / Ю. К. Ежовский, С. В. Михайловский // Микроэлектроника. – 2022. – Т. 51, № 2. – С. 110-117.

133. Ежовский, Ю. К. Формирование и диэлектрические характеристики нанослоев в структурах металл-диэлектрик-металл / Ю. К. Ежовский // Материаловедение. – 2024. – № 5. – С. 28-33.

134. Бобров, Г.В. Нанесение неорганических покрытий / Г.В. Бобров, А.А. Ильин. – М.: Интермет Инженеринг, 2004. – 624 с.

135. Ситников, А. А. и др. Определение скорости и температуры частиц алюмоматричного композиционного материала в двухфазном детонационно-газовом потоке / А.А. Ситников, А.В. Собакин, В.И. Яковлев, М.В. Логинова, Н.А. Макарова, А.П. Свиридов // Ползуновский вестник. – 2014. – №. 4-2. – С. 207-210.

136. Kovaleva, M. Zircon-based ceramic coatings formed by a new multi-chamber gas-dynamic accelerator / M. Kovaleva, M. Prozorova, M. Arseenko, Y. Tyurin, O. Kolisnichenko, M. Yapryntsev, V. Sirota // Coatings. – 2017. – Vol. 7. – № 9. – P. 142.

137. Kovaleva, M. G. Layered structure of CoCrAlY/ZrSiO₄/Al₂O₃ coatings before and after thermal treatment / M.G. Kovaleva, V.V. Sirota, V.M. Beresnev, Y.N. Tyurin, O.N. Vagina, I.A. Pavlenko // Journal of nano-and electronic physics. – 2019. – Vol. 11. – №. 6. – P. 06025-1.

138. Кравченко, И.Н. Эффективные технологические методы нанесения покрытий газопламенным напылением / И.Н. Кравченко, В.М. Корнеев, А.А. Коломейченко, И.Е. Пупавцев //Агроинженерия. – 2015. – №. 1 (65). – С. 36-41.

139. Коломейченко, А.В. Оборудование и технологические рекомендации для нанесения покрытий электродуговой металлизацией / А.В. Коломейченко, А.О. Горленко, В.Н. Логачев, Н.В. Титов // Транспортное машиностроение. – 2022. – №. 4 (4). – С. 44-50.

140. Liu, F. Experimental and numerical analysis of a novel reverse-polarity plasma torch with transferred arc hot-wall nozzle for atmospheric plasma spraying of

YSZ coatings / F. Liu, D. Yu, Q. Zhang, Y. Liu, J. Yao // Surface and Coatings Technology. – 2023. – Т. 459. – С. 129413.

141. Gaur A., Pandel U., Sharma S. A study of investigating the effects of variables and assessing the efficiency of air plasma spray as a coating technique / A. Gaur, U. Pandel, S. A Sharma // Materials Today: Proceedings. – 2023.

142. Марков, М.А. Исследование микроструктуры реакционно-спеченной карбидокремниевой керамики с применением подходов цифрового материаловедения / М. А. Марков, А. Г. Чекурязев, М. М. Сычев [и др.] // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 2024. – № 6. – С. 98-107.

143. Марков, М.А. Высокотемпературные испытания на изгиб реакционно-спеченных керамических материалов на основе карбида кремния / М. А. Марков, С. В. Вихман, А. Н. Беляков [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2023. – Т. 96, № 1. – С. 21-26.

144. Уголков, В.Л. Золь-гель синтез порошков для получения керамических композитов на основе циркона в двухступенчатом микрореакторе / В. Л. Уголков, Ю. С. Кудряшова, А. В. Осипов [и др.] // Теоретические основы химической технологии. – 2024. – Т. 58, № 5. – С. 557-571.

145. Gumbatalieva, E. E. Aspects of Formation of Hollow Spherical Ceramic Products by Centrifugal Casting / E. E. Gumbatalieva, Ya. G. Dyatlova // Refractories and Industrial Ceramics. – 2023. – Vol. 63, No. 5. – P. 507-511.

146. Wang, G. Effect of heat treatment in air on bonding strength and micro-structure of Al_2O_3 -13 wt% $\text{TiO}_2/\text{NiCrAl}$ coating prepared by air plasma-spray process / G. Wang, Z. Zhou, Z. Wang, J. Shao, H. Liu, Y. Yi // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2016. – Vol. 52. – P. 1064-1069.

147. Kollenberg, W. Z. Keramische Schichten – HerstellunK und Anwendung / W. Z. Kollenberg // Keram. – 2007 – № 3. – P. 168–171.

148. Syed, A. A. Influence of substrate surface conditions on the plasma sprayed ceranrm and netallic particles flattening / A.A. Syed, A. Denozrjean, B. Kannavrr, P. Fauchaie, P. Denoirjean, A. A. Khan, J.C. Lubbe // Coat. Technol. – 2005. – №7. – С. 2317–2331.

149. Вурзель Ф.Б. Плазменное нанесение керамических покрытий на кварцевые трубы / Ф.Б. Вурзель, В.А. Хмельник, В.Ф. Назаров // Плазменные процессы и

аппараты: сб. тр. / Минск. – Изд-во ИТМО им. А.В. Лыкова АН БССР, 1984. – С. 158-173.

150. Пат. США, кл. 106–57, С 04 b 35/48. Zirconium oxide series spraying material / Shiroyama Masaharu, Noguchi Eiji; Nippon Tungsten Co., Ltd., JSfe №3753745; заявл. 04.06.71; опубл. 21.08.73, приор. 04.06.70.

151. Пат. США, кл. 252 – 1, В 05 b 7/20, С 04 b 35/48 Free-flowing plasma spray powder / Krystyniak Casimir W.; General Electric Co. – №3645894; заявл. 16.08.68; опубл. 29.07.72.

152. Демин, Е.Н. Влияние состава высокотемпературных поверхностноактивных веществ на служебные характеристики огнеупоров / Е.Н. Демин, А.В. Сарычев, С.И. Казаков // Новые огнеупоры. – 2005. – №1. С.

153. Страхов, В.И. О шлакоустойчивости огнеупоров на основе диоксида циркония / В.И. Страхов, А.И. Арсирый, В.П. Мигаль, И.В. Саккулина // Огнеупоры и техническая керамика. – №6. – 2007. – С.27.

154. Питак, Н.В. Взаимодействие муллитокорундовых огнеупоров со щелочами в условиях переменных газовых сред / Н.В. Питак // Огнеупоры. – 1995. – №7. – С. 24.

155. Примаченко, В.В. Тигли на основе корунда для индукционной плавки жаропрочных сплавов / В.В. Примаченко, В.А. Устиченко, С.В. Чаплянко // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – №9. – С. 9–13.

156. Кащеев, И.Д. Основы формирования защитных покрытий на огнеупорах / И.Д. Кащеев // Огнеупоры. – 1991. – №3. – С. 5–7.

157. Кащеев И.Д. Свойства и применение огнеупоров / И.Д. Кащеев. – М.: Теплотехник, – 2004. – 352 с.

158. Evtushenko, E.I. Modification of refractory ceramic composites with coatings based on compounds of titanium and zirconium / E.I. Evtushenko, V.A. Doroganov, V.M. Nartsev, I.Yu. Moreva, **S.V. Zaitsev**, S.Yu. Kolomytseva // Refractories and Industrial Ceramics. – 2011. – Vol. 52. – №4. – P. 272-277.

159. Эпик А.П. Методы получения покрытий из тугоплавких соединений на металлах / А.П. Эпик // Высокотемпературные покрытия: тр. семинара по жаростойким покрытиям 26-28 мая 1965 г. / Ленинград, – М. – Л.: Наука, – 1967. – С. 30–43.

160. Немец, И.И. Корундовые бетоны на модифицированных фосфатсодержащих вяжущих // И.И. Немец, Ю.Н. Трепалина, Е.А. Дороганов // Новые огнеупоры. – 2008. – №5. – С. 32 –34.

161. Косенко, Н.Ф. Комбинированное активирование как метод понижения температуры спекания корундовых огнеупоров. Часть 4. Получение плотных огнеупоров на основе корунда, модифицированного ортофосфорной кислотой и молибден- и вольфрамсодержащими кислотными добавками / Н.Ф. Косенко, М.А. Смирнова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2008. – №2. – С. 3.

162. Бородай, С.П. Исследование влияния термической обработки на структурные превращения в алюмоборфосфатном связующем / С.П. Бородай, Т.Ф. Баранова, И.С. Палий // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – №6. – С. 32.

163. Трепалина, Ю.Н. Огнеупорные бетоны и покрытия на основе модифицированных вяжущих суспензий / Ю.Н. Трепалина // Керамика и огнеупоры: перспективы решения и нанотехнологии: сб. докл. II семинара-совещания ученых, преподавателей, ведущих специалистов и молодых исследователей 4-6 февраля 2009 г. / Белгород. – Изд-во БГТУ, 2009. – С. 264.

164. Леонова, Ю.Н. Перспективные фосфатсодержащие бетоны на основе корунда и боксита. / Ю.Н. Леонова // Сооружения, конструкции, технологии и строительные материалы XXI века: сб. докл. II Междунар. конф. – шк. – сем. молод. учен., асп. и докторантов // Белгород. – Изд-во БелГТАСМ, 1999. – Ч.2 – С. 108–110.

165. Немец, И.И. Стеклоустойчивые защитные покрытия на основе механохимических фосфатсодержащих вяжущих / И.И. Немец, Н.С. Бельмаз, Ю.Н. Леонова и др. // Научно-технические достижения и проблемы в области стекла, стеклокристаллических материалов, керамических изделий и огнеупоров. Сб. докл. / Белгород: Изд. БелГТАСМ. – 1997. – Ч.2 – 3. С. 106-108.

166. Фрейденберг, А.С. Защитные покрытия для увеличения срока службы футеровки чугуновыпускных желобов доменных печей / А.С. Фрейденберг, И.Н. Сорокин // Огнеупоры. – 1983. – №10. – С. 47 – 49.

167. Стрелов К.К. Структура и свойства огнеупоров / К.К. Стрелов – М.: Металлургия, 1982. – 208 с.

168. **Зайцев, С.В.** К возможности поверхностного модифицирования керамических композитов, работающих в высокотемпературных и агрессивных средах

[Электронный сборник] / V Международный студенческий форум «Образование, наука, производство», Белгород, 15–16 апреля 2011 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. – 2016. – С. 1-4.

169. Бакунов, В.С. Оксидная керамика: спекание, ползучесть: учеб. пособие / В.С. Бакунов, А.В. Беляков, Е.С. Лукин, У.Ш. Шаяхметов – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2007. – 584 с.

170. Демиденко Л.М. Высокоогнеупорные композиционные покрытия / Л.М. Демиденко – М.: Металлургия, 1979. – 216 с.

171. Mack, D. E. Metal-glass based composites for application in TBC-systems / D.E. Mack, R. Vaßen, D. Stöver, S.M. Gross //Journal of thermal spray technology. – 2006. – Vol. 15. – P. 652-656.

172. Parthiban, K. Parthiban K. Mitigating TGO growth with glass-ceramic based thermal barrier coatings for gas turbine applications / K. Parthiban, S. Bysakh, A. Date, E. Kandare, S. Ghosh //Materials Today Communications. – 2024. – Vol. 41. – P. 111090.

173. Ковалёва, М. Г. Стеклокерамические термостабильные композиционные покрытия ZrB_2 -24MoSi₂-5Y₂O₃-10Al на поверхности углеродсодержащих материалов / М.Г. Ковалёва, В.Ю. Новиков, В.В. Сирота //Современные материалы, техника и технологии. – 2021. – Т. 4. – № 37. – С. 16-23.

174. Li, X. Property of TiO₂-15MgAl₂O₄ electrical-heating coating prepared by atmospheric plasma spraying and hydrogen heat treatment / X. Li, K. Yang, D. Wang, C. Deng, Y. Zhou // Coatings. – 2020. – Vol. 10. – №2. – P. 177.

175. Ghara, T., Bandyopadhyay P. P. Mechanical properties and residual stress depth profiles of plasma sprayed ceramic coatings deposited under comparable particle temperature and velocity // Journal of Thermal Spray Technology. – 2022. – Vol. 31. – №. 6. – С. 1889-1905.

176. Wen, P. Effect of Sealing Treatment on the Dielectric Properties of Plasma-Sprayed Al₂O₃ Coatings / P. Wen, X. Wang, B. Tang, D. Wang, W. Dong, L. Wang // Journal of Thermal Spray Technology. – 2023. – Т. 32. – №. 7. – С. 1940-1948.

177. Gulyaev, I. Microstructure formation properties of ZrO₂ coating by powder, suspension and liquid precursor plasma spray-ing / I. Gulyaev, V. Kuzmin, E. Kornienko, S. Vashchenko, D. Sergachev // Materials Today: Proceedings. – 2019. – Vol. 11. – P. 430-435.

178. Govande, A.R. Carbide-based thermal spray coatings: A review on performance characteristics and post-treatment / A. R. Govande, A. Chandak, B. R. Sunil, R. Dumpala //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2022. – Vol. 103. – P. 105772.

179. Патент № 2711277 С1 Российская Федерация, МПК С23С 16/26, С23С 16/455. Способ нанесения углеродного покрытия: № 2019131274: заявл. 02.10.2019: опубл. 16.01.2020 / О. А. Власов, Я. В. Казанцев, Е. Ю. Подшибякина; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Сибирский федеральный университет".

180. Kumar, A., Mulik, R. S. Improving tribological behavior of titanium nitride (TiN) hard coatings via zirconium (Zr) or vanadium (V) doping //Tribology International. – 2023. – Vol. 189. – P. 108997.

181. Гузанов, Б. Н., Обабков Н. В., Мигачева Г. Н. Разработка и исследование многослойных комбинированных покрытий высокотемпературного назначения // Sciences of Europe. – 2017. – №. 16-1 (16). – С. 83-88.

182. Патент № 2763698 С1 Российская Федерация, МПК С23С 28/00, С23С 24/08, С25D 11/08. Способ получения функционально-градиентных покрытий на металлических изделиях: № 2021128392: заявл. 28.09.2021: опубл. 30.12.2021 / А. В. Хорев, М. Г. Фот, Д. А. Геращенко Марков М.А., Пантелеев И.Б., Олонцев Е.О.; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Невский инструментальный завод".

183. Владимиров, В.С. Новое поколение теплозащитных и огнеупорных материалов. Часть I. Физико-химические и технологические основы создания новых перспективных СВС- материалов / В.С. Владимиров, И.А. Карпухин, С.Е. Мойзис / Новые огнеупоры. – 2008. – №5. – С. 12.

184. Владимиров, В.С. Использование для металлургических и литейных производств новых огнеупорных СВС-материалов и покрытий с повышенными эксплуатационными свойствами / В.С. Владимиров, А.П. Галаган, И.А Карпухин и др. // Автоматизированные ночные агрегаты и энергосберегающие технологии в металлургии: тез. докл. конференции НИИ "Стали". – М: МИСиС. – 2002 – С. 570–574.

185. Каблов, Е. Н. и др. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы // Российский химический журнал. – 2010. – Т. 54. –

№. 1. – С. 20-24.

186. Сирота, В.В. Применение детонационных технологий формирования порошковых металлокерамических мишеней-катодов для магнетронного распыления / **С.В. Зайцев**, Д.С. Прохоренков, М.В. Лимаренко, А.А. Скиба, М.Г. Ковалева // СТИН. – 2023. – № 5. – С. 30-33.

187. Tyurin, Y. U. Performance and economic characteristics of multi-chamber detonation sprayer used in thermal spray technology / Y. U. Tyurin, O. Kolisnichenko, J. Jia, N. Vasilik, M. Kovaleva, M. Prozorova, V. Sirota // International Thermal Spray Conference. – DVS Media GmbH. – 2016. – Vol. 83768. – P. 630-634.

188. Агеев О.А. Карбид кремния: технология, свойства, применение / О. А. Агеев, А.Е. Беляев, Н.С. Болтовец, В.С. Киселев, Р.В. Конакова, А.А. Лебедев, В.В. Миленин, О.Б. Охримченко, В.В. Поляков, А.М. Светличный, Д.И. Чередниченко. – Харьков: ИСМА, 2010. – 532 с.

189. Гнесин, Г. Г. Карбидокремниевые материалы. // М.: Металлургиздат, 1977. – 215 с.

190. Kodirov, B. Silicon carbide synthesis in a solar oven from natural raw materials / B. Kodirov, C. Rayimkulova, D. Kholmurodova, D. Turgunov // E3S Web of Conferences. – EDP Sciences, 2024. – Vol. 508. – P. 01005.

191. Izhevskiy, V. A. Review article: silicon carbide. Structure, properties and processing / V.A. Izhevskiy, L.A. Genova, J. C. Bressiani, A.H.A. Bressiani // Cerâmica. – 2000. – Vol. 46. – С. 4-13.

192. Perepelitsyn, V. A., Phase transformations of concrete of the Al_2O_3 –SiC–C system during slag resistance testing / V. A. Perepelitsyn, L. V. Ostryakov, M. N. Dunaeva, A. Y. Kolobov, // Refractories and Industrial Ceramics. – 2018. – Vol. 59. – № 4. – P. 350-358.

193. **Зайцев, С.В.** Исследование свойств искусственных керамических вяжущих в системе Al_2O_3 - SiO_2 -SiC / С.В. Зайцев, В.А. Дороганов, Е.А. Дороганов, Е.И. Евтушенко // Новые огнеупоры. – 2016. – № 10. – С. 32-36.

194. **Зайцев, С.В.** Искусственные керамические вяжущие на основе кремния и карбида кремния для карбидкремниевых огнеупоров на нитридной связке / С.В. Зайцев, Е.А. Дороганов, В.А. Дороганов, Е.И. Евтушенко, О.К. Сыса // Новые огнеупоры. – 2019. – № 9. – С. 25-30.

195. Немцева М. П., Филиппов Д. В. Методические указания к лабораторному практикуму по курсам «Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия» /Под ред. МВ Улитина; ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2006. – 32 с.

196. **Зайцев, С.В.** Исследование искусственных керамических вяжущих муллитокорбидкремниевых состава и композитов на их основе / С.В. Зайцев, В.А. Дороганов, Е.А. Дороганов, Е.И. Евтушенко // Новые огнеупоры. – 2017. – № 2. – С. 46-49.

197. Патент № 2740392 Российская Федерация, МПК C04B 35/567, C04B 35/65. Способ получения карбидокремниевых огнеупоров: № 2019133641: заявл. 2019.10.22: опубл. 2021.01.13 / Бессмертный В.С., Бондаренко Н.И., Дороганов В.А., Евтушенко Е.И., **Зайцев С.В.** – 6 с.

198. **Зайцев, С.В.** Исследование тонкодисперсных модифицирующих добавок для огнеупорных бетонов / С.В. Зайцев, В.А. Дороганов, Е.А. Дороганов, Т.А. Вареникова // Международная конференция огнеупорщиков и металлургов, Москва, 6-7 апреля 2017 года. – Москва: Новые огнеупоры. – 2017. – № 3. – С. 41-42.

199. **Зайцев, С.В.** Муллитокорборундовое искусственное керамическое вяжущее и его свойства / С. В. Зайцев, А. Э. Пивинский // Образование, наука, производство: VIII Международный молодежный форум, Белгород, 15–16 октября 2016 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. – 2016. – С. 21-25.

200. **Зайцев, С.В.** Карборундовые огнеупорные бетоны на основе искусственного керамического вяжущего / С.В. Зайцев, В.А. Дороганов, Р.Н. Ястрибинский, Г.Г. Бондаренко // Перспективные материалы. – 2024. – № 10. – С. 37-47.

201. **Зайцев, С.В.** Коррозионная стойкость муллитокорборундовых огнеупорных композитов / С.В. Зайцев, В.А. Дороганов, Е.А. Дороганов, Т.А. Вареникова, М.А. Смирнова // Новые огнеупоры. – 2017. – № 10. – С. 38-41.

202. Дороганов В.А., Евтушенко Е.И. Огнеупорные керамобетоны. Монография. Saarbrücken: LAB LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011. – 188 с.

203. **Зайцев, С.В.** Оценка эффективности лабораторной установки по определению смачиваемости огнеупоров силикатными расплавами методом «лежащей капли» / С.В. Зайцев, В.В. Строкова, В.А. Дороганов, В.В. Сирота // СТИН. – 2025. – № 4. – С. 16–19.

204. **Зайцев, С.В.** Установка для определения смачиваемости поверхности высокотемпературными силикатными расплавами / С.В. Зайцев, В.В. Строкова, В.А. Дороганов // Вестник машиностроения. – 2025. – № 5. – С. 410-414.

205. **Зайцев, С.В.** Исследование коррозионной стойкости огнеупорных композитов на основе муллитокарбидкремниевое искусственного керамического вяжущего / С.В. Зайцев, В.А. Дороганов, Е.А. Дороганов, Т.А. Вареникова // Международная конференция огнеупорщиков и металлургов, Москва, 6-7 апреля 2017 года. – Москва: Новые огнеупоры. – 2017. – № 3. – С. 41.

206. Бирюкова, А.А., Особенности эксплуатации и коррозии периклазохромитовых огнеупоров при электротермической переработке свинецсодержащих продуктов / А.А. Бирюкова, Т.А. Тихонова, А.В. Боронина // Новые огнеупоры. 2015. – № 6. – С. 3-8.

207. Perepelitsyn, V.A. Material Composition and Microstructure of Ceramic Stack and Hearth of JSC EVRAZ NTMK Blast Furnace No. 6 After Service Refractory Microstructure After Service / V. A. Perepelitsyn, K. G. Zemlyanoi, K. V. Mironov, A. A. Forshev, F. P. Nikolaev, D. V. Sushnikov, // Refractories and Industrial Ceramics. – 2023. – Vol. 64. – № 1. – P. 1-5.

208. Kovaleva, M. Deposition and characterization of Al_2O_3 coatings by multi-chamber gas-dynamic accelerator / M. Kovaleva, Y. Tyurin, N. Vasilik, O. Kolisnichenko, M. Prozorova, M. Arsenko, E. Danshina, // Surface and Coatings Technology. –2013. – Vol. 232. – P. 719-725.

209. Churikov, A.S. Production of high-emission coatings by detonation spray coating method / A. S. Churikov, **S. V. Zaitsev** // Advanced High Entropy Materials: Abstracts of the V International Conference and School, Saint-Petersbur, 09–13 октября 2023 года. – Saint-Petersburg: ООО "Заневская площадь". – 2023. – P. 33.

210. **Зайцев, С.В.** Защитные покрытия, нанесенные детонационным методом на огнеупорные материалы / С. В. Зайцев // Современные проблемы горно-метал-

лургического комплекса. Наука и производство: материалы двадцать первой Всероссийской научно-практической конференции, Старый Оскол, 29 ноября 2024 года. – Старый Оскол: Национальный исследовательский технологический университет "МИСИС". – 2024. – С. 31-36.

211. **Зайцев, С.В.** Структура и свойства детонационных покрытий Al_2O_3 и MgAl_2O_4 на огнеупорных материалах футеровки сталеплавильных агрегатов / С.В. Зайцев, В.В. Строкова, В.В. Сирота, Д.О. Бондаренко // CIS Iron and Steel Review. – 2025. – Vol. 29. – P. 37-42.

212. Szczerba, J. Influence of raw materials morphology on properties of magnesia-spinel refractories / J. Szczerba, Z. Pędzich, M. Nikiel, D. Kapuścińska // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – Vol. 27. – № 2–3. P. 1683–1689.

213. Sirota, V.V. Effect of powder morphology on the structure and properties of Al_2O_3 based coatings obtained by detonation spraying. / V.V. Sirota, **S.V. Zaitsev**, M.V. Limarenko, D.S. Prokhorenkov, A.S. Churikov // Construction Materials and Products. – 2024. – Vol. 7. – № 5. – P. 1-10.

214. Du, H. Study on porosity of plasma-sprayed coatings by digital image analysis method / Du H., Lee S.W., Shin J.H. // Journal of thermal spray technology. – 2005. – Vol. 14. – P. 453-461.

ПРИЛОЖЕНИЯ

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В.Г. ШУХОВА**



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной
и инновационной деятельности

Т.М. Давыденко

«14» октября 2024 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

на производство искусственного керамического вяжущего
из муллит-карборундового состава

СОГЛАСОВАНО

Директор ООО «Техкерам»

А.С. Глирук
«15» октября 2024 г.



РАЗРАБОТАНО

Д-р техн. наук, профессор

В.В. Строкова
«15» октября 2024 г.

Канд. техн. наук, доцент

В.А. Дороганов
«15» октября 2024 г.

Инженер исследователь

С.В. Зайцев
«15» октября 2024 г.

Белгород 2024 г.

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В.Г. ШУХОВА**



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной
и инновационной деятельности

Т.М. Давыденко

«15» октября 2024 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

на производство огнеупоров на основе искусственного керамического вяжущего
и заполнителя из высокоглиноземистого шамота

СОГЛАСОВАНО

Директор ООО «Техкерам»

А.С. Гливуку

«15» октября 2024 г.



РАЗРАБОТАНО

Д-р техн. наук, профессор

В.В. Строкова

«15» октября 2024 г.

Канд. техн. наук, доцент

В.А. Дороганов

«15» октября 2024 г.

Инженер исследователь

С.В. Зайцев

«15» октября 2024 г.

Белгород 2024 г.

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В.Г. ШУХОВА**



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной
и инновационной деятельности

Т.М. Давыденко

«15» октября 2024 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

по нанесению защитных покрытий
методом детонационного напыления

СОГЛАСОВАНО

Директор ООО «Техкерам»

А.С. Глирук

«15» октября 2024 г.



РАЗРАБОТАНО

Д-р техн. наук, профессор

В.В. Строкова

«15» октября 2024 г.

Канд. техн. наук, доцент

В.А. Дороганов

«15» октября 2024 г.

Инженер исследователь

С.В. Зайцев

«15» октября 2024 г.

Белгород 2024 г.



АКТ

апробации результатов научно-исследовательской работы

Мы, нижеподписавшиеся, директор А.С. Гливук, с одной стороны и, заведующий кафедрой «Материаловедения и технологии материалов» БГТУ им. В.Г. Шухова, д-р техн. наук, профессор В.В. Строкова, инженер-исследователь центра высоких технологий С.В. Зайцев и заведующий кафедрой «Технологии стекла и керамики» канд. техн. наук, доцент В.А. Дороганов, составили акт о нижеследующем.

В БГТУ им. В.Г. Шухова разработана технология по получению искусственных керамических вяжущих муллит-карборундового состава и огнеупорных масс на их основе из боя высокоглиноземистых материалов марки ШВГ 77 и карбида кремния 54С.

В процессе отработки данной технологии на предприятие ООО «Техкерам» (г. Белгород) была выпущена опытно-промышленная партия суспензии на основе высокоглиноземистого шамота и карбида кремния объёмом 3,5 т и изделий весом 1 т на основе ИКВ с заполнителем из высокоглиноземистого шамота. Данная партия прошла предварительные испытания, подтвердившие её соответствие заявленным техническим и эксплуатационным характеристикам.

От ООО «Техкерам»

Директор

А.С. Гливук

От БГТУ им. В.Г. Шухова

Профессор, д-р техн. наук

В.В. Строкова

Доцент, канд. техн. наук

В.А. Дороганов

Инженер-исследователь

С.В. Зайцев

**УТВЕРЖДАЮ**Первый проректор БГТУ им. В.Г. Шухова,
д-р техн. наук, профессор

Евтушенко Е.И.

«29» ноября 2024 г.**АКТ**

апробации результатов научно-исследовательской работы

Мы, нижеподписавшиеся, заведующий кафедрой «Материаловедения и технологии материалов» БГТУ им. В.Г. Шухова, д-р техн. наук, профессор В.В. Строкова, директор Центра высоких технологий канд. физ.-мат. наук В.В. Сирота и инженер-исследователь центра высоких технологий С.В. Зайцев, составили акт о нижеследующем.

В БГТУ им. В.Г. Шухова на уникальной научной установке «Научно-исследовательский комплекс по нанесению и исследованию свойств наноструктурных функциональных покрытий» (регистрационный номер – 3552744) была разработана технология нанесения защитных покрытий на огнеупорные материалы.

В ходе апробации данной технологии на базе БГТУ им. В.Г. Шухова (г. Белгород) с использованием указанной уникальной установки были нанесены защитные покрытия на опытно-промышленную партию огнеупорных изделий общим весом 1 т. Предварительные испытания опытной промышленной партии продемонстрировали, что выпущенные изделия полностью соответствуют установленным техническим и эксплуатационным стандартам. Результаты тестов подтвердили их надежность, функциональность и соответствие ожидаемым характеристикам.

Профессор, д-р техн. наук

В.В. Строкова

Канд. физ.-мат. наук

В.В. Сирота

Инженер-исследователь

С.В. Зайцев

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» (НИУ «БелГУ»)

Победы ул., д. 85, г. Белгород, 308015; e-mail: info@bsu.edu.ru,
 тел.: (4722) 30-12-11, факс 30-10-12, Web: http://www.bsu.edu.ru
 ОКПО 02079230, ОГРН 1023101664519, ИНН/КПП 3123035312/312301001

24.12.2024 № ИИ-098
 на № 105 от 27.12.2024

По месту требования

АКТ

апробации результатов научно-исследовательской работы по применению
огнеупорных материалов муллит-карборундового состава с защитным покрытием.

Настоящим подтверждаем, что огнеупорные материалы муллит-карборундового состава с защитным покрытием были использованы в качестве футеровки в индукционной плавильной печи марки ИПП-160/150Ч в лаборатории экспериментального литья центра коллективного пользования «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ» (г. Белгород). Анализ футеровки, изготовленной из муллит-карборундовых огнеупорных материалов с защитным покрытием, разработанной инженером-исследователем ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова Зайцевым С.В. после 6-ти месячной эксплуатации показал отсутствие сколов, очагов разрушения, вызванного воздействием агрессивных сред.

Применение данного вида огнеупорных материалов с защитным покрытием позволяет значительно продлить срок эксплуатации огнеупорной кладки и заделки.

С уважением,
руководитель инжинирингового
центра инновационных решений



Д.В. Тагиров

Контакты:

тел. раб.: +7 (4722) 585455
 тел. сот.: +7 (919) 28 15 466
 e-mail: tagirov@bsuedu.ru

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по цифровой
трансформации и образовательной
деятельности БГТУ им. В.Г. Шухова,
канд. техн. наук, доцент

В.М. Поляков

« 29 » апреля 2025 г.

**СПРАВКА**

**о внедрении результатов научно-исследовательской работы
в учебный процесс**

Теоретические положения, результаты экспериментальных исследований и промышленной апробации, полученные при выполнении диссертационной работы С.В. Зайцева «Огнеупорные материалы на основе искусственных керамических вяжущих муллит-карборундового состава с защитным покрытием», используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлению 18.03.01 – «Химическая технология» профиля подготовки «Химическая технология стекла и керамики», 22.03.01 – «Материаловедение и технологии материалов» профиля подготовки «Материаловедение и технологии конструкционных и специальных материалов», что отражено в рабочих программах дисциплин «Химическая технология композиционных материалов на основе вяжущих» и «Композиционные материалы конструкционного и специального назначения».

Зав. кафедрой
технологии стекла и керамики,
к.т.н., доцент

Дороганов В.А.

Заместитель
зав. кафедрой материаловедения
и технологии материалов,
к.т.н., доцент

Боцман Л.Н.