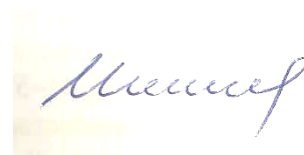


На правах рукописи



Игнатова Анна Михайловна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ
И ПРИМЕНЕНИЕ ЛИТЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ ШПИНЕЛИД-ПИРОКСЕНОВОГО СОСТАВА
ИЗ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени доктора технических наук

Томск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Научно-образовательный центр Н.М. Кижнера и Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

Научный консультант:

Верещагин Владимир Иванович, заслуженный деятель науки РФ, доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Яценко Елена Альфредовна	доктор технических наук, профессор ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», заведующая кафедрой «Общая химия и технология силикатов»
Бессмертный Василий Степанович	доктор технических наук, профессор ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», заведующий кафедрой «Технология и художественная обработка стекла»
Волокитин Олег Геннадьевич	доктор технических наук, профессор ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет», проректор по научной работе, профессор кафедры «Прикладная механика и материаловедение»

Защита состоится «22» октября 2019 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.24 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43А, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте dis.tpu.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
ДС.ТПУ.24, канд. техн. наук, доцент



Митина Н.А.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. В начале нового тысячелетия силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы продолжают занимать важнейшее место в деятельности человека. Разработка новых технологий силикатных и тугоплавких неметаллических материалов и их применение важны для решения глобальных экономических проблем, связанных с малоэффективным использованием природных и техногенных ресурсов, недостатком технологий, определяющих лидерство в технике материалов, поддержание экономического роста и сохранение конкурентоспособности на мировом рынке. Эти материалы помогают снизить себестоимость продукции, организовать гибкое производство в условиях рынка.

Литые стеклокристаллические материалы являются разновидностью силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. Их плотность составляет 2,7–2,9 г/см³, механическая прочность при сжатии 240–290 МПа, твердость по Моосу 6–8, низкий коэффициент теплопроводности около 4,6 Вт/м·°С при температуре 100 °С, и коэффициент термического расширения α составляет $8,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Основной сферой применения изделий из литых стеклокристаллических материалов является защита от абразивного и коррозионного износа конструкций, гидроциклонов, инженерных коммуникаций. Срок службы литых стеклокристаллических материалов в условиях абразивного износа превышает срок службы керамических аналогов в 2–3 раза и составляет 10–15 лет. Однако в связи с малоизвестностью использование таких материалов в качестве конструкционных составляет всего 1–2 %.

Схожесть литых стеклокристаллических материалов с керамическими по уровню механических, теплофизических и эстетических свойств предполагает возможность расширения сферы их применения аналогично применению керамических, например в качестве элементов бронезащиты, защитных конструкций от рентгеновского и ИК-излучений, материалов для создания маскировочных покрытий, строительных материалов и материалов для создания художественных изделий.

Технология литых стеклокристаллических материалов основана на расплавлении и кристаллизации расплавов из природного и техногенного сырья, содержащего оксиды кремния, алюминия, кальция, магния и железа. Эта технология позволяет реализовывать технологические решения по формообразованию изделий сложных и объемных форм, что имеет существенное значение в соответствии с исполнением приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в РФ (Указ Президента РФ № 899 от 07.07.2011 г.), например, решением проблем рационального природопользования, безопасности и противодействия терроризму.

Существующая теория и практика технологии литых стеклокристаллических материалов и изделий ориентирована, как правило, на конкретный вид сырья или назначение продукции. Одним из факторов, сдерживающих развитие технологии и использование литых стеклокристаллических материалов, является отсутствие обобщенных физико-химических закономерностей в оценке пригодности петруггического сырья, процессов фазо- и структурообразования при нагреве, плавлении, охлаждении, затвердевании и кристаллизации расплавов, формировании изделий в литейных формах и последующей термической обработке.

Установление физико-химических закономерностей последовательно протекающих неравновесных процессов на стадиях плавления природного и техногенного сырья, затвердевания и кристаллизации расплавов, разработка и реализация технологии получения и применение новой группы литых стеклокристаллических материалов с заданными свойствами. является актуальным.

Степень разработанности темы диссертационного исследования. Наибольший вклад в развитие каменного литья внесли украинские ученые в период 1955–1975 годов. Основные разработки по получению износостойких камнелитых изделий были проведены в период 1970–1985 годов основателями уральской школы каменного литья.

Исследования физико-химических процессов плавления природного и техногенного сырья для получения литых стеклокристаллических материалов различного состава и назначения проводились выдающимися учеными и научными школами, сформированными на базе исследовательских и образовательных организаций, среди которых: Ф.Ю. Левинсон-Лессинг, И.Е. Липовский, В.А. Дорофеев, Г.А. Рашин, А. Пеликан, Институт проблем литья АН УССР, Украина (Б.Х. Хан, В.В. Вагин); Уральский политехнический институт (Ю.Г. Ковалев, В.А. Чечулин, В.М. Карпов, В.С. Балин, А.И. Новиков, В.В. Чунаев); Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова (В.П. Чернов); Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (И.И. Китайгородский, П.Д. Саркисов, В.С. Козловский, Н.М. Павлушкин, А.Г. Минаков); Карельский научный центр Российской академии наук (Г.А. Лебедева, Г.П. Озерова, В.П. Ильина); Национальный исследовательский институт стекла, Чехия (Lubomir Koresky, Jan Voldan). Опубликованные в научной литературе сведения о физико-химических процессах получения каменного литья не являются универсальными, они отражали частные случаи, зачастую с привязкой к территориальному расположению места добычи сырья.

В диссертации Н.Ф. Васильевой «Разработка технологии каменного литья повышенной термостойкости на основе пироксенового порфирита и доменного шлака» исследованы процессы минералообразования в стеклах и расплавах на основе пироксенового порфирита и доменный шлак и предложена технология получения термостойкого каменного литья. Значительный вклад в исследование стеклокристаллических материалов и технологий их изготовления внесли В.С. Бессмертный, В.В. Голубков, В.А. Кренёв, П.Д. Саркисов, В.Н. Сигаев, С.В. Фомичев, Е.А. Яценко.

Связь диссертационной работы с целевыми программами страны, Пермского края, предприятий и организаций. Диссертационная работа, выполненная на основе реализации грантов и инициативных достижений, посвящена повышению эффективного использования природных минеральных ресурсов и техногенных образований горно-металлургической отрасли для обеспечения комплексного и сбалансированного развития Пермского края, повышения его конкурентоспособности, роста качества жизни населения, улучшения демографической ситуации, перевода экономики на инновационный путь развития, в частности за счет производства плавленных литых изделий широкого функционального назначения. Результаты работы соответствуют целям и задачам краевых целевых программ «Развитие и использование минерально-сырьевой базы Пермского края на

2007–2010 годы» и «Программа социально-экономического развития Пермского края на 2012–2016 годы», утвержденных Законодательным собранием Пермского края в Законе Пермского края от 02.04.2010 № 598–ПК «О стратегическом планировании социально-экономического развития Пермского края» и постановлении Законодательного собрания Пермского края от 01.12.2011 № 3046 «Об утверждении Стратегии социально-экономического развития Пермского края до 2026 года».

Диссертационная работа выполнена по тематике гранта Президента РФ (МК–4399.2014.10 для молодых кандидатов наук «Научные и технологические основы синтеза функциональных литых неметаллических материалов, изделий и конструкций для предохранения и обеспечения защиты жизнедеятельности населения и технических объектов от террористического воздействия»), договоров научно-исследовательских работ для ОАО «Первоуральский завод горного оборудования», ОАО Научно-производственное объединение «Композит» (г. Москва), ПАО «Ависма» (г. Березники), ООО НПП «Гелий» (г. Пермь), ЗАО НПО «Специальные материалы» (г. Санкт Петербург).

Объект исследования. Природные и техногенные минеральные разновидности нерудного сырья Урала, включая базальтоидные и габброидные породы с содержанием оксида кремния от 35 до 80 %; отходы обогащения и переработки минерального сырья и металлургические шлаки предприятий Пермского края и Свердловской области, а также стеклокристаллические материалы, полученные на их основе.

Предмет исследования. Физико-химические процессы получения оксидных силикатных расплавов, фазо- и структурообразование в расплавах при затвердевании и кристаллизации, зависимости свойств литых стеклокристаллических материалов от их фазового состава и структуры.

Цель диссертационной работы. Установление физико-химических закономерностей получения и применение литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава из природного и техногенного сырья и реализация научных и практических разработок по получению новой группы литых стеклокристаллических материалов в изделиях различного назначения.

Задачи диссертационной работы:

1. выявление закономерностей изменения состава жидкой фазы в расплавах стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава при неравновесных условиях зарождения и роста центров кристаллизации;

2. установление механизмов структурообразования, формирования шпинелид-пироксенового состава сферолитной структуры и оптимизация условий получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава на основе пригодного петругического сырья;

3. установление закономерностей описывающих взаимосвязь свойств литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава с морфометрическими параметрами структурных составляющих и их химическим составом;

4. физико-химическое обоснование выбора составов шихтовых композиций природного и техногенного сырья, обеспечивающих высокий уровень механических характеристик и эксплуатационных свойств новой группы литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава;

5. изучение поведения и выявление закономерностей процессов плавления природного и техногенного сырья Уральского региона при дуговом переплаве;

6. разработка критериев выбора и оценки пригодности сырья, определение граничных значений содержания оксидных компонентов в шихтовых композициях для получения новой группы литых стеклокристаллических материалов;

7. разработка технологии и последующая реализация малотоннажного производства новой группы литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава и изделий из них различного назначения.

Научная новизна работы:

1. Установлено, что формирование литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава (пироксен – 88–95 %; шпинелид – 1–6 %) со сферолитной структуры определяется составом расплава мас. %: SiO_2 – 44–48%; Al_2O_3 – 13–17; MgO – 13–16,5; CaO – 11–14; FeO (Fe_2O_3) не более 9,5. Формирование шпинелидной фазы обуславливается присутствием в расплаве Cr_2O_3 более 1 % и Al_2O_3 – 13–17 %. Формирование пироксеновых фаз обеспечивается содержанием в расплаве оксидов SiO_2 , MgO , CaO , FeO (Fe_2O_3). Степень кристалличности 94–97% достигается при охлаждении расплава до температур 1360–1230°C.

2. Установлено, что формирование фазового состава литых стеклокристаллических материалов из расплава начинается с кристаллизации шпинелида ($\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{RO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) при $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cr}_2\text{O}_3)/\text{RO} = 0,1 \dots 0,3$ и завершается последовательным эпитаксиальным ростом на его поверхности вначале двух/четырёхцепочных клинопироксенов, а затем ортопироксенов. Последовательность формирования структурных составляющих обеспечивается отношениями в расплаве $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3 = 2 \dots 4,5$; $\text{SiO}_2/(\text{RO} + \text{R}_2\text{O} + \text{R}_2\text{O}_3) = 0,78 \dots 1,03$ и летучестью кислорода ($\log f_{\text{O}_2} = -9,6 \dots -5,5$). Образованные двухфазные сферолиты со шпинелидным ядром и пироксеновой оболочкой равномерно распределяются в стеклофазе, которая образует сетчатый каркас дендритного ветвления. Основными реакциями в процессе фазообразования являются реакции «клинопироксен – ортопироксен» и «оливин – ортопироксен», коэффициенты распределения железа для указанных реакций в первом случае составляют 1,86–2,35, а во втором 0,03–0,20.

3. Впервые установлено, что структура литых стеклокристаллических материалов адекватно описывается сферолитно-сетчатой моделью, параметрами которой являются: диаметр сферолита (2–70 мкм), размер шпинелида (1–4 мкм), толщина прослойки пироксенов (0,1–10 мкм), толщина прослойки стеклофазы (0,1–7 мкм), количество сферолитов в единице объема ($(0,5 \dots 1,5) \cdot 10^6$ шт./м³), индекс сферолита, выраженный отношением толщины пироксеновой прослойки к приведенному диаметру шпинелидного ядра (1–10) и степень разветвлённости стеклофазы, определяемой отношением общего количества ветвей к общему количеству их тройных и четвертных пересечений (0,09–0,60).

4. Установлено, что размер сферолитов в структуре литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава определяет отношение скоростей роста и образования зародышей кристаллизации (v_p/v_z). При отношении v_p/v_z равном 0,2–0,3 размер сферолитов составляет 4–16 мкм, при v_p/v_z равном 0,3–0,4 – 16–130 мкм.

5. Установлены зависимости свойств литых стеклокристаллических материалов, а именно коэффициента износа 0,01–0,1; термостойкости до 200 теплосмен при максимальной температуре эксплуатации 750 °C и рассеивающей способностью к

механическому удару 40–50 Дж/мм³ от параметров структуры, а именно содержания шпинелида (3–5 %); пироксена – (89,5–91,4%); стеклофазы – (4,8–6,3%); диаметра сферолита (2,8–70 мкм), размера шпинелида (1–4 мкм), толщины прослойки пироксенов (0,4–35 мкм), толщины прослойки стеклофазы (0,1–7 мкм), количества сферолитов в единице объема $((0,5...1,5) \cdot 10^6 \text{ шт./мм}^3)$, индекса сферолита, выраженного отношением толщины пироксеновой прослойки к приведенному диаметру шпинелидного ядра (1,2–10) и степенью разветвленности стеклофазы, определяемой отношением общего количества ветвей к общему количеству их тройных и четвертных пересечений (0,09–0,60), что позволило предложить параметры структуры литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава различного назначения.

6. Установленные закономерности определяют, что структура литых стеклокристаллических материалов различного назначения, обладает следующими параметрами: износостойкость обеспечивается фазовым составом, мас. %: шпинелиды – 3; пироксены – 91,8–91,4; стеклофаза – 5,2–5,6; диаметром сферолита 14,0–29,0 мкм, величиной индекса сферолита 1,9–2,1, толщиной стеклофазной прослойки 3–5 мкм со степенью разветвленности 0,20–0,60 и количеством сферолитов в единице объема $((0,5...1,5) \cdot 10^6 \text{ шт./мм}^3)$; диссипативная способность – фазовым составом, мас. %: шпинелиды – 5; пироксены – 88,7–89,5; стеклофаза – 5,5–6,3; диаметром сферолита 2,8–10,5 мкм, величиной индекса сферолита 1,2–1,5, толщиной стеклофазной прослойки 5–7 мкм со степенью разветвленности 0,12–0,20 и количеством сферолитов в единице объема $((6...7) \cdot 10^6 \text{ шт./мм}^3)$; термостойкость – фазовым составом, мас. %: шпинелиды – 4; пироксены – 91–91,2; стеклофаза – 4,8–5,0; диаметром сферолита 8–70,0 мкм, величиной индекса сферолита 9–10, толщине стеклофазной 0,1–1,5 мкм со степенью разветвленности 0,09–0,11 и количеством сферолитов в единице объема $((0,9...1,1) \cdot 10^6 \text{ шт./мм}^3)$.

7. Установлено, что условием достижения вязкости расплава для получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава не более 30 Па·с является соотношение $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3 = 2...4,5$ и ионный баланс расплава ($N_{\text{SP}}/N_{\text{Xme}}$), выраженный, как отношение грамм-ионов соединений серы и фосфора (S^{4+} , S^{6+} и P^{5+}) к грамм-ионам металлов (Al^{3+} , Fe^{3+} , V^{5+} , Cr^{3+}) в диапазоне 0,005–0,1 при содержании V_2O_5 не более 1%.

8. Впервые установлено, что деформация и разрушение литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава при статических нагрузках сопровождаются движением и накоплением дефектов внутри шпинелидов и пироксенов. При ударно-волновых нагрузках со скоростью от 200 до 3000 м/с процессы преобразования энергии удара в работу механического разрушения реализуются в ограниченном объеме материала в месте удара, диссипирующая способность в этом объеме достигает 40–50 Дж/мм³, что позволяет сравнивать литые стеклокристаллические материалы шпинелид-пироксенового состава с корундовой керамикой.

Теоретическая значимость работы:

1. Расширены представления и получены новые данные о процессах плавления и кристаллизации фаз в многокомпонентных системах $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--RO--R}_2\text{O}$ (RO – CaO, MgO, FeO; R_2O – Na_2O , K_2O). Получены новые сведения о процессах плавления

сложных многокомпонентных минеральных силикатных систем в присутствии соединений серы и фосфора.

2. Получены сведения о физико-химических условиях, обеспечивающих формирование сферолитной структуры литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава. Расширены представления о влиянии ионного баланса на скорость образования количества центров кристаллизации и скорость роста центров кристаллизации, на формирование структуры и обеспечение свойств литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава при разной степени переохлаждения расплава.

3. Определена взаимосвязь между соотношениями элементов макроструктуры (пироксеновый сферолит с шпинелидным ядром и стеклофазы), составом, размером кристаллов, их количеством в единице объема материала и эксплуатационными свойствами новой группы литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава.

4. Выявлены особенности деформации и разрушения новой группы литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава в условиях статических и ударно-волновых нагрузок.

Практическая значимость работы:

1. Предложен регламент оценки пригодности природного и техногенного сырья и рекомендации по составлению сырьевых композиций для получения новой группы литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава со сферолитной структурой.

2. Разработан и реализован ряд сырьевых композиций для получения новой группы литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава с интенсивностью износа 0,02–0,06%, величиной истираемости 0,005–0,015 кг/м², пределом прочности при сжатии 230–250 МПа и диссипативной способностью 50–58 Дж/м³, с термостойкостью 250–300 теплосмен при температуре 400–500 °С.

3. Предложены и реализованы на практике рекомендации по оптимизации режимных параметров технологии получения новой группы литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава и изделий из них – от подготовки сырья, шихтовых композиций, подготовки расплава и литейных форм, заливки в литейные формы, термообработки и охлаждении отливок до контроля качества и отбраковки.

4. Предложены и реализованы на практике рекомендации по получению и применению материалов и устройств повышенной износостойкости, термостойкости, радиоактивной стойкости, экранированию от электромагнитных излучений, предохранения и обеспечения защиты жизнедеятельности населения и технических объектов от экстремальных террористических воздействий.

По результатам диссертационного исследования получены патенты РФ №№ 2448824, 2465237, 2474541, 2485061, 2494847, 2496750, 2497646, 2504465, 2510374, 2601868, 2601303, 2601305, 2600719, 2602539, 2605118, 2606600, 2606602, 2607217, 2614992, 2615408, 2637442, 2664382.

Методология и методы диссертационного исследования. Основой методологии диссертационной работы является рабочая гипотеза о том, что свойства литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава определяются соотношением пироксенов, шпинелидов и стеклофазы в сочетании с

морфометрическими параметрами структурных составляющих. Развитие гипотезы опирается на положение о том, что соотношение фаз и их морфометрические параметры достигаются при определённых параметрах расплава, изменяющихся в процессе кристаллизации и затвердевания.

В качестве практических и экспериментальных методов, методик и оборудования использовались: рентгеноспектральный микрозондовый анализ (Hitachi S-3400N, электронно-зондовые микроанализаторы JXA-5, Cameca SX100 с пятью волновыми спектрометрами), рентгенофазовый анализ (XRD-7000 фирмы Shimadzu), термический анализ с регистрацией газовой фазы (дериватографы Q-1500 и Diamond TG-DTA, NETZSCH STA 409 PC/PG Luxx, при STA 449C Jupiter), силикатный анализ, петрографический анализ (оптический микроскоп Nikon Eclipse E 600 POL), трехмерная томография (SkyScan 1172); физико-механические испытания: измерение нанотвердости, склерометрии и снятие профилограмм (Nanotest 600), механические испытания с регистрацией акустической эмиссии (Zwick-Z250 и AEC-USB-8), лазерная регистрация микрочастиц при деформировании, лазерный анализ коллоидных растворов (ZetasizerNano), оценка диссипативных свойств. В остальных случаях использовались стандартные методики, рекомендованные ГОСТом.

Для оценки морфологических параметров структуры использовался метод анализа изображений. Для анализа процессов структурообразования использовались физико-химические расчетные методы.

При оценке результатов с обширным массивом данных использованы методы математической статистики.

Положения, выносимые на защиту:

1. Положение о граничных концентрациях оксидов в расплаве, обеспечивающих формирование фазового состава и сферолитной структуры шпинелид-пироксенового стеклокристаллического каменного литья: SiO_2 – 44–48%; Al_2O_3 – 13–17; MgO – 13–16,5; CaO – 11–14; Cr_2O_3 – 1–7; FeO (Fe_2O_3) не более 9,5 и отношениях $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3 = 2...4,5$; $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cr}_2\text{O}_3)/\text{RO} = 0,1...0,3$; $\text{SiO}_2/\text{RO} = 0,78...1,03$.

2. Положение о последовательности формирования фаз и структуры шпинелид-пироксенового каменного литья, заключающуюся в кристаллизации шпинелида ($\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{RO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), эпитаксиальном росте на его поверхности оболочки из клинопироксенов, различного строения, и ортопироксенов и затвердевании стеклофазы вокруг двухфазного сферолитов в виде сетчатого каркаса.

3. Положение о сферолитно-сетчатой модели структуры шпинелид-пироксенового каменного литья, согласно которой сферолиты распределяются в сетчатом каркасе из стеклофазы (4–7%), учитывающую зависимость свойств материалов различного назначения от характеристик их структуры, что позволяет предварительно моделировать их параметры для последующей реализации.

4. Положение о структурных характеристиках шпинелид-пироксенового каменного литья, определяющих его свойства, включающих: диаметр сферолита (2–70 мкм), размер шпинелидного ядра (1–4 мкм), толщина прослойки пироксенов (0,1–10 мкм), толщина прослойки стеклофазы сетчатого каркаса (0,1–7 мкм), количество сферолитов в единице объема ($(0,5...1,5) \cdot 10^6$ шт./м³), индекс сферолита (1–10), выраженный отношением толщины пироксеновой прослойки к приведенному диаметру шпинелидного ядра, и степень разветвлённости стеклофазы (0,09–0,60),

определяемой отношением общего количества ветвей к общему количеству их тройных и четвертных пересечений.

5. Положение о видах деформации при разрушении шпинелид-пироксенового каменного литья при ударно-волновых нагрузках со скоростью от 200 до 3000 м/с, заключающихся в локализации нагрузок в замкнутом объеме материала и диссипации энергии удара (40–50 Дж/мм³) на структурные преобразования и фрагментацию материала.

Достоверность результатов исследования 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 правилами и закономерностями.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены и обсуждены на научно-практических конференциях всероссийского и международного уровня в период с 2004 по 2018 г. в городах: Екатеринбург, Новоуральск, Магнитогорск, Челябинск, Миасс, Пермь, Ижевск, Ульяновск, Санкт-Петербург, Москва, Королёв, Шатура, Саров, Тула, Селигер, Владимир, Барнаул, Томск, Ростов-на-Дону, Омск, Новосибирск, Красноярск, Иркутск, Прага (Чехия), Нюрнберг, Ганновер (Германия).

Научные и технологические решения апробированы автором на предприятиях и в организациях: ОАО «Первоуральский завод горного оборудования», ЗАО НПО Специальные материалы», ОАО «Композит», Пермский военный институт войск национальной гвардии РФ.

Диссертационная работа после рассмотрения и обсуждения ее на научных семинарах в Пермском национальном исследовательском политехническом университете, Национальном исследовательском Томском политехническом университете, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (Техническом университете) и Уральском федеральном университете им. первого Президента России Б.Н. Ельцина получила положительное заключение на соответствие работы специальности 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» и рекомендована к защите.

Личный вклад автора заключается в том, что им сформулирована научная гипотеза, проведён сбор образцов сырья, проведены экспериментальные работы по получению литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава и организованы материаловедческие исследования их свойств и характеристик, интерпретированы процессы деформации и разрушения при статических и ударно-волновых нагрузках; проведен анализ и статистическая обработка полученных результатов с применением математических методов. Автором оптимизированы технологии и разработаны регламенты получения литых и порошкообразных стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава.

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в журналах и научных изданиях, индексируемых в международных наукометрических базах данных Scopus и Web of Science (14 шт.), в научных изданиях, рецензируемых перечнем ВАК (50 шт.) и РИНЦ (60 шт.), получен 21 патент РФ, издано 6 монографий.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, основных выводов, списка литературы, включающего 346 источников, и приложений. Работа изложена на 370 страницах машинописного текста, содержит 58 таблиц и 145 рисунков.

Благодарности. Автор выражает благодарность сотрудникам Пермского национального исследовательского политехнического университета, в особенности д.т.н., проф. В.З. Пойлову, д.ф.-м.н., проф. А.Н. Аношкину, д.т.н., проф. М.Ш. Нихамкину, д.т.н., проф. Г.З. Файнбургу, д.ф.-м.н., проф. О.Б. Наймарку, коллективам кафедры химической технологии Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета), лаборатории секции Ученого совета «Теоретические основы химической технологии и разработка эффективных химико-технологических процессов» Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ОАО «Первоуральский завод горного оборудования», испытательной лаборатории Объединенного института высоких температур РАН в г. Шатура, испытательного центра ЗАО НПО Специальные материалы» и уважаемым и любимым родителям.

Краткое содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, показана связь диссертационной работы с целевыми программами страны, Пермского края, предприятий и организаций; определена степень разработанности темы диссертационного исследования; установлены объекты и предмет исследования; сформулированы цель и основные задачи исследования; предложена методология и методы исследований; представлены положения, выносимые на защиту; определена научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов в области теории и практики получения новой группы литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава на основе природного и техногенного сырья; подтверждена достоверность результатов исследований; определен личный вклад автора в выполнении работы; показана апробация работы, характер и количество публикаций, структура и объем работы; выражены благодарности за помощь и поддержку коллегам и родителям диссертанта.

В первой главе «Физико-химические и технологические проблемы получения литых стеклокристаллических материалов», в самом начале показано, что литой стеклокристаллический материал является разновидностью силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, отмечена схожесть и отличия в свойствах, применении и технологиях их получения. Далее представлен обзор текущего состояния теории и практики получения литых стеклокристаллических материалов, выявлены актуальные проблемы этой отрасли. Показано, что малоизвестность, узкая направленность применения литых стеклокристаллических материалов сдерживают развитие индустрии их производства и обуславливают малую долю на рынке тугоплавких неметаллических силикатных материалов.

Обобщены и представлены результаты в области исследования физико-химических аспектов структурообразования литых стеклокристаллических материалов. Приведены известные сведения об их функциональных характеристиках и применении, оборудовании для получения расплава и термической обработки отливок, представлена типовая технологическая схема получения готовых изделий. Указаны сведения об используемых и изученных разновидностях природного и техногенного сырья. В заключении первой главы сформулированы цель и задачи работы.

Во второй главе «Объекты, предмет, методики и методология исследований» представлены краткая геолого-минералогическая характеристика природных и техногенных сырьевых материалов, использованных в исследовании, шихтовой и химический состав сырьевых композиций для получения опытных образцов литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава; данные о параметрах образцов материалов, использованных для получения данных о свойствах материалов в рамках диссертационного исследования, а также характеристики вспомогательных материалов.

Кратко представлены схемы и характеристики разработанного и изготовленного автором плавильного оборудования для получения образцов литых стеклокристаллических материалов: малая лабораторная электродуговая установка емкостью тигля 1,5 л и опытно-промышленная установка с графитовым электродом емкостью тигля 200 л; представлены регламенты и режимы технологических параметров для получения соответствующих расплавов.

Представлены стандартные методики, использованные для выявления и определения свойств полученных материалов, и сведения об аттестованных лабораториях, в которых проводили эксперименты.

В качестве практических и экспериментальных методов, методик и оборудования использовались: рентгеноспектральный микрозондовый анализ (Hitachi S-3400N, электронно-зондовые микроанализаторы JXA-5, Cameca SX100 с пятью волновыми спектрометрами), рентгенофазовый анализ (XRD-7000 фирмы Shimadzu), термический анализ с регистрацией газовой фазы (дериватографы Q-1500 и Diamond TG-DTA, NETZSCH STA 409 PC/PG Luxx, при STA 449C Jupiter), силикатный анализ, петрографический анализ (оптический микроскоп Nikon Eclipse E 600 POL), трехмерная томография (SkyScan 1172); физико-механические испытания: измерение нанотвердости, склерометрии и снятие профилограмм (Nanotest 600), механические испытания с регистрацией акустической эмиссии (Zwick-Z250 и AEC-USB-8), лазерная регистрация микрочастиц при деформировании, лазерный анализ коллоидных растворов (ZetasizerNano), оценка диссипативных свойств. В остальных случаях использовались стандартные методики, рекомендованные ГОСТом.

Для аналитической оценки морфологических параметров структуры использовался метод анализа изображений.

Для анализа процессов структурообразования использовались физико-химические расчетные методы.

При оценке результатов с обширным массивом данных использованы методы математической статистики.

Отдельный раздел главы посвящен специальным и авторским методикам, использованным для определения вязкоупругих свойств материала, регистрации акустической эмиссии, возникающей при деформировании исследованных материалов, регистрации фрактоэмиссионных явлений, определения фракционного состава частиц размером менее 0,5 мм, определения статической и динамической (наносклерометрия) нанотвердости, определения механических свойств и параметров деформации и разрушения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава при статических и высокоскоростных ударно-волновых нагрузках, баллистических испытаний, определения стойкости к воздействию кумулятивного заряда, определения способности поглощения электромагнитных излучений, определения способности расплава воспроизводить рельеф в литейных формах, долговечности литых стеклокристаллических материалов. Для всех вышеперечисленных методик представлены схемы, описано примененное оборудование и приборы.

В заключении главы изложена методология научного исследования и рабочая гипотеза, заложенная в основу работы.

В третьей главе «Физико-химические закономерности реакций в минеральном сырье при дуговой плавке» сформулированы физико-химические условия выбора и пригодности сырья для получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава со сферолитной структурой. Обоснование выбора и пригодности определено с использованием силикатного, петрографического, термического, рентгенофазового видов анализа; параметры плавкости были определены методом растекающейся капли. Вязкость расплавов установлена аналитическим методом, для повышения точности расчета был проведен термогравиметрический анализ с фиксацией количества и состава летучих компонентов (H_2O , CO_2 , P_2O_5) в процессе нагрева до 1300 °С.

В качестве сырья для получения образцов литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава со сферолитной структурой использовались габбродолерит Ломовского месторождения (Пермский край), доменные шлаки от выплавки передельного титан-ванадиевого чугуна (ОАО «Чусовской металлургический завод» – ОАО «ЧМЗ»), диопсид-пироксеновые отходы обогащения железных руд (Качканарский ГОК) и силикатный бой литья и огнеупоров (ОАО «Первоуральский завод горного оборудования» – ОАО «ПЗГО»). Их химический состав представлен в табл. 1, фазовый состав и характеристики плавкости и вязкости – в табл. 2.

Среди особенностей изученного сырья следует отметить, что доменные шлаки ОАО «ЧМЗ» представлены кристаллизованными и остеклованными разновидностями, в состав обеих разновидностей входят включения металлического сплава. В образцах остеклованных разновидностей шлака при отраженном свете обнаружены металлические сферические включения, обладающие металлическим блеском, в кристаллических образцах включения имеют вид обломочных образований неправильной геометрической формы с четкими углами.

Для определения химических условий получения пироксеновой структуры были установлены фигуративные точки составов перечисленных видов сырья на диаграмме $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для габбродолерита в разрезе с содержанием Al_2O_3 15 %, для диопсид-пироксеновых отходов обогащения в разрезе с содержанием Al_2O_3 10 %, для

отходов ОАО «ПЗГО» в разрезе с содержанием Al_2O_3 12 % и для доменных шлаков ОАО «ЧМЗ» с содержанием Al_2O_3 15 %. Фигуративные точки природных разновидностей находятся в полях кристаллизации пироксена и форстерита, а техногенных – пироксена, форстерита и анортита.

Таблица 1 – Химический состав природного и техногенного сырья

Вид сырья	Содержание, мас. %											
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_4	S
Габбродолерит Ломовского месторождения	45,00–48,50	0,30–0,80	13,00–15,50	6,30–7,20	0,20–0,95	0,06–0,20	15,50–16,50	11,50–12,70	0,87–1,37	0,10–0,70	–	0,025–0,03
Диопсид–пироксеновые отходы Качканарского ГОКа	47,74–49,63	0,80–1,20	9,52–10,11	–	7,00–10,00	0,11–0,12	11,00–13,25	16,56–18,01	0,80–1,50	0,40–0,70	1,70–2,40	0,015–0,320
Пироксеновые отходы ОАО «Первоуральский завод горного оборудования»	38,40–42,20	0,50–1,20	21,30–22,80	–	4,56–5,70	–	7,45–5,70	7,90–10,10	5,00–6,90	0,90–1,70	–	0,65–0,78
Доменный шлак ОАО «Чусовской металлургический завод»	44,90–46,30	1,65–3,78	15,71–17,05	1,00–2,00	2,02–3,20	–	21,75–23,42	7,82–9,06	–	–	–	–

Таблица 2 – Характеристика природного и техногенного сырья

Вид сырья	Основные фазы	Температура, °C			Вязкость при температуре 1200–1500 °C, Па·с
		Начало плавления	Вязко-подвижное состояние	Растекание	
Габбродолерит Ломовского месторождения	$\text{Fe}_{0,32}\text{Mg}_{0,88}\text{Ca}_{0,8}\text{Si}_2\text{O}_6$; $\text{NaCa}_2(\text{Mg},\text{Fe})_4$; $(\text{Mg},\text{Al},\text{Cr})\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2$; $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$; $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$; $\text{Na}_{1,09}(\text{Al}_{1,1}\text{Si}_3\text{O}_8)$ $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$; Mg_2SiO_4 ; SiO_2	1180	1250	1343	8,72–31,59
Отходы обогащения Качканарского ГОКа	$(\text{Mg}_{0,9}\text{Fe}_{0,07})(\text{Ca}_{0,7}\text{Na}_{0,2}\text{Fe}_{0,02})(\text{Si}_2\text{O}_6)$; $(\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6)$; $(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)$; $([\text{Fe}_{0,76}\text{Mg}_{0,24}]_2\text{SiO}_4)$ $(\text{KAlSi}_3\text{O}_8)$; SiO_2	1223	1289	1356	10,76–41,01
Пироксеновые отходы ОАО «Первоуральский завод горного оборудования»	$(\text{Mg},\text{Fe},\text{Mn})_2\text{SiO}_4$; $\text{Na}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{2,5}\text{O}_8$ $(\text{Ca}_{0,8}\text{Na}_{0,2}\text{Mg}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Ti}_{0,04}\text{Al}_{0,4})\text{Si}_{1,7}\text{O}_6$; $\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,1}\text{Na}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Cr}_{0,1}\text{Al}_{0,1}\text{Si}_2\text{O}_7$; $[\text{Mg}_{2,6}\text{Fe}_{0,3}\text{Ca}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}][\text{Al}_{1,3}\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,1}]\text{Si}_3\text{O}_{12}$; Cr_2SiO_4 ; $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$; SiO_2	1116	1257	1290	23,23–132,80
Доменный шлак ОАО «Чусовского металлургического завода»	$[\text{Ca}_{1,5}\text{Na}_{0,5}][\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}^{3+}_{0,5}]\text{Si}_2\text{O}_7$; $\text{Na}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{2,5}\text{O}_8$; V_2O_3 ; CaV_3O_7 ; $\text{Ca}_{0,8}\text{Na}_{0,2}\text{Mg}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{1,7}\text{O}_6$; $[\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{Mg}_{0,1}][\text{Mg}_{0,7}\text{Al}_{0,3}][\text{Si}_2\text{Al}_{0,1}\text{O}_6]$	1250	1287	1325	9,45–34,70

Положение фигуративных точек рассмотренных компонентов сырья представлено на диаграмме состояния «форстерит–диопсид – SiO_2 » (рис. 1, а). При анализе положения фигуративных точек составов построены кривые плавкости (рис. 1,

б). Прогнозирование содержания пироксеновой фазы в совокупности с экспериментальными данными позволило установить, что для обеспечения содержания ее оптимального количества (пироксен – 88–95 %) необходимо обеспечивать содержание оксидных компонентов сырья в следующих диапазонах, мас. %: SiO_2 – 44–48 %; Al_2O_3 – 13–17 %; MgO – 13–16,5 %; CaO – 11–14 %.

Поскольку в состав любых сырьевых компонентов для получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава входят FeO , Fe_2O_3 и S , которые являются поверхностно-активными компонентами, была проведена оценка их влияния на вариативность минерального состава и структуру. Выявлено, что для получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава со сферолитной структурой необходимо достижение ионного баланса расплава, выраженного как отношение грамм-ионов S^{4+} , S^{6+} и P^{5+} к грамм-ионам Al^{3+} , Fe^{3+} , V^{5+} , Cr^{3+} ($N_{\text{SP}}/N_{\text{ХМе}}$) в диапазоне 0,005–0,01. Данному уровню ионного баланса соответствует суммарное содержание серы и фосфора не более 2 мас. % и содержание оксидов железа в количестве не более 9,5 мас. %. Достижение необходимого количества шпинелидной фазы (1–6 %) обеспечивается содержанием Cr_2O_3 , V_2O_5 в количестве не менее 1,0 мас. %.

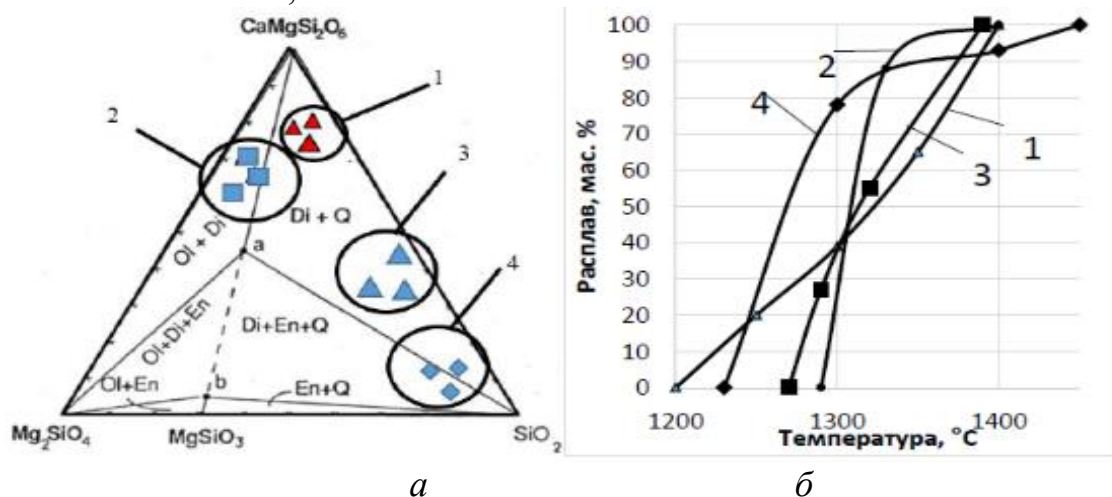


Рисунок 1 – Положение фигуративных точек составов природного и техногенного сырья на диаграмме «форстерит–диопсид (пироксен)– SiO_2 » (а) и их кривые плавкости (б): 1 – габбродолерит Ломовского месторождения, 2 – диопсид-пироксеновые отходы Качканарского ГОКа, 3 – пироксеновые отходы ОАО «Первоуральский завод горного оборудования», 4 – доменный шлак ОАО «Чусовской металлургический завод»

На основе этого же принципа предложены рекомендации по составлению сырьевых композиций для получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава со сферолитной структурой. При отношении массовых долей (при $\text{SiO}_2 = 43...48$ %) $\text{SiO}_2/(\text{CaO} + \text{MgO})$, равном 1,5–4,7, содержание $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 2–6 %; так, при отношении грамм-ионов S^{4+} , S^{6+} и P^{5+} к грамм-ионам Al^{3+} , Fe^{3+} , V^{5+} , Cr^{3+} в диапазоне 0,03–0,09. Такой подход позволяет разделять ресурсы по категориям и компоновать состав шихтовой сырьевой композиции: сырьё, соответствующее первой категории пригодности, составляет 70–95 % от общей массы сырьевой композиции при отношении грамм-ионов S^{4+} , S^{6+} и P^{5+} к грамм-ионам Al^{3+} , Fe^{3+} , V^{5+} , Cr^{3+} в диапазоне 0,06–0,1; сырьё второй категории (5–30 %); совместное использование сырья первой и второй категории обеспечивает достижение величины

соотношения отношение грамм-ионов S^{4+} , S^{6+} и P^{5+} к грамм-ионам Al^{3+} , Fe^{3+} , V^{5+} , Cr^{3+} в диапазоне 0,005–0,01, что способствует формированию сферолитовой структуры.

Ионный баланс, необходимый для получения сферолитной структуры, обеспечивается через сочетание сырьевой основы с показателем вышеуказанного отношения равным 0,03–0,06, в количестве 70–95 % и добавки в количестве 5–30 % с показателем 0,06–0,1.

Отсюда следует, что для получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава методами базальтовых технологий пригодны: габбродолериты Ломовского месторождения Сарановского комплекса, отходы мокрой магнитной сепарации Качканарского ГОКа, техногенные образования ОАО «Первоуральский завод горного оборудования», доменные шлаки ОАО «Чусовской металлургический завод» после дробления и магнитной сепарации.

Критерии пригодности сырья и результаты оценки представлены в табл. 3.

Таблица 3 – Известные и предлагаемые критерии пригодности сырья, характеристики его плавкости и состава, рекомендации по использованию

Показатель пригодности		Рекомендованные значения		Действительные значения			
		Пригодное (категория 1)	Ограниченно пригодное (категория 2)	Габбродолерит Ломовского месторождения	Диопсид-пироксеновые отходы Качканарского ГОКа	Пироксеновые отходы ОАО «ПЗГО»	Доменный шлак ОАО «ЧМЗ»
Известные критерии по химическому составу							
Модуль кислотности, M_k		1,90–2,20	1,80–1,90; 2,20–2,50	1,96–1,98	1,45–1,55	1,60–2,11	1,62–2,93
Пироксеновый модуль, $M_{п}$		2,80–3,20	2,60–2,80; 3,20–3,50	2,85–2,89	3,17–3,26	2,80–3,14	2,49–3,11
Предлагаемые дополнительные критерии по химическому составу							
Коэффициент однородности, $K_{обц}$		0,85–1,00	0,75–0,85	0,78–0,80	0,78–0,97	0,74–0,96	0,83–0,90
SiO_2 , %		40–50	50–60	46–51	45–50	38–42	42–47
$SiO_2/(CaO+MgO)$		1,5–3,0	3,0–4,7	2–3	1,6–1,8	1,7–4,25	1,5–1,8
$CaO + MgO$, %		23,0–36,0	8,0–23,0	13–18	25–31	8–22	23–31
$Na_2O + K_2O$, %		2,0–6,0	>2,0	0,5–2,1	1,2–2,3	6–11	–
$N_{SP}/N_{Хте}$		0,03–0,06	0,06–0,1	0,035	0,049	0,092	0,062
Предлагаемые критерии по минеральному составу и вязкости							
$T_{ликв}$, °C		1250–1350	1350–1400	1350	1356	1320	1320
Вязкость, Па·с		8,5–25,0	25,0–35,0	23	14	18	19,5
Минеральный состав, мас. %	Пироксены (орто и клино)	85,0–97,0	66,0–80,0	89,78	78,25	92,00	69,70
	Шпинелиды	3,0–6,0	0,5–3	–	0,89	2,78	1,34
	Другие минералы (оливин, плагиоклаз, стеклофаза)	12,0–18,0	18,0–25,0	10,22	20,86	5,22	28,96
Указания к использованию сырья по результатам оценки пригодности							
Количество компонента в шихте, мас. %		5–30	70–95	5–30	5–30; 70–95	70–95	70–95

Предлагаемые в диссертационной работе физико-химические обоснования проведения оценки пригодности сырья позволяют определять ионный баланс расплава и тем самым прогнозировать получение сферолитной структуры литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава.

В завершающем параграфе главы сформулирован метод экспресс-определения категории пригодности сырья (рис. 2).

Применимость предлагаемого метода оценки пригодности сырья для производства литых стеклокристаллических материалов, была проверена оценкой успешно применявшихся в прошлом горных пород Республики Карелия, Мурманской, Архангельской и Свердловской областей, траппов Восточной Сибири и базальтов Украины.

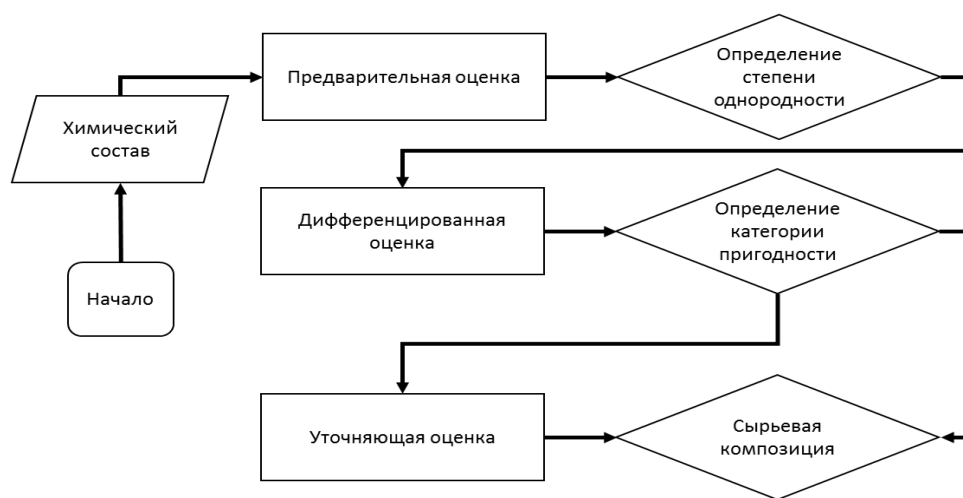


Рисунок 2 – Схема оценки пригодности сырья для производства литых стеклокристаллических материалов

В четвертой главе «Физико-химические закономерности фазообразования в расплавах шпинелид-пироксенового состава» рассмотрены изменения вязкости расплавов из природного и техногенного сырья, ликвационная дифференциация жидкой фазы, изменения содержания оксидов в жидкой фазе в процессе переохлаждения расплава, физико-химические процессы, обеспечивающие зарождение и рост центров кристаллизации, реакции фазообразования в различных зонах плавильного пространства электродуговых установок.

В экспериментальной части исследования были составлены сырьевые композиции для получения образцов литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава (табл. 4) на основе физико-химических принципов, изложенных в гл. 3, химический состав композиций представлен в табл. 5.

Используя оксидный состав, метод Шрёдера-Ле-Шателье, а также программное обеспечение «КОМАГМАТ 3,0» для экспериментальных составов установили температуры ликвидуса (1313,89 – 1361,73 °C) и определили диапазон температур (1300 – 1500 °C) с оптимальным значением вязкости ниже 20 Па · с.

Фазообразование в расплаве рассматривалось по кривым плавкости сырьевых композиций (рис. 3). При охлаждении расплава в интервале температур 1360–1230 °C ($\Delta T = 0...120$ °C) количество жидкой фазы сокращается при охлаждении на 1 °C в среднем на 0,12 % (при переходе от 100 % жидкой фазы к 85–95 %). В интервале 1230–1170 °C ($\Delta T = 120...160$ °C) сокращение жидкой фазы с понижением температуры на 1 °C составляет 1,6 % (от 85–95 % до 4–7 %).

Таблица 4 – Компонентный состав шихт для получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава

Компонент шихты	Содержание, мас. %													
	Износостойкое (И)				Термостойкое (Т)				Износостойкое шлаковое (ИШ)				Износостойкое диссипативное (ИД)	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Габбродолерит Ломовского месторождения	95	85	80	70	95	85	80	70	95	85	80	70	100	95
Диопсид-пироксеновые отходы обогащения	5	15	20	30	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Пироксеновые отходы ОАО «ПЗГО»	–	–	–	–	5	15	20	30	–	–	–	–	–	–
Доменный шлак ОАО «ЧМЗ»	–	–	–	–	–	–	–	–	5	15	20	30	–	–
Руда хромистого железняка (сверх 100 %)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	5

Таблица 5 – Химический состав шихты для получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава

Компонент, мас. %	Разновидность литых материалов			
	Износостойкое (И)	Термостойкое (Т)	Износостойкое шлаковое (ИШ)	Износостойкое диссипативное (ИД)
SiO ₂	45–48	44–47	40–45	40–44
Al ₂ O ₃	12–15	13–16	12–14	14–16
MgO	12–14	14–16	15–17	13–15
CaO	13–15	14–17	11–13	10–13
FeO + Fe ₂ O ₃	6–9	6–9	7–9	6–8
Na ₂ O + K ₂ O	0,5–1,5	1–3	1–2	0,5–1,0
Cr ₂ O ₃	1–1,5	<1	<1	2–6
V ₂ O ₅	–	–	1–2	–

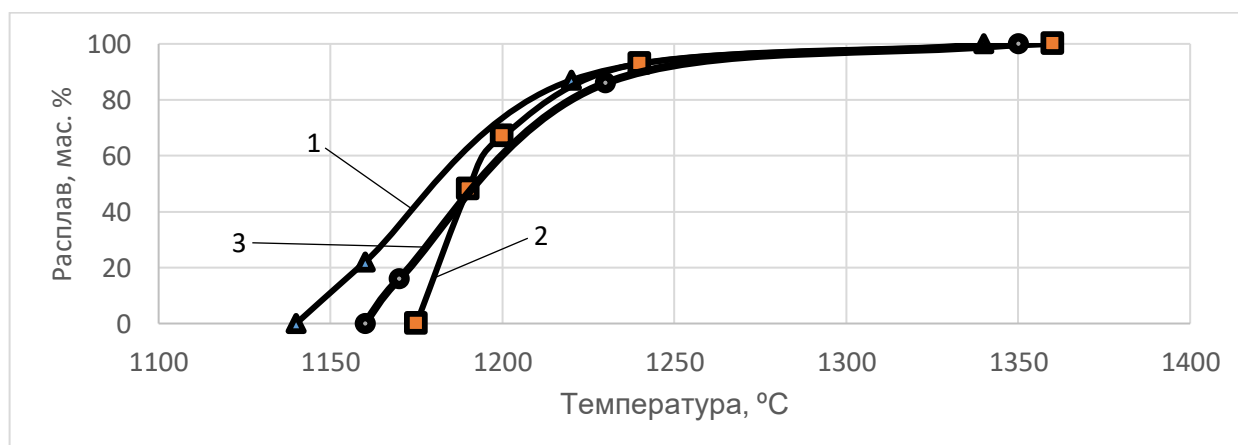


Рисунок 3 – Изменение количества жидкой фазы от переохлаждения расплава: 1 – термостойкий материал; 2 – износостойкий диссипативный материал; 3 – износостойкий шлаковый материал

Для составов на основе габбродолерита с 20%-ной добавкой диопсид-пироксеновых отходов обогащения или 20%-ной добавкой доменного шлака процесс сокращения жидкой фазы сопровождается ее расслоением на две жидкие фазы. Установлено, что степень кристалличности в диапазоне 94–97 % достигается при

переохлаждении расплава относительно температуры ликвидуса 10–240 °С при условии, что количество жидкой фазы сокращается при охлаждении на 1 °С на 0,12 % в интервале температур 1360–1230 °С и на 1,6 % в интервале 1230–1170 °С.

Формирование стеклофазы рассматривалось как затвердевание жидкой фазы, химический состав которой зависит от динамики перехода компонентов расплава в кристаллические составляющие, состав стеклофазы экспериментальных материалов представлен в табл. 6.

Морфометрические параметры кристаллических составляющих определяется скоростями зарождения центров (v_z) кристаллизации (рис. 4) и скоростями их роста (v_p) (рис. 5). Для определения скорости образования зародышей кристаллизации использовался «метод Таммана». Образцы для определения скорости зарождения центров кристаллизации были получены при степени переохлаждения $\Delta T = 0\text{--}160$ °С с шагом 40 °С, скорость охлаждения 10°С/мин. Для подсчета количества центров кристаллизации использовали метод анализа изображений (ImageJ) микроструктуры.

Таблица 6 – Соотношение фаз, вязкость расплава и температура затвердевания в зависимости от состава стеклофазы литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава

Вид лития	Температура затвердевания, °С	Вязкость расплава, Па·с	Кол-во кристаллической фазы, %	Кол-во стеклофазы, %	Состав стеклофазы, мас. %						
					SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O
Износостойкое	1209	59,2	93,7	6,3	48,5	14,6	1,2	14,6	8,4	12,7	0,0
	1216	32,8	93,8	6,2	48,2	14,4	1,3	15,4	8,2	12,5	0,0
	1211	42,1	95,5	4,5	57,3	14,5	1,2	13,1	5,1	8,8	0,0
	1175	44,7	94,0	6,0	52,4	13,1	1,7	13,7	6,5	10,7	1,9
Термостойкое	1190	41,6	93,7	6,3	53,1	13,9	1,3	11,2	7,5	11,3	1,7
	1193	64,7	93,8	6,2	52,6	13,9	1,3	11,8	7,5	11,3	1,6
	1200	64,1	94,0	6,0	52,9	13,8	1,3	11,6	7,4	11,3	1,7
	1194	26,8	94,2	5,8	44,2	14,0	2,0	11,2	6,8	17,1	4,7
Износостойкое	1216	44,7	93,7	6,3	48,5	14,6	1,2	14,6	8,5	12,6	0,0
	1218	44,6	93,8	6,2	49,2	15,2	1,1	12,7	9,0	12,8	0,0
	1219	159,38	94,7	5,3	62,8	14,7	0,9	9,1	4,4	8,1	0,0
	1222	52,8	94,1	5,9	51,8	14,6	1,1	11,8	8,1	12,6	0,0
Износостойкое	1178	71,1	94,0	6,0	52,7	13,5	1,5	12,5	7	11,4	1,8
	1209	38,5	93,7	6,3	48,1	14,3	1,3	15,5	8,3	12,5	0,0

Максимальная скорость зарождения центров кристаллизации составляет $8,3 \cdot 10^6$ шт./мм³ и достигается при величине ионного баланса 0,006–0,009 при температуре в интервале 1360–1230 °С ($\Delta T = (50\text{--}180)$ °С), когда количество жидкой фазы сокращается до уровня в 70–90 %. При $\Delta T < 10$ °С количество центров кристаллизации не превышает 800 шт./мм³·мин, а при $\Delta T > 110$ °С достигает уровня $(1,7\text{--}3,5) \cdot 10^5$

шт./мм³·мин, с уменьшением количества жидкой фазы до 40–59 % скорость зарождения центров кристаллизации возрастает до $(1,7...3,5) \cdot 10^5$ шт./мм³·мин. Используя установленные данные о зависимости количества прироста кристаллической фазы от степени переохлаждения и экспериментальных данных, провели расчет скорости роста сферолитов (v_p).

В физико-химических условиях, соответствующих формированию сферолитной структуры, размер сферолитов определяется отношением v_p/v_z . При v_p/v_z равном 0,2–0,3 их размер составляет 4–16 мкм, а увеличение v_p/v_z до 0,3–0,4 приводит к росту до 16–130 мкм.

Размер шпинелида зависит от отношений $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ в расплаве. В рассмотренных составах отношение $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ изменяется в диапазоне 0,002–0,06, а начальный размер шпинелида при этом изменяется в диапазоне 0,9–3,0 мкм (рис. 6). Отношение $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ влияет на характер изменения свободной энергии Гиббса в процессе формирования шпинелидов, который характеризуется реакцией $\text{MgO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{MgCr}_2\text{O}_4$. Статистический анализ изменений энергии Гиббса реакции шпинелеобразования для разных значений $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (рис. 7) показал, что характер изменения размера шпинелида в диапазоне от 1,15 до 3,35 мкм находится во взаимосвязи с характером изменения свободной энергии Гиббса, выраженной через угловой коэффициент (фактор наклона) в диапазоне от –97 до –88: чем больше значение фактора наклона, тем крупнее размер шпинелида (рис. 7).

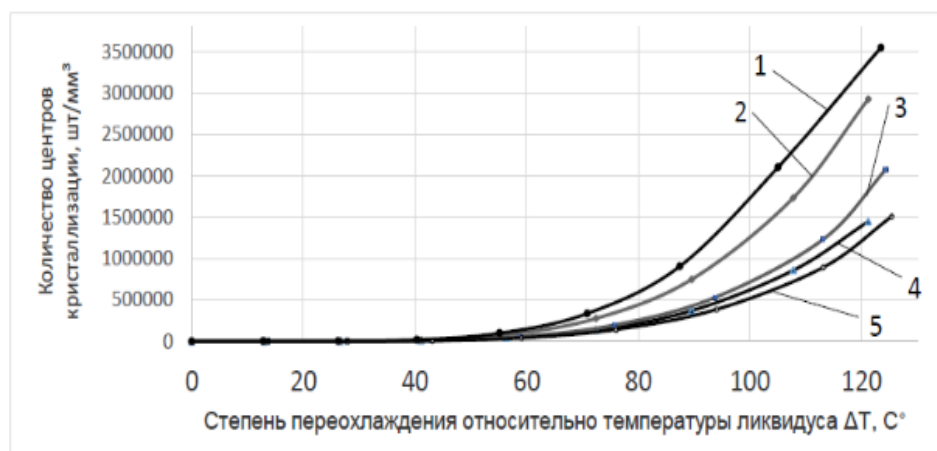


Рисунок 4 – Скорость зарождения центров кристаллизации (v_z) в зависимости от степени переохлаждения относительно температуры ликвидуса (ΔT) для разной величины ионного баланса (соотношения грамм-ионов S^{4+} , S^{6+} и P^{5+} к грамм-ионам Al^{3+} , Fe^{3+} , V^{5+} , Cr^{3+}), равного: 1 – 0,007; 2 – 0,005; 3 – 0,009; 4 – 0,006; 5 – 0,03



Рисунок 5 – Изменение скорости роста сферолитов (v_p) от степени переохлаждения относительно температуры ликвидуса (ΔT)

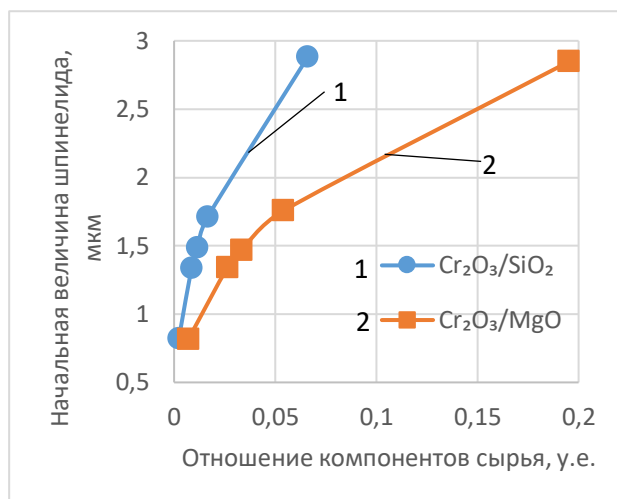


Рисунок 6 – Зависимость начального размера шпинелида от соотношения в шихте $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MgO}$

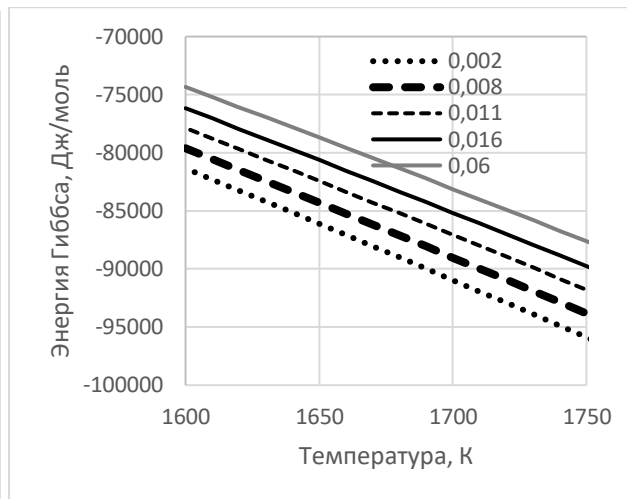


Рисунок 7 – Зависимость энергии Гиббса от температуры для составов с различной величиной $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Механизм фазообразования в расплавах для получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава определяется характером окислительно-восстановительных условий плавки, которые зависят от скорости диффузии и фугитивности кислорода. При электродуговой плавке в плавильном пространстве возникает градиент температур, который влияет на скорость диффузии, а следовательно, и на активность кислорода в расплаве.

Установлено, что значение коэффициента диффузии в зависимости от температуры и от положения в плавильном пространстве изменяется в диапазоне $(7...8) \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{с}$. Установлено, что для всех расплавов фугитивность кислорода с понижением температуры уменьшается, то есть при более высоких температурах в расплаве среда более окислительная, чем при последующем охлаждении в процессе затвердевания и кристаллизации. Учитывая градиент температуры, коэффициент диффузии и фугитивность кислорода в расплаве при плавлении в электродуговой установке, можно выделить четыре характерные зоны (рис. 8).

Зоны плавильного пространства включают в себя зону вспененного поверхностного слоя, в ней оксид углерода переходит в диоксид, также этот слой является переходным для кислорода из атмосферы в расплав. Непосредственно вокруг электрода условно выделяется зона, в которой интенсивность теплоотвода ниже, а степень ионной диссоциации выше. Расплав, контактирующий со стенками печи, отличается от предшествующей зоны более интенсивным теплоотводом, и как следствие, меньшей степенью диссоциации. Характерной зоной для электродугового переплава является подовый слой, в котором концентрируются восстановленное железо и кремний. Зонированность плавильного пространства и градиент условий способствуют реализации ионных замещений в процессе формирования структуры литого материала (табл. 7, рис. 9). В результате фазообразующих процессов формируется фазовый состав литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава (табл. 8).

Этапы фазообразования определяются оксидным составом расплава, выраженным через отношение в расплаве $\text{SiO}_2/\sum(\text{RO} + \text{R}_2\text{O} + \text{R}_2\text{O}_3)$ в диапазоне

0,78–1,03, и летучестью кислорода $\log f_{O_2} = (-9,6 \dots -5,5)$ (рис. 10). Так, формированию шпинельной фазы соответствует: $SiO_2/\Sigma(RO + R_2O + R_2O_3) = 0,91 \dots 0,96$, $\log f_{O_2} = (-8,00 \dots -6,76)$; формированию пироксеновой фазы соответствует: $SiO_2/\Sigma(RO + R_2O + R_2O_3) = 0,96 \dots 1,03$, $\log f_{O_2} = (-8,21 \dots -8,00)$, началу формирования стеклофазы соответствует: $SiO_2/\Sigma(RO + R_2O + R_2O_3) = 0,92$, $\log f_{O_2} = -8,54$; расслоению расплава на две жидкие фазы соответствует $SiO_2/\Sigma(RO + R_2O + R_2O_3) = 1,08 \dots 1,15$, $\log f_{O_2} = (-8,52 \dots -8,08)$.

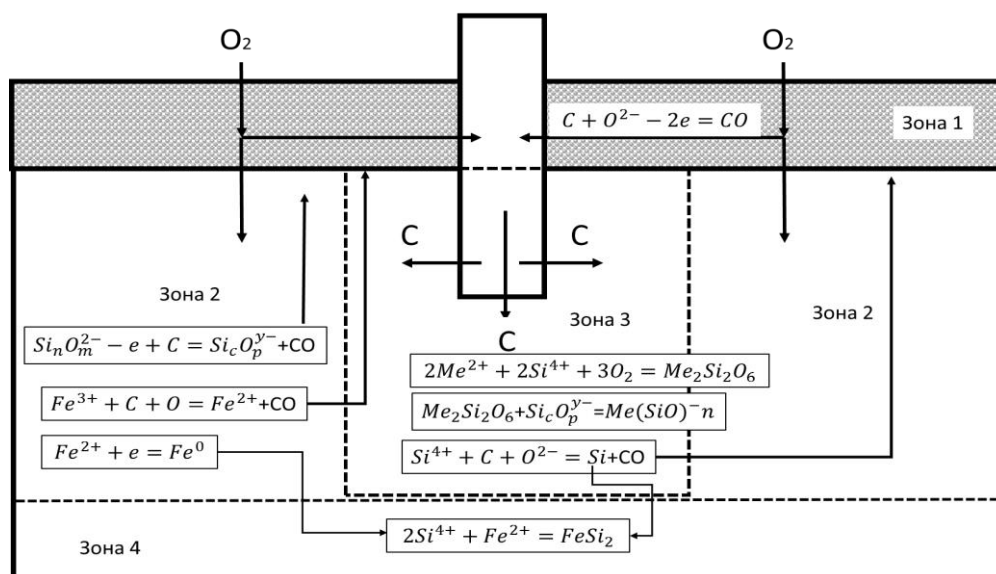
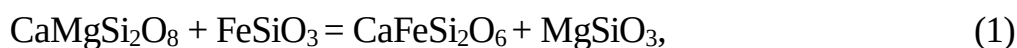


Рисунок 8 – Зоны плавильного пространства при электродуговом переплаве с графитовым электродом: зона 1 – вспененный поверхностный слой, насыщенный флюидной фазой; зона 2 – расплав, контактирующий со стенками печи, интенсивный теплоотвод; зона 3 – расплав, контактирующий с электродом, максимальная ионная диссоциация; зона 4 – подовый слой, в котором концентрируются восстановленное железо и кремний

Таблица 7 – Изоморфные замещения в кристаллических фазах литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава

Замещение	Фаза
$Mg^{2+}(O) \leftrightarrow Fe^{2+}(O)$	Шпинелид, пироксен
$Al^{3+}(T) \leftrightarrow Fe^{3+}(T)$	Плагноклаз
$Al^{3+}(O) \leftrightarrow Fe^{3+}(O)$	Шпинелид, пироксен
$Na^+ \leftrightarrow K^+$	Плагноклаз
$Si^{4+}(T) + Na^+(A) \leftrightarrow Al^{3+}(T) + Ca^{2+}(A)$	Плагноклаз, пироксен
$Si^{4+}(T) \leftrightarrow Na^+(A) + Al^{3+}(T)$	Пироксен
$Si^{4+}(T) \leftrightarrow K^+(A) + Al^{3+}(T)$	Пироксен
$Ca^{2+}(O) + Si^{4+}(T) \leftrightarrow Al^{3+}(O) + Al^{3+}(T)$	Пироксен
$Mg^{2+}(O) + Si^{4+}(T) \leftrightarrow Al^{3+}(O) + Al^{3+}(T)$	Пироксен
$3Fe^{2+}(O) \leftrightarrow \text{вакансия}(O) + 2Fe^{3+}(O)$	Оливин, шпинелид
Т – катион принадлежит тетраэдру; О – катион принадлежит октаэдру А – катион разрушает или сшивает сеть из тетраэдров/октаэдров/колец	

Для литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава характерны реакция первого порядка «клинопироксен–ортопироксен» и реакция второго порядка «оливин–ортопироксен». Распределение компонентов фаз определяется обменными реакциями:



Определено, что коэффициент распределения железа для ортопироксена и клинопироксена составляет 1,86–2,35, и это означает, что в экспериментальных составах ортопироксен всегда более железистый.

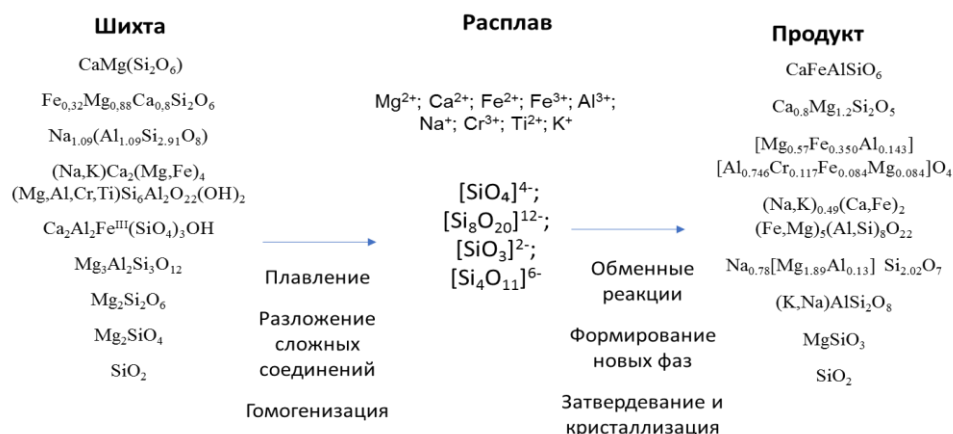


Рисунок 9 – Схема процесса формирования продуктов фазообразования расплава для получения износостойкого литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава

Таблица 8 – Содержание кристаллических фаз и стеклофазы шпинелид-пироксенового литого стеклокристаллического материала различного функционального назначения

Назначение материала	Шпинелид			Пироксен			Плагиоклаз	Стеклофаза	
	$[\text{Mg}_{0,61}\text{Fe}_{0,39}][\text{Al}_{0,783}\text{Cr}_{0,217}]\text{O}_4$	$\text{Mg}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$	$\text{Fe}_{3,005}\text{O}_4$	$\text{Ca}_{0,8}\text{Mg}_{1,2}\text{Si}_2\text{O}_5$; MgSiO_3	CaFeAlSiO_6 ; $\text{CaMg}_{0,8}\text{Fe}_{1,2}\text{Si}_2\text{O}_3$; $\text{Ca}_{0,976}(\text{Mg,Fe,Ti,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_3$	$\text{Ca}(\text{Mg}_{0,56}\text{Fe}_{0,34}\text{Al}_{0,02})(\text{Si}_{0,54}\text{Al}_{0,46})\text{O}_3$	$(\text{K,Na})\text{AlSi}_2\text{O}_8$ $\text{Na}_{0,78}[\text{Mg}_{1,89}\text{Al}_{0,13}]\text{Si}_{2,02}\text{O}_7$	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O
Износостойкое	2	1	-	49,3	5	-	26,5	11	5,2
Термостойкое	-	4	-	53	23	-	-	14,1	5,9
Износостойкое шлаковое	-	2,4	6	5	-	48,5	-	32,6	5,5
Износостойкое диссипативное	5	-	-	45,8	14,2	-	28,7	-	6,3

Таким образом, по результатам исследований, представленным в четвертой главе, можно сделать следующие основные выводы:

– предложены основные закономерности фазообразования в расплавах различных зон плавильного пространства. Выявлено, что основными реакциями в расплавах шпинелид-пироксенового состава являются реакции обмена магния и железа в парах «клинопироксен–ортопироксен» и «оливин–ортопироксен». Обнаружен и

объяснен эффект ликвационной дифференциации в расплаве. Впервые установлена взаимосвязь в расплаве количества кислых оксидов с количеством основных оксидов, летучестью кислорода и расслоением расплава на две жидкие фазы;

– выявлены основные условия фазообразования шпинелид-пироксенового состава. Установлено, что определяющим фактором является соотношения количества кислых оксидов с количеством основных оксидов и летучестью кислорода в расплаве. Впервые установлена взаимосвязь в расплаве количества кислых оксидов с количеством основных оксидов, летучестью кислорода, температурно-химическими параметрами расплава и формированием основных элементов структуры: пироксеновый сферолит, шпинелидное ядро и стеклофаза – и их химическим составом, количеством, размером и распределением относительно друг друга.

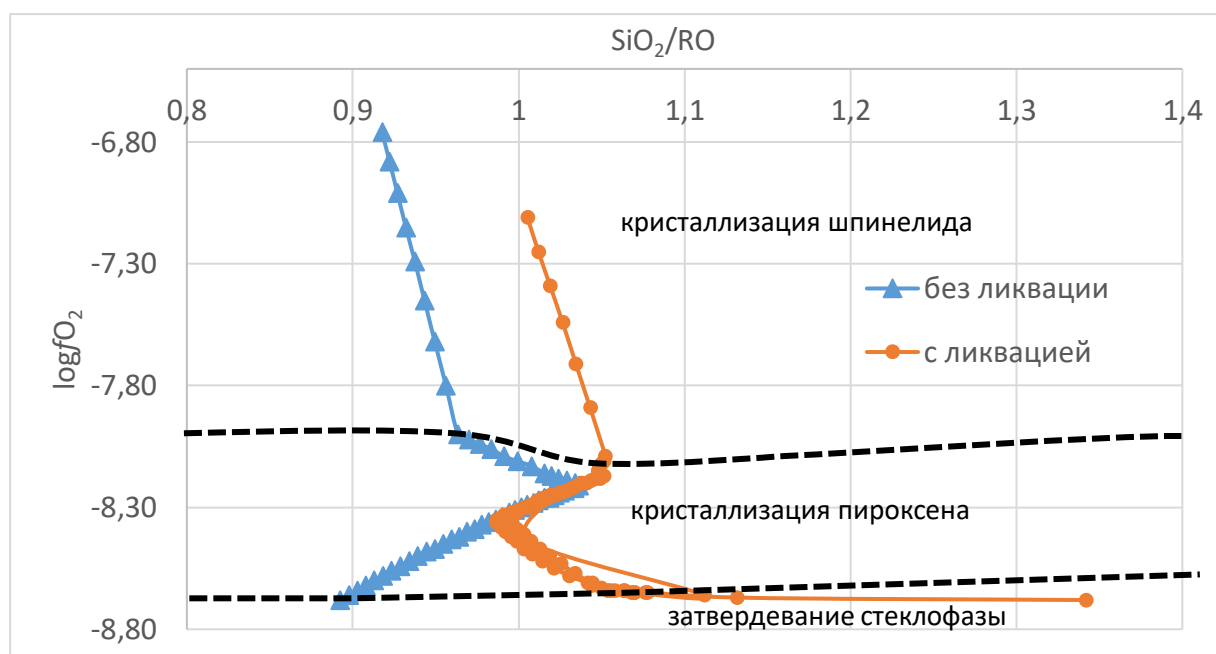


Рисунок 10 – Зависимость величины летучести (фугитивности) кислорода от соотношения в жидкой фазе SiO_2/RO , пунктиром обозначены границы по точкам перехода

В пятой главе «Физико-химические закономерности структурообразования литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава» рассмотрены морфометрические параметры структурных составляющих литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава, физические свойства, механические свойства при статических и ударно-волновых нагрузках и взаимосвязь структуры и функциональных свойств материалов шпинелид-пироксенового состава.

Морфометрические параметры структурных составляющих представлены в табл. 9, они были определены по результатам оптической и растровой электронной микроскопии (рис. 11–13).

На основании анализа морфометрических структурных параметров литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава была сформулирована интерпретация его структуры, она включает основные элементы: кристаллические сферолиты, кристаллические сферолиты с ядром, ядро сферолита и аморфную составляющую. Кристаллы шпинелида имеют скелетное строение и форму

октаэдра, образованного из четырех тетраэдрических кристаллов. Шпинельные кристаллические образования выполняют роль модификатора, вокруг которого чередуются пироксены (соединения из 1-цепочных и 2-цепочных силикатов). Сферолито-зернистые агрегаты образуются в форме лучистых агрегатов цепочных минеральных фаз, чередующихся между собой по количеству цепочек. Остальное пространство в структуре заполняет стеклофаза. Ветвление стеклофазы определяется дендритной геометрией ее рисунка, для литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава различного назначения характерна определенная величина отношения общего количества ветвей к общему количеству тройных и четвертных пересечений. Морфометрические параметры структурных составляющих литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава (табл. 9) сформулированы в форме сферолито-сетчатой модели, согласно которой отсутствие межфазных напряжений обеспечивается при диаметре сферолита 2–16 мкм.

Таблица 9 – Морфометрические характеристики структуры литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава

Назначение материала	Шпинелидная фаза (ядро сферолита)	Размер шпинелидной фазы, мкм ($D_{ш}$)	Коэффициент сферичности шпинелидной фазы	Распределенность шпинелидной фазы, ед/мкм ²	Диаметр сферолита (ядро + оболочка (пироксен)), мкм ($D_{сф}$)	Толщина стекло-фазы, мкм	Отношение толщины стеклофазы/диаметр сферолита
Термостойкое	$Mg(Al,Cr)_2O_4$	0,5	0,85	1,5	5,1	4,45	0,81
Износостойкое	$Mg(Al,Cr)_2O_4$	2,3	0,74	5	5,8	0,47	0,08
Износостойкое (шлаковое)	Fe_3O_4	6,8	0,66	4	7,8	3,3	0,42
Износостойкое диссипативное	$Mg(Al,Cr)_2O_4$	5,8	0,78	8	10,5	1,6	0,15

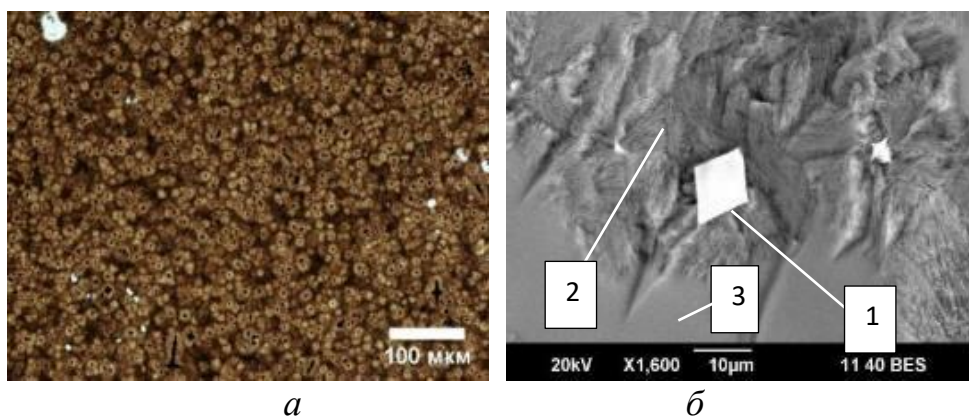


Рисунок 11 – Микроструктура износостойкого литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава: *а* – оптическая микроскопия; *б* – РЭМ, 1 – шпинелид, 2 – пироксеновая фаза, 3 – стеклофаза

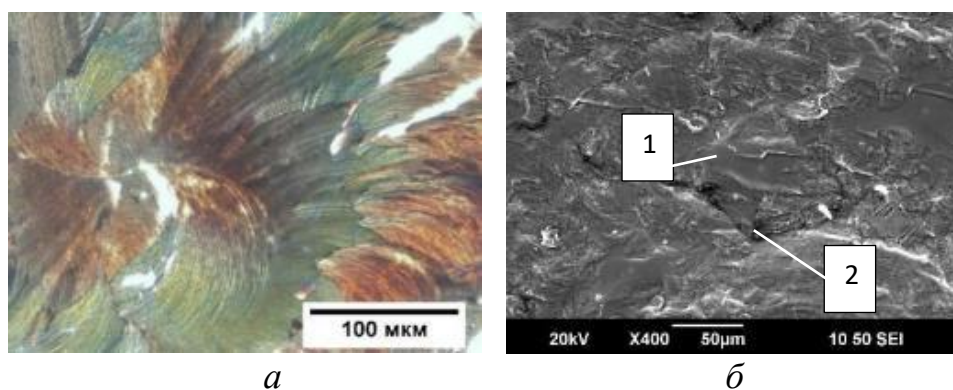


Рисунок 12 – Микроструктура термостойкого литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава: *а* – оптическая микроскопия; *б* – РЭМ, 1 – пироксеновая фаза, 2 – стеклофаза

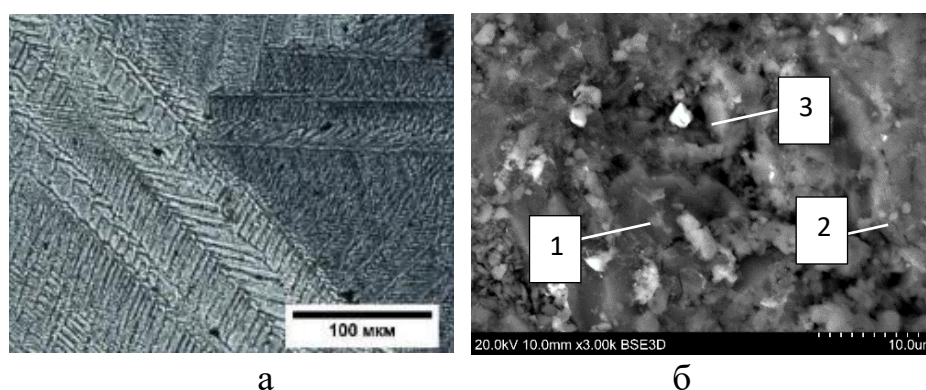


Рисунок 13 – Микроструктура шлакового литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава: *а* – оптическая микроскопия; *б* – РЭМ, 1 – пироксеновая фаза, 2 – стеклофаза, 3 – магнетит

В совокупности структура литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава характеризуется индексом сферолита, который определяется отношением толщины пироксеновой прослойки к приведенному диаметру шпинелидного ядра ($(D_{сф} - D_{ш})/2D_{ш}$). Индекс сферолита изменяется по мере его роста в расплаве. Зависимость индекса сферолита от величины переохлаждения имеет вид линейной корреляции, угловой коэффициент которой зависит от величины ионного баланса (отношения грамм-ионов S^{4+} , S^{6+} и P^{5+} к грамм-ионам Al^{3+} , Fe^{3+} , V^{5+} , Cr^{3+}) (рис. 14). Индекс сферолита коррелируется с толщиной стеклофазной прослойки и с количеством сферолитов в единице объема материала (рис. 15).

Физические свойства литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава были определены через свойства структурных составляющих. При исследовании методом определения нанотвердости и наносклерометрии установлены значения твердости, модуля упругости и коэффициента износа структурных составляющих (табл. 10).

При определении физических свойств было установлено, что ликвационная текстура оказывает влияние на коэффициент термического расширения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава; так, его величина для износостойкого литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава с ликвационным разделением находится в диапазоне $\alpha \cdot 10^6 = 8...19 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, что отличается от величины коэффициента термического расширения

износостойкого литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава без ликвационного разделения $\alpha \cdot 10^6 = 7,5 \dots 28 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

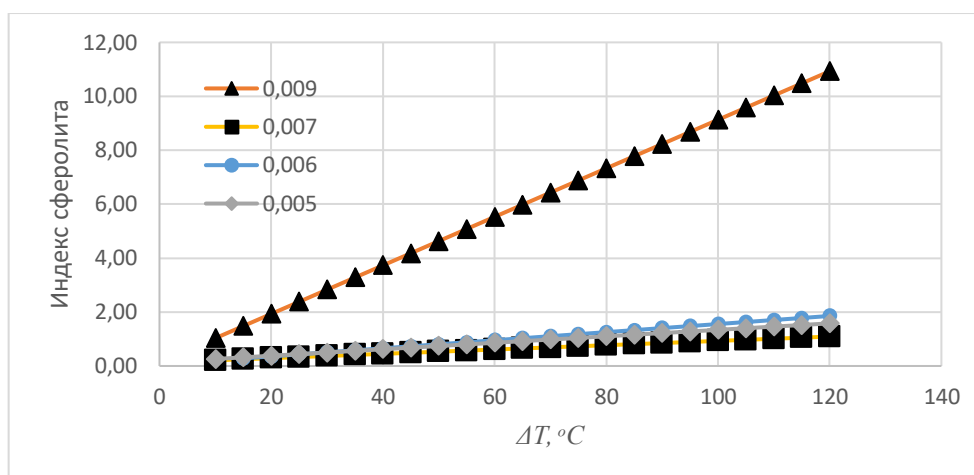


Рисунок 14 – Зависимость величин индекса сферолита $((D_{cf} - D_w)/2D_w)$ от степени переохлаждения для разных условий ионного баланса

Экспериментально установлено, что износостойкий литой стеклокристаллический материал шпинелид-пироксенового состава не обладает термической стойкостью. Термостойкий литой стеклокристаллический материал шпинелид-пироксенового состава выдерживает 140 теплосмен при режиме термоудара 20–750 $^\circ\text{C}$.

Для выявления механических свойств материала были проведены испытания при статических и динамических нагрузках.

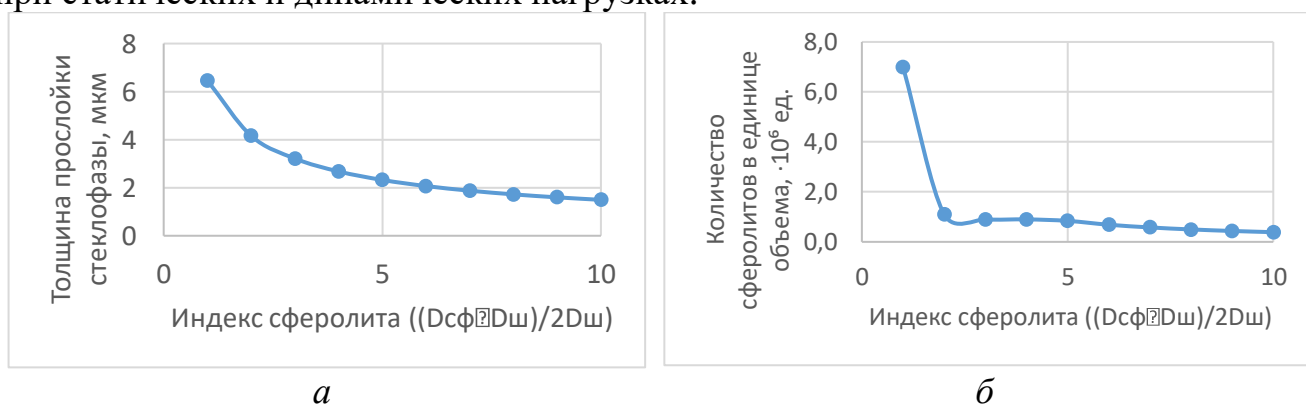


Рисунок 15 – Зависимость толщины прослойки стеклофазы (а) и количества сферолитов в единице объема материала (б) от индекса сферолита $((D_{cf} - D_w)/2D_w)$

Таблица 10 – Свойства структурных составляющих литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава

Структурные составляющие	Свойство			
	Твердость, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Величина износа, %	Коэффициент температурного расширения при температуре 20–600 $^\circ\text{C}$, $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Шпинелид	9–10	98–100	24	2–29
Пироксен	3–4	57–90	95	7–24
Стеклофаза	0,5–1	63–68	86	3–11

Исследования деформации и разрушения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава при статических нагрузках позволили установить, что их предел прочности при сжатии составляет 200–250 МПа, предел прочности при изгибе 10–50 МПа; предел упругости 25 МПа; предел прочности при трехточечном изгибе при температуре +20 °С составляет 33,4–48,34 МПа, при –50 °С – 35,14–46,51 МПа и при +150 °С – 23,53–28,63 МПа, величина разницы между напряжением до релаксации и после 30 МПа; ползучесть ~ 5,5 %.

Все литые стеклокристаллические материалы шпинелид-пироксенового состава обладают анизотропией механических свойств, величина разницы между показателями с разным направлением прилагаемой нагрузки относительно ориентации структуры для износостойкого литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава составляет 35 %, для термостойкого – 21 %. Предложена зависимость величины прочности на сжатие от размера сферолита в структуре:

$$\sigma_{сж} = -1,9D_{cf}^2 + 31,6 D_{cf} + 119,5. \quad (3)$$

Подробный анализ полученных диаграмм позволил выявить характерные особенности поведения стеклокристаллических материалов под воздействием статических сжимающих нагрузок. Кривые, полученные в результате испытаний, имеют пилообразный характер, резкие, небольшие по высоте пики, фиксируют момент, когда в структуре под воздействием нагрузки произошли полиморфные изменения. Эти превращения не приводят к разрушению образца. К развитию трещины приводит накопление напряжения, возникающего между отдельными структурными составляющими. Высокие резкие пики свидетельствуют о частичном разрушении, скалывание частицы образца с поверхности. Пики более высокие или глубокие и пологие свидетельствуют о начале развития микротрещин в образцах перед их разрушением.

В процессе структурных преобразований, накопления напряжений и развития трещин при статических нагрузках литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава возникают акустические (АЭ) и фразтоэмиссионные (ФЭ) явления (рис. 16 и 17).

Акустические эмиссионные явления выражаются в виде всплесков акустических волн в процессе нагружения. Фразтоэмиссионные явления сопровождаются отделением микро- и наноразмерных частиц с поверхности материала в процессе нагрузки.

Фразтоэмиссионные явления определяли по характеристикам частиц, отделившихся с поверхности материала в процессе нагружения, их улавливали осаждением в дистиллированную воду. Установлено, что фразтоэмиссионные частицы для разных по составу стеклокристаллических материалов имеют различный размер, а при разной нагрузке изменяется их концентрация. Так при нагрузке образца в 60 МПа характерно образование частиц размером 83–100 нм их концентрация в растворе составила 5 %, а относительно всей твердой составляющей 80 %, а при нагрузке 100 МПа их размер составил 280–300 нм а концентрация относительно раствора 10 %, а относительно всего объема частиц 46 %.

Предложена интерпретация процессов деформации и разрушения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава при статических

нагрузках, которая указывает на то, что в процессе нагружения одновременно начинается движение дислокаций и пластическая деформация аморфной прослойки. Дислокации и ряд других дефектов стремятся к границе составляющих, где аморфная прослойка начинает претерпевать изменения, прежде всего связанные с началом упорядочивания в осевой части. Возникает одновременная концентрация дефектов на границе аморфной фазы и рост напряжений кристаллической фазы между ее составляющими, что и приводит к образованию микротрещин, которые в процессе роста сливаются в магистральные на границе раздела фаз.

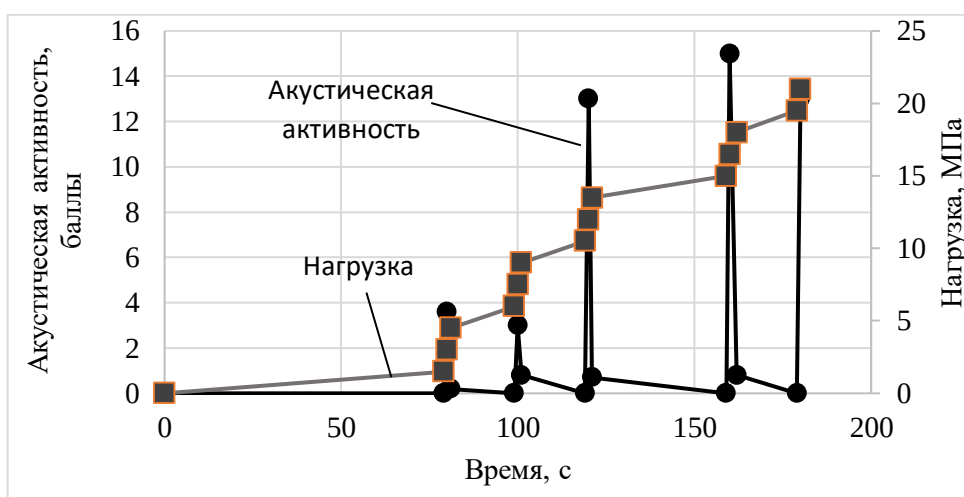


Рисунок 16 – Активность акустической эмиссии при малых нагрузках на образцы литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава

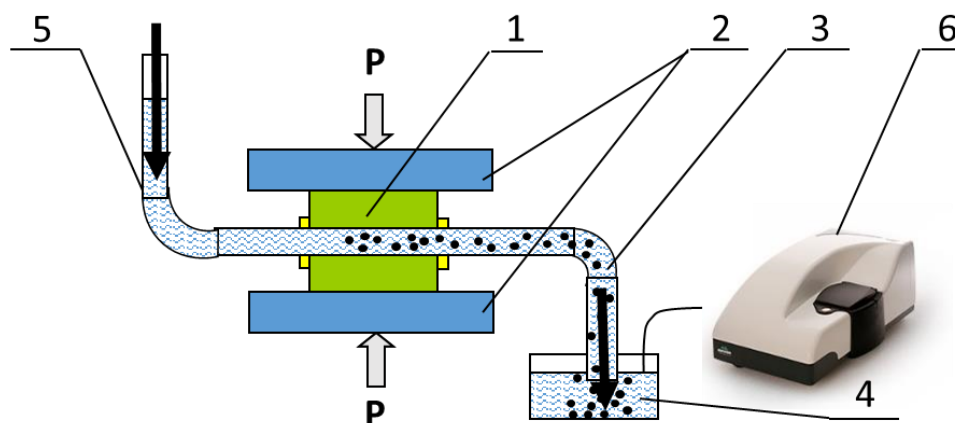


Рисунок 17 – Принципиальная схема процесса регистрации фрактоэмиссии в условиях одноосного сжатия: 1 – образец с отверстием; 2 – прижимные плиты; 3 – прободоотборная трубка; 4 – кювета; 5 – трубка для подачи воды в отверстие; 6 – анализатор раствора

Механические свойства литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава в условиях динамических ударно-волновых нагрузок определили при различных скоростях воздействия с применением соответствующих испытательных установок (табл. 11).

При ударном сжатии со скоростью 20–30 м/с было установлено, что при скоростях деформаций $\sim 2,5 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ образцы разрушаются на мелкие фрагменты с характерным размером менее 1 мм, что свидетельствует о высокой степени диссипации. Температура при разрушении на поверхности образца находится в диапазоне 100–200 °С, то есть в

процессе диссипации происходит трансформация кинетической энергии в тепловую посредством разрушения сети аморфных прослоек и, как следствие, распада испытуемого материала на отделенные кристаллические частицы.

Таблица 11 – Скорость воздействия и оборудование для ударно-волновых испытаний литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава

Скорость воздействия, м/с	Вид оборудования для испытания
22–24	Установка Кольского с стержнем Гопкинсона для динамических испытаний на сжатие
50–650	Баллистическая испытательная установка РСГ-25
230–240	Пневматическая установка с видеофиксацией Oxford Instruments
2900–3000	Рельсотрон Арцимовича

При анализе результатов видеофиксации эксперимента по взаимодействию образца из износостойкого литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава с ударником,двигающимся со скоростью 230–240 м/с, обнаружено, что при столкновении ударника и мишени практически мгновенно произошло образование светящегося ореола (рис. 18).

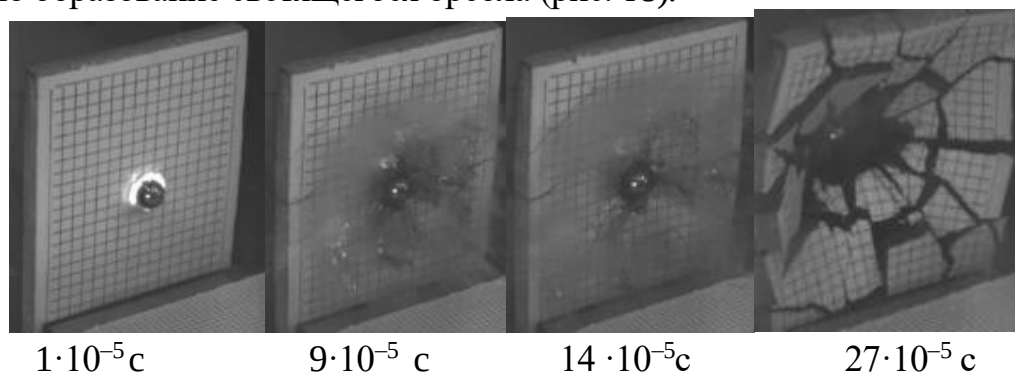


Рисунок 18 – Фреймовая карта высокоскоростной съемки разрушения образца износостойкого литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава стальным шариком со скоростью 233 м/с

Затем ореол начал распространяться в виде облака искр со средней скоростью 5000 м/с. Объяснить это явление можно как результат эрозии поверхности ударника. Через $4 \cdot 10^{-5}$ с после удара, сразу после начала разлета облака искр, образовалось пылевое облако, состоящее из мелкодисперсных фрагментов разрушения образца. Подобное «пыление» образца является закономерным явлением для неметаллических хрупких материалов. Скорость движения пылевого фронта составила 2430 м/с. На $9 \cdot 10^{-5}$ с после соударения на поверхности образца были обнаружены первые радиальные трещины. Рост радиальных трещин составил в среднем 3898 м/с. Кольцевые трещины появились на $14 \cdot 10^{-5}$ с после удара. Скорость роста кольцевых трещин была значительно ниже – в среднем 2476 м/с. Рост трещин сам по себе еще не свидетельствует о начале фрагментации, началом разрушения и фрагментации является увеличение толщины трещин. Начало роста толщины трещин зафиксировано на $27 \cdot 10^{-5}$ с момента удара. С помощью фрейм-анализа было зафиксировано, что кольцевые трещины расширяются со скоростью около 200 м/с, что чуть выше скорости утолщения радиальных трещин, которая

составляет в среднем 160 м/с. Ориентировочный радиус кольцевой зоны перед началом фрагментации составил 15–20 мм. С помощью фреймовых карт отслеживалось движение крупных и мелких фрагментов, установлена величина скорости их перемещения, в среднем она составила 80–50 м/с.

При воздействии на литой стеклокристаллический материал шпинелид-пироксенового состава пробойником на скорости до 650 м/с использовали фиксацию инфракрасной камеры, результаты испытаний были проанализированы с помощью программного обеспечения. Установлено, что с увеличением скоростей соударения и массы ударника происходило уменьшение фрагментов разрушения образца. Так, при соударении ударника с образцом со скоростью 650 м/с максимальная температура на тыльной поверхности мишени в момент разрушения составила ~94 °С, характерный размер фрагментом составлял ~0,5–1,0 мм. При соударении ударника со скоростью 65 м/с максимальная температура на тыльной поверхности мишени составила ~100 °С, характерный размер фрагментом составлял ~5–10 мм.

В экспериментах с использованием рельсотрона была достигнута скорость пробойника 2,65–3 км/с. Оценка диссипативной способности стеклокристаллических материалов через фрагментацию мишени после разрушения ее с использованием рельсотрона проводилась по методу подсчета статических закономерностей фрагментации. Разница в массе отдельных фрагментов исчислялась в нескольких порядках, так, для наиболее крупных она составляла от 17 до 0,3 г, а для наиболее мелкодисперсных менее 0,00004 г, причем доля микродисперсных фрагментов составила в среднем 80 %.

Анализ результатов экспериментов по ударно-волновому воздействию позволил установить, что общей тенденцией для всех видов литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава является фрагментация, пропорциональная скорости воздействия.

При ударно-волновом воздействии на границе фаз усиливаются напряжения, именно эти части и становятся «диссипативными каналами». Релаксация напряжений происходит через выделение тепла, образование новой поверхности раздела, образование различного рода дефектов в кристаллах, химические изменения в фазе. Поскольку при воздействии динамической нагрузки период, в течение которого протекают процессы, очень краток (1–5 мкс), характер деформации будет смещаться в зону пластических изменений. Вероятно, максимальная мощность импульса в сочетании с минимальным временным периодом приведет к тому, что процесс не будет развиваться последовательно, как при статических нагрузках, а во всем материале сразу в зависимости от удалённости от места удара будет реализовываться один из возможных видов проявления диссипации. При максимальной интенсивности воздействия в точке удара будет происходить процесс разрыва связей в протяженных мотивах из кремнекислородных тетраэдров и одновременное образование их новых соединений, что будет проявляться в виде полосчатой текстуры.

В аморфной фазе разрыв связей не так вероятен, а потому в изначально неупорядоченных фазах будет происходить разогрев, то есть кристаллические составляющие литого материала шпинелид-пироксенового состава в момент удара поведут себя как материал, обладающий вязкостью, а аморфная часть, принимая на

себя энергию, испытает на себе моментальный разогрев до высокой температуры. В момент удара в аморфной фазе структура будет изменяться не только при выделении тепла, но и под действием сильного кратковременного давления. Известно, что кремнекислородные тетраэдры, имея несколько степеней свободы, при давлении меняют положение в пространстве, что приводит к образованию октаэдрических сочетаний тетраэдров. В качестве резюме можно отметить, что при ударном воздействии на литые стеклокристаллические материалы реализуются процессы деформации, которые изменяют их структуру не только на макро-, но и на микроуровне.

По результатам ударно-волновых испытаний получены зависимости распределения температур на поверхности ударного контакта, зависимость объема диссипирующей энергии от скорости звука в материале (рис. 19) и зависимости, характеризующие изменение скорости деформации от величины деформации образца (рис. 20).

Получены зависимости, определяющие взаимосвязь функциональных свойств литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава с морфометрическими параметрами структуры (рис. 21-23). В совокупности характеристики свойств и морфометрические параметры структуры стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава различного функционального назначения представлены в таблице 12.

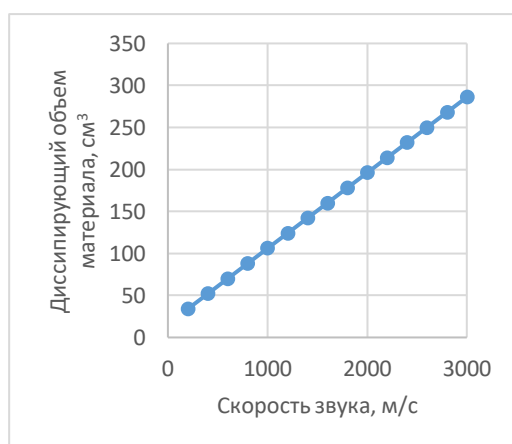


Рисунок 19 – Зависимость диссипирующего объема от скорости звука в материале

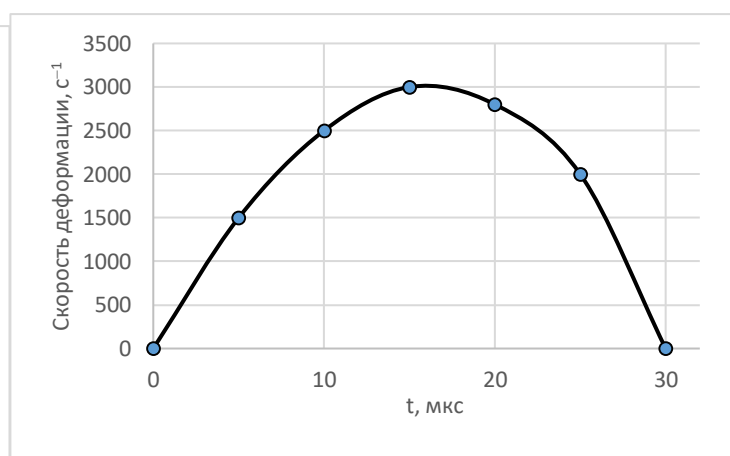


Рисунок 20 – Скорость деформации износостойкого литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава

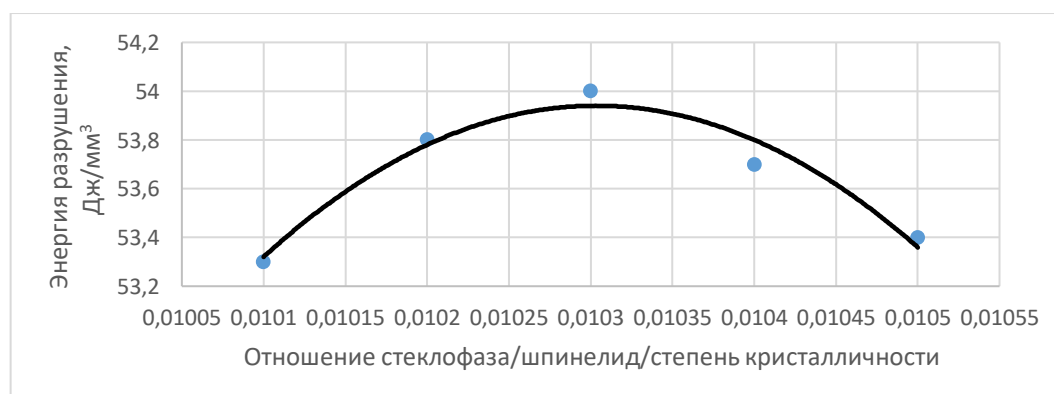


Рисунок 21 – Зависимость величины рассеиваемой (диссипируемой) энергии в единице объема материала от отношения стеклофаза/шпинелид/степень кристалличности

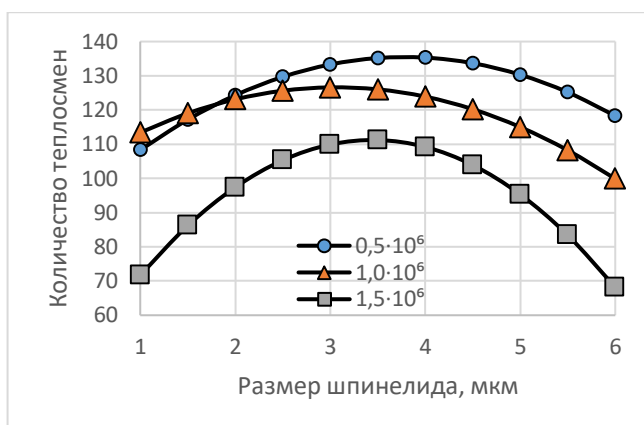


Рисунок 22 – Зависимость величины термостойкости от размера шпинелида для разного количества сферолитов на мм³

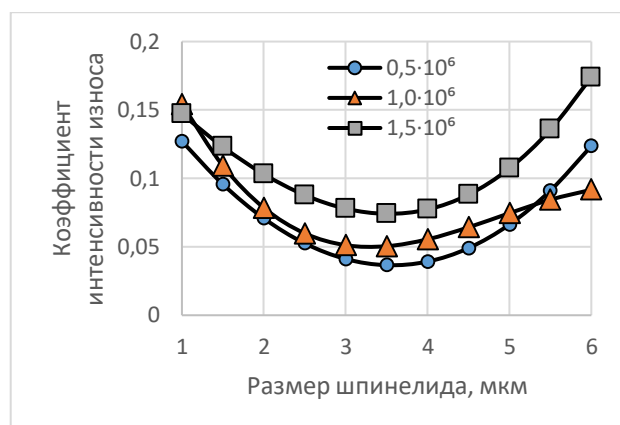


Рисунок 23 – Зависимость величины коэффициента износа от размера шпинелида для разного количества сферолитов на мм³

Таблица 12 – Функциональные свойства и морфометрические параметры структуры литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава

Параметры	Назначение материала		
	Термостойкое	Износостойкое	Диссипативное
Функциональные свойства			
Твердость, ГПа	3–7	4–9	4–9
Коэффициент износа	0,1–0,4	0,01–0,1	0,01–0,1
Максимальная температура эксплуатации, °С	750	300	300
Диссипативная способность, Дж/мм ³	20–26	34–42	40–50
Морфометрические параметры структурных составляющих			
Диаметр сферолитов, мкм	8,0–70,0	14,0–29,0	2,8–10,5
Толщина стеклофазной прослойки между сферолитами, мкм	0,1–1,5	3,0–5,0	5,0–7,0
Размер шпинелидов, мкм	1,0–3,0	3,0–4,0	2,0–3,0
Толщина пироксеновой прослойки сферолита, мкм	3,5–35,0	5,5–12,5	0,4–2,8
Индекс сферолита, у.е.	9,0–10,0	1,9–2,1	1,2–1,5
Коэффициент формы сферолитов (коэффициент сферичности), у.е.	0,85±0,01	0,74±0,03	0,89±0,01
Коэффициент формы шпинелидов (коэффициент сферичности), у.е.	0,68±0,20	0,89±0,01	0,90±0,01
Количество сферолитов в единице объема материала, ·10 ⁶ шт/мм ³	0,9–1,1	0,5–1,5	6,0–7,0
Разветвлённость стеклофазы (среднее отношение общего количества ветвей к общему количеству тройных и четвертных пересечений), у.е.	0,09–0,11	0,20–0,60	0,12–0,20
Параметры дендритной геометрии стеклофазы			
Среднее отношение общего количества ветвей к общему количеству тройных и четвертных пересечений, у.е.	0,09÷0,11	0,20÷0,60	0,12÷0,20
Средняя доля тройных пересечений, %	9,0÷11,0	70,0÷85,0	12,0÷16,0
Средняя доля четвертных пересечений, %	3,0÷5,0	8,0÷12,0	7,0÷10,0

В шестой главе «Техника и технология получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава и изделий из них» сформулированы рекомендации по технологическим режимам подготовки шихты, литейных форм, плавления расплавов и термической обработки отливок, которые обеспечивают достижение требуемых параметров структуры для достижения необходимого уровня функциональных свойств материалов и изделий. Для механической обработки литых изделий предложен метод гидроабразивной резки. Также в данной главе рассматриваются исследования автора, посвященные экспериментальным испытаниям материалов, ориентированным на поиск новых видов продукции, а именно средств бронезащиты, бытовых и художественных изделий.

В основу производства литых изделий из стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава положен взаимосвязанный комплекс технологий, включающий электротермический способ получения силикатного расплава и литейные методы получения из него отливок, технология была в значительной степени модифицирована для достижения морфометрических параметров структуры и функциональных свойств литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава, в табл. 15 представлены основные параметры технологического процесса.

Подготовленные шихтовые материалы, взвешенные в заданных соотношениях, смешивают, добавляют связующее – лигносульфонаты, воду, брикетируют и сушат. Влажность шихты при смешивании и брикетировании должна быть в пределах от 3 % до 8 %. Подсушку и сушку брикетированной шихты производят в конвейерной проходной и шахтной печах при температурах $(150 \pm 50)^\circ\text{C}$ и $(250 \pm 50)^\circ\text{C}$ соответственно.

Плавку шихты осуществляют в электродуговой печи в температурном интервале от 1380°C до 1550°C . Для получения расплава помимо однофазных могут использоваться и трехфазные дуговые электропечи, питаемые переменным или постоянным током. Приготовленный расплав выпускают в ковш для разливки и заливают в литейные формы.

Для изготовления литейных форм используют приемы и методы литейного производства, принятые при получении чугуновых и стальных отливок. Детали простой конфигурации в виде плит, блоков отливают в постоянных (металлических и графитовых) формы, сложные фасонные изделия отливают в формы из песчано-глинистых смесей, холодно-твердеющих смесей (ХТС) или комбинированные. Процесс их изготовления не отличается от аналогичного процесса в литейном производстве металлов.

В работе предложены режимы термической обработки изделий для достижения заданного уровня свойств и функционального назначения (рис. 24, табл. 13).

Механическая обработка литых стеклокристаллических материалов основана на известных технологиях резания гидроабразивной струей. Выбор скорости гидроабразивной струи следует осуществлять исходя из толщины обрабатываемой заготовки.

Выявленная в работе высокая диссипативная способность литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава позволила использовать эти материалы для различных видов бронезащиты. Был поставлен практический эксперимент по оценке взаимодействия кумулятивного заряда и плиты

из литых стеклокристаллических материалов. Известно, что кумулятивное воздействие сопровождается прожиганием в металлических материалах с образованием кратера определенных размеров. В теле литых стеклокристаллических материалов от действия струи не образуется подобных характерных повреждений.

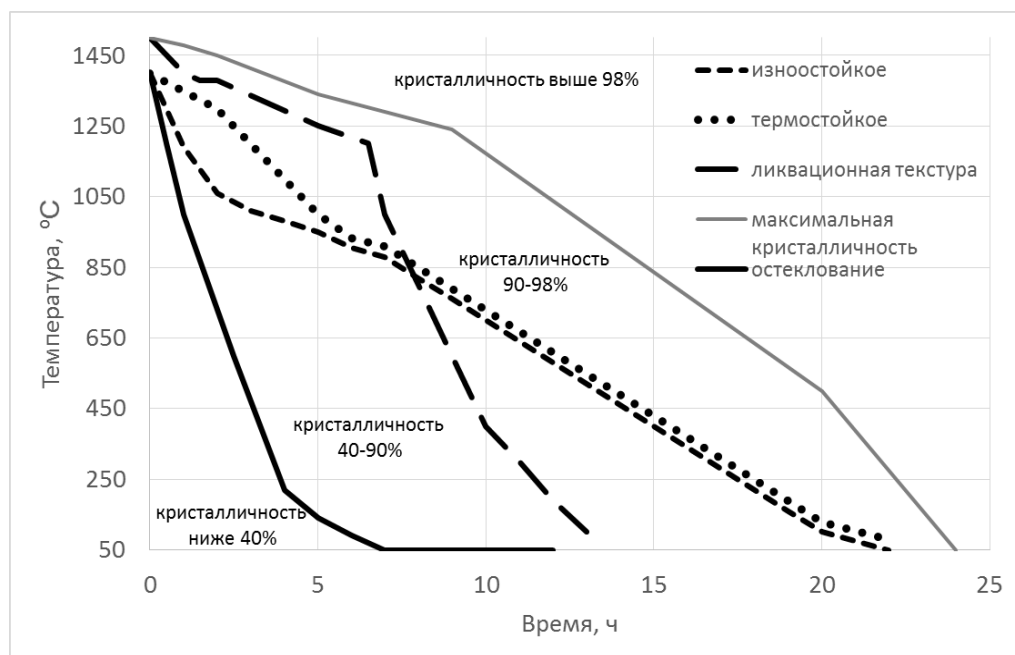


Рисунок 24 – Режимы термической обработки литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава

Образцы литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава подвергли полигонным испытаниям в соответствии с требованиями ГОСТ Р 50744-95 на пулестойкость. Литые стеклокристаллические материалы шпинелид-пироксенового состава высокой диссипативной способности по пулестойкости соответствуют 6-му классу защитной структуры бронеодежды (ГОСТ Р 50744-95) пригодны для изготовления пулезащитных панелей. Результат испытания «нет пробития» означает, что при попадании пули в экспериментальные пластины наблюдают их разрушение, а в месте контакта пули и пластины происходит образование большого количества маленьких осколков. При этом продвижения пули или маленьких осколков дальше пластины нет.

Литые стеклокристаллические материалы шпинелид-пироксенового состава с высокой диссипативной способностью позволяют рассеивать механическую энергию ударно-волнового воздействия объекта, движущегося со скоростью 100–4000 м/с. Процесс диссипации протекает без образования поражающих осколков, фрагменты разрушения не получают импульса, а значит, они не перемещаются с большой скоростью и не способны нанести вред конструкциям и другим объектам.

С целью снижения удельного веса изделий из литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава для защиты корпусов авиационной и космической техники от поражающего воздействия метеоров и космического мусора предложена технология их обработки, которая позволяет методом перфорации получать изделия плотностью 0,7–1,2 г/см³ с точными размерами и толщинами методом гидроабразивной резки.

Таблица 13 – Параметры технологического режима получения литых стеклокристаллических материалов различного функционального назначения

Наименование технологического параметра	Термостойкий	Износостойкое	Диссипативное
Подготовка шихтовых материалов			
Содержание основного вещества в компонентах (мас. %)			
SiO ₂	44–47	45–48	40–44
Al ₂ O ₃	13–16	12–15	14–16
MgO	14–16	12–14	13–15
CaO	14–17	13–15	10–13
FeO + Fe ₂ O ₃	6–9	6–9	6–8
Na ₂ O + K ₂ O	1–3	0,5–1,5	0,5–1,0
Cr ₂ O ₃	<1	1–1,5	2–6
Приготовление расплава			
Напряжение трансформатора, В	380		
Сила тока трансформатора, А	0–500		
Напряжение на электродах печи, В	56–84		
Сила тока на электродах печи, А	0–4600		
Температура расплава в печи при плавке, °С:			
начало	1380		
окончание	1600–1720		
Выпуск расплава из печи и заливка литейных форм			
Температура прогрева кокилей, °С	150–200		
Температура расплава после выпуска из печи в ковш, °С	1600–1700		
Температура расплава в ковше при заливке в литейные формы, °С	1500–1600		
Термическая обработка отливок			
Температура изотермической выдержки отливок в печи камерной с выдвижным подом, °С	900–950		
Скорость охлаждения форм сразу после заливки, °С/ч	30–210	120–300	
Скорость охлаждения на 1-м этапе термообработки, °С/ч	30–45	90–110	
Скорость охлаждения на 2-м этапе термообработки, °С/ч	15–25	35–55	
Температура печи при извлечении отливки, °С	50–80		

Литые стеклокристаллические материалы обладают способностью к рассеиванию и поглощению энергии не только механического воздействия, но и электромагнитного излучения. В результате соответствующих измерений установлено, что коэффициент отражения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава в диапазоне частот 8–12 ГГц составляет 0,8, а пропускания – 0,6, что может быть использовано для экранирования транспортных средств и оборудования в сфере гражданского и промышленного машиностроения.

Поскольку литые стеклокристаллические материалы шпинелид-пироксенового состава обладают химической стойкостью, высокой теплоемкостью, а также стойкостью к воздействию биологической деструкции и ионизирующего излучения, предложены конструкции контейнеров для транспортировки опасных и взрывчатых веществ.

Автором освоено использование литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава при изготовлении бытовых, архитектурных и художественных изделий.

В заключении по работе сформулированы результаты исследований физико-химических закономерностей получения и предложены перспективы применения литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава со сферолитной структурой и обеспеченным уровнем эксплуатационных характеристик, даны практические рекомендации по дальнейшему развитию теории и практики данного направления.

Основные выводы по диссертационной работе:

1. Фазовый состав литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава (каменного литья) со степенью кристалличности 94–97 % и сферолитной структурой определяется отношениями в расплаве $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cr}_2\text{O}_3)/\text{RO}$ от 0,1 до 0,3 и $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ от 2 до 4,5 при следующем содержании основных компонентов мас. %: SiO_2 – 40–50; Al_2O_3 – 8–17; MgO – 5–11; CaO – 8–22, FeO – 2–8; Fe_2O_3 – 3–6; Cr_2O_3 1–7. При этом: структура и фазовый состав износостойкого литого стеклокристаллического материала определяется составом расплава, мас. %: SiO_2 40–47; MgO 5–11; CaO 8–15; Al_2O_3 12–17; FeO 4–8; Fe_2O_3 3–6; Cr_2O_3 1–3; структура и фазовый состав ударопрочного литого стеклокристаллического материала определяется составом расплава, мас. %: SiO_2 45–50; MgO 5–11; CaO 15–22; Al_2O_3 8–11; FeO 2–4; Fe_2O_3 3–2; Cr_2O_3 5–7, мас. %; структура и фазовый состав термостойкого литого стеклокристаллического материала определяется составом расплава, мас. %: SiO_2 45–50; MgO 5–11; CaO 15–22; Al_2O_3 8–11; FeO 2–4; Fe_2O_3 3–2; Cr_2O_3 2–3, мас. %.

2. Фазообразование литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава определяются отношениями $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cr}_2\text{O}_3)/\text{RO}$; $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$; SiO_2/RO и летучестью кислорода ($\log f_{\text{O}_2}$). Формированию шпинельной фазы соответствует: $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cr}_2\text{O}_3)/\text{RO} = 0,1 \dots 0,3$ и $\log f_{\text{O}_2} = (-8,00 \dots -6,76)$; формированию пироксеновой фазы соответствует: $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3 = 3 \dots 4,5$ и $\text{SiO}_2/\text{RO} = 0,96 \dots 1,03$ и $\log f_{\text{O}_2} = (-8,21 \dots -8,00)$, состав стеклофазы по завершению структурообразования соответствует: $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3 > 4$, $\text{SiO}_2/\sum(\text{RO} + \text{R}_2\text{O} + \text{R}_2\text{O}_3) = 0,92$ и $\log f_{\text{O}_2} = (-8,54)$; расслоению расплава на две жидкие фазы соответствует: $\text{SiO}_2/\sum(\text{RO} + \text{R}_2\text{O} + \text{R}_2\text{O}_3) = 1,08 \dots 1,15$ и $\log f_{\text{O}_2} = (-8,52 \dots -8,08)$. Летучесть кислорода в процессе плавки изменяется равномерно, в разных частях плавильного пространства уровень летучести кислорода является различным, при ликвации расплава на две жидкие фазы в каждой из них возникает свой уровень летучести.

3. Формирование фазового состава литых стеклокристаллических материалов из расплава при его охлаждении реализуется последовательно: в начале кристаллизуется шпинелид ($\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{RO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), затем происходит эпитаксиальный рост на его поверхности двух/четырёхцепочных клинопироксенов, а затем ортопироксенов, в результате образуется сферолит двухслойного строения со шпинелидным ядром и пироксеновой оболочкой. Между сферолитами распределяется стеклофаза образуя разветвлённый каркас. Реакции «клинопироксен–ортопироксен» и «оливин–ортопироксен», в процессе роста определяют распределение железа и магния между фазами, коэффициенты распределения железа для указанных процессов в первом случае составляют 1,86–2,35, а во втором 0,03–0,20.

4. Размер кристаллических составляющих литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава – двухфазных сферолитов составляет 4–130 мкм, определяется отношением скорости роста центров кристаллизации к скорости зарождения центров кристаллизации v_p/v_z , соответственно равных 0,1–3,0

мкм/°С и $(0,45...8,3) \cdot 10^6$ шт./мм³; функция, описывающая эту зависимость, имеет экспоненциальный характер; при расслоении расплава на две жидкие фазы за счет увеличения границ раздела скорость роста возрастает и достигает 3,5 мкм/°С.

5. При затвердевании и кристаллизации расплавов для получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава в интервале температур 1360–1230 °С количество жидкой фазы сокращается при охлаждении на 1 °С в среднем на 0,12 %, при этом количество центров кристаллизации не превышает 800 шт./мм³, а в интервале 1230–1170 °С с понижением температуры на 1 °С количество жидкой фазы сокращается на 1,6 %, при этом количество центров кристаллизации возрастает до $(1,7...3,5) \cdot 10^5$ шт./мм³, остаточное количество расплава из которого формируется стеклофаза составляет 4–7 %. При плавлении шихтовых композиций с добавлением диопсидного техногенного сырья и основных доменных шлаков в интервале температур 1185–1175 °С образуются две ликвационные фазы; ликвационная дифференциация приводит к уменьшению количества стеклофазы относительно аналогичных условий в расплавах для получения литых стеклокристаллических материалов без ликвации.

6. Основными фазами в структуре литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава являются шпинелиды – $[\text{Mg}_{0,61}\text{Fe}_{0,39}][\text{Al}_{0,783}\text{Cr}_{0,217}]\text{O}_4$, $\text{Mg}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$; пироксены – $\text{Ca}_{0,8}\text{Mg}_{1,2}\text{Si}_2\text{O}_5$; MgSiO_3 ; CaFeAlSiO_6 ; $\text{CaMg}_{0,8}\text{Fe}_{1,2}\text{Si}_2\text{O}_3$; $\text{Ca}_{0,976}(\text{Mg},\text{Fe},\text{Ti},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_3$; $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,56}\text{Fe}_{0,34}\text{Al}_{0,02})(\text{Si}_{0,54}\text{Al}_{0,46})\text{O}_3$ и стеклофаза, состоящая из оксидов SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O . Соотношение фаз для литых материалов различного назначения составляет: для износостойкого каменного литья, мас. %: шпинелиды – 3; пироксены – 91,8–91,4; стеклофаза – 5,2–5,6; для термостойкого каменного литья мас. %: шпинелиды – 4; пироксены – 91–91,2; стеклофаза – 4,8–5,0; для каменного литья диссипирующую энергию механического удара: мас. %: шпинелиды – 5; пироксены – 88,7–89,5; стеклофаза – 5,5–6,3.

7. Размеры структурных составляющих литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава: шпинелида 1–15 мкм, величины пироксеновой оболочки сферолита 2–20 мкм, величины сферолита без шпинелида 15–50, толщины аморфной прослойки 1–20. Структурные составляющие обладают следующими свойствами: величина твердости шпинелида равна 9–10 ГПа, пироксена 3–4 ГПа, стеклофазы 0,5–1 ГПа; величина приведенного модуля упругости составила соответственно 98–100, 57–90, 63–68 ГПа.

8. Литые стеклокристаллические материалы шпинелид-пироксенового состава обладают следующими механическими свойствами: предел прочности при сжатии составляет 200–250 МПа, предел прочности при изгибе 10–50 МПа, ползучесть 5,5 % предел упругости 25 МПа, предел прочности при трехточечном изгибе при температуре +20 °С составляет 33,4–48,34 МПа, при –50 °С – 35,14–46,51 и при +150 °С – 23,53–28,63 МПа при сжимающей нагрузке до 25 МПа. При этом износостойкие материалы обладают твердостью 4–9 ГПа и коэффициентом износа 0,01–0,1; термостойкие – твердостью 3–7 ГПа и термостойкостью до 200 теплосмен при максимальной температуре эксплуатации 750 °С; диссипирующие энергию удара – твердостью 4–9 ГПа и рассеивающей способностью к механическому удару 40–50 Дж/мм³.

9. Структуры литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава адекватно описывается сферолито-сетчатой моделью,

позволяющей прогнозировать их свойств, а именно коэффициент износа 0,01–0,1; термостойкость до 200 теплосмен при максимальной температуре эксплуатации 750 °С и рассеивающую способностью к механическому удару 40–50 Дж/мм³ в зависимости от параметров структуры, а именно содержания шпинелида (3–5 %); пироксена – (89,5–91,4%); стеклофазы – (4,8–6,3%); диаметра сферолита (2,8–70 мкм), размера шпинелида (1–4 мкм), толщины прослойки пироксенов (0,4–35 мкм), толщины прослойки стеклофазы (0,1–7 мкм), количества сферолитов в единице объема ((0,5...1,5)·10⁶ шт./м³), индекса сферолита, выраженного отношением толщины пироксеновой прослойки к приведенному диаметру шпинелидного ядра (1,2–10) и степени разветвленности стеклофазы, определяемой отношением общего количества ветвей к общему количеству их тройных и четвертных пересечений (0,09–0,60), что позволило предложить параметры структуры литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава различного назначения.

10. Фазовые и структурные характеристики камнелитых материалов различного назначения, определяют их свойства, а именно: износостойкость обеспечивается фазовым составом, мас.‰: шпинелиды – 3; пироксены – 91,8–91,4; стеклофаза – 5,2–5,6; диаметром сферолита 14,0–29,0 мкм, величиной индекса сферолита 1,9–2,1, толщиной стеклофазной прослойки 3–5 мкм со степенью разветвленности 0,20–0,60 и количеством сферолитов в единице объема (0,5...1,5)·10⁶ шт/мм³; диссипативная способность – фазовым составом, мас.‰: шпинелиды – 5; пироксены – 88,7–89,5; стеклофаза – 5,5–6,3; диаметром сферолита 2,8–10,5 мкм, величиной индекса сферолита 1,2–1,5, толщиной стеклофазной прослойки 5–7 мкм со степенью разветвленности 0,12–0,20 и количеством сферолитов в единице объема (6...7)·10⁶ шт/мм³; термостойкость – фазовым составом, мас.‰: шпинелиды – 4; пироксены – 91–91,2; стеклофаза – 4,8–5,0; диаметром сферолита 8–70,0 мкм, величиной индекса сферолита 9–10, толщине стеклофазной 0,1–1,5 мкм со степенью разветвленности 0,09–0,11 и количеством сферолитов в единице объема (0,9...1,1)·10⁶ шт/мм³.

11. Разработанная методика оценки пригодности сырья, дополнительно наряду с известными: пироксеновым модулем, коэффициентом кислотности и степенью однородности, учитывают уровень ионного баланса расплава (N_{Sp}/N_{Xme}), выраженного как отношение грамм-ионов соединений серы и фосфора (S^{4+} , S^{6+} и P^{5+}) к грамм-ионам металлов (Al^{3+} , Fe^{3+} , V^{5+} , Cr^{3+}) и соотношение $SiO_2/R_2O_3 = 2...4,5$, позволяет дифференцировать разновидности сырья по категориям пригодности, так при SiO_2/R_2O_3 от 2 до 3 и $N_{Sp}/N_{Xme} = 0,03...0,09$ сырье относится к первой категории, что определяет его содержание в сырьевой композиции 70–95, а при SiO_2/R_2O_3 от 3 до 4,5 и $N_{Sp}/N_{Xme} = 0,06...0,1$ сырье относится к второй категории, что определяет его содержание в сырьевой композиции 5–30 %. Для получения расплава с вязкостью не более 30 Па·с, ионный баланс должен ограничиваться диапазоном 0,005–0,09, при содержании V_2O_5 не более 1%. Согласно разработанной методики к первой категории пригодности относятся габбродолериты базальтового типа Ломовского месторождения Сарановского комплекса, а ко второй – диопсидные отходы мокрой магнитной сепарации Качканарского ГОКа, пироксеновые техногенные образования ОАО «Первоуральский завод горного оборудования» (ОАО «ПЗГО») и основные доменные шлаки ОАО «Чусовской металлургический завод» (ОАО «ЧМЗ») после дробления и магнитной сепарации.

12. Деформация и разрушение литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава сопровождается отделением с их поверхности фрактоэмиссионных частиц (зависимость размера частиц от нагрузки имеет экспоненциальный характер и при 60–100 МПа составляет 50–300 нм), при статических нагрузках деформация и разрушение материала реализуется через движение дислокаций внутри сферолита и его ядра и рост магистральных трещин в стеклофазе; при динамических ударно-волновых нагрузках со скоростью от 200 до 3000 м/с деформация и разрушение происходят в условиях локализации сжимающих нагрузок в ограниченном объеме материала в месте удара, диссипирующая способность в этом объеме достигает 40–50 Дж/мм³ и сопровождается преобразованием энергии удара на разогревом материала и повышением давления на границе диссонирующего объема, что приводит к росту межфазных напряжений и фрагментации материала.

13. Структура и свойства литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава и изделий из них обеспечиваются термической обработкой отливок: для получения материала без ликвационной текстурой: выдержка после заливки в течение 4 ч при скорости остывания: в первый час 210, далее 130, 50 и 30 °С/ч, это позволяет добиться контролируемого роста структурных составляющих; охлаждение в три последовательных этапа: на первом этапе скорость понижения температуры 30, на втором – 45 и на третьем – 25 °С/ч; для получения материала с ликвационной текстурой: фиксация режима после заливки в 1,5 ч: 1 ч при скорости остывания 250, а затем 0,5 ч, при скорости остывания 500 °С/ч, при этом расслоенная текстура за счет быстрой скорости охлаждения не переходит в зернистую, но остается в вязком состоянии; охлаждение: 4 ч со скоростью 50 °С/ч, затем 0,5 ч со скоростью 400 °С/ч и в завершение 18 ч со скоростью 25 °С/ч, что позволяет обеспечить рост кристаллических прослоек и снятие термических напряжений.

14. Разработанная технология получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава от этапов подготовки сырья, шихтовых композиций, расплава и литейных форм, до заливки в литейные формы, термообработке, контроля качества и отбраковки обеспечивает получение изделий промышленного и художественного назначения (транспортная и индивидуальная бронезащита, контейнеры для провоза опасных и взрывчатых веществ, дорожная и интерьерная плитка, элементы футеровок труб, резервуаров, барельефы, подарочные сувениры, кабинетная скульптура); разработанная конструкция электродуговых плавильных установок с графитовыми электродами обеспечивает получение расплава пригодного для получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава.

В приложении представлены *таблицы* характеристик природного и техногенного сырья Уральского региона, *протоколы* лабораторных испытаний по определению механических характеристик каменного литья (Пермский государственный национальный исследовательский университет), протокол испытаний защитных свойств композиций при обстреле из винтовки СВД калибра 7,62 мм патронами инд. 7-БЗ-3 с пулей Б-32 со специальным сердечником (Испытательный центр специальных материалов и изделий ЗАО НПО «Специальные материалы»).

Основные результаты работы представлены в следующих публикациях:

Монографии

1. **Игнатова, А.М.** Мониторинг петруггического сырья Урала / А.М. Игнатова, В.И. Верещагин. – Пермь: Гармония, 2017. – 84 с.
 2. **Игнатова, А.М.** Производство стекло- и слюдокристаллических материалов и изделий / М.В. Юдин, А.М. Игнатова – Пермь-Березники: Гармония, 2017. – 146 с.
 3. **Игнатова, А.М.** Природное и техногенное петруггическое сырье Урала / А.М. Игнатова, В.И. Верещагин – Пермь: Гармония, 2016. – 93 с.
 4. **Игнатова, А.М.** Потенциал минерально-сырьевой базы Урала для создания сварочных материалов: монография / А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов, С.В. Наумов. – Пермь: Гармония. – 2014. – 148 с.
 5. **Игнатова, А.М.** Функциональные литые синтетические минеральные сплавы и изделия из них / А.М. Игнатова, А.О. Артемов, М.Н. Игнатов. – Пермь: Гармония, 2014. – 140 с.
 6. **Игнатова, А.М.** Дизайн художественных камнелитых изделий на основе симиналов (материаловедческие основы применения синтетических минеральных сплавов (симиналов) в дизайне) / А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов. – Германия: Lambert, 2012. – 172 с.
- Статьи (в журналах, индексируемых в международных наукометрических базах данных Scopus и Web of Science, рецензируемых перечнем ВАК)*
7. **Ignatova, A.M.** Fabrication of cast stone art and architectural-decorative articles / A.M. Ignatova, M.M. Chernykh, M.N. Ignatov // Glass and ceramics. – 2011. – Vol. 68, Iss. 6. – P. 31–35.
 8. **Ignatova, A.M.** Relationship of structure and color stone-casting materials made of mineral aggregates and technogenic raw materials / A.M. Ignatova // Polymers Research Journal. – 2011. – Vol. 5, № 1. – P. 47–54.
 9. **Ignatova, A.M.** Shock Metamorphism of Petrurgical Materials: Synthetic Mineral Alloys / A.M. Ignatova // Glass and ceramics. – 2013. – Vol. 30, Iss. 1. – P. 34–38.
 10. **Ignatova, A.M.** Structural changes in synthetic minerals / A.M. Ignatova, M.N. Ignatov // Physics and Chemistry of Classical Materials: Applied Research and Concepts. – 1 Jan. 2014. – P. 181–191.
 11. **Ignatova, A.M.** Application of Synthetic Mineral Alloys as Materials for Bulletproof Vests and Products for Different Objects Protection / A.M. Ignatova // TEM Journal. – 2015. – No. 4(4). – P. 328–331.
 12. **Ignatova, A.M.** The Measurement of hardness and elastic modulus of non-metallic inclusions in steely welding joints / A.M. Ignatova, M.N. Ignatov // TEM Journal. – 2015. – No. 4(3). – P. 314–318.
 13. **Ignatova, A.M.** Analysis of fragmentation of plates of synthetic mineral alloys under impact of ball high velocity by visualization technique / A.M. Ignatova, M.A. Nikhamkin, L.V. Voronov, M.N. Ignatov // PNRPU Mechanics Bulletin. – 2015. – No. 3. – P. 63–73.
 14. **Ignatova, A.M.** The contact-free evaluation of porosity of nickel foam by 3d x-ray tomography / A.M. Ignatova, M.N. Ignatov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2016. – Vol. 57, No. 6. – P. 618–624.
 15. **Ignatova, A.M.** Synthesis of synthetic mineralbased alloys liquation phenomena of differentiation / M.N. Ignatov, A.M. Ignatova // Materials Science and Engineering: Physical Process, Methods, and Models. – 2016. – P. 189–198.
 16. **Ignatova, A.M.** Restructuring of synthetic mineral alloys under impact / M.N. Ignatov, A.M. Ignatova // Materials Science and Engineering: Physical Process, Methods, and Models. – 2016. – P. 199–211.
 17. **Ignatova, A.M.** Submerged arc welding using slag base of west urals mineral raw resources with low detrimental impurities content / S.V. Naumov, A.M. Ignatova, M.N. Ignatov // Procedia Engineering – 2017. – Vol. 206. – P. 1355–1359.
 18. **Ignatova, A.M.** Development of slag base for welding fluxes from man-made mineral formations of Ural mining and smelting companies / S.V. Naumov, M.N. Ignatov, A.M. Ignatova, A.O. Artemov // Key Engineering Materials. – 2017. – Vol. 743. – P. 406–410.
 19. **Ignatova, A.M.** Composition development and production technology of stone casting silicate materials and items / A. Artemov, M. Ignatov, A. Ignatova, S. Naumov // Key Engineering Materials. – 2017. – Vol. 743. – P. 401–405.
 20. **Ignatova, A.M.** Influence of structural components on strength properties of silicate stone casting materials during controlled crystallization / A. Artemov, M. Ignatov, A. Ignatova // Solid State Phenomena. – 2017. – Vol. 265. – P. 1148–1151.

21. **Ignatova, A.M.** Morphological changes in lung tissues of mice caused by exposure to nano-sized particles of nickel oxide / N.V. Zaitseva, M.A. Zemlyanova, A.M. Ignatova, M.S. Stepankov // *Nanotechnologies in Russia*. – 2018. – Vol. 13, Iss. 7–8. – P. 393–399.
22. **Игнатова, А.М.** Исследование Минералого-петрографическая характеристика техногенных минеральных ресурсов Урала и Предуралья для их переработки петругрией / А.О. Артемов, С.В. Наумов, А.М. Игнатова, М. Н. Игнатов // *Георесурсы*. – 2012. – №6. – С. 19–23.
23. **Игнатова, А.М.** Исследование зависимости коэффициентов термического расширения металла шва и сварочных шлаков от температуры в диапазоне 100–1000 °С / М.Н. Игнатов, А.М. Игнатова, С.В. Наумов, Е.Е. Корниенко, А.Ю. Чумаченко // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2012. – № 3 (56). – С. 116–119.
24. **Игнатова А.М.,** Изучение влияния оксидного состава и температуры на коэффициент термического расширения синтетических минеральных сплавов / М.Н. Игнатов, А.М. Игнатова, А.О. Артемов, Л.И. Шевцова, А.Ю. Чумаченко// *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2013. – № 1 (59). – С. 86–89.
25. **Игнатова А.М.,** Коэффициент термического расширения синтетических минеральных сплавов с фазовым разделением / М.Н. Игнатов, А.М. Игнатова, А.О. Артемов, А.Ю. Чумаченко, Л.И. Шевцова // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2013. – № 2 (59). С. 49–53.
26. **Ignatova, A.M.** Scientific prediction of magnesium oxide nanoparticles toxicity and assessment of its hazard for human health / N.V. Zaitseva, M.A. Zemlyanova, M.S. Stepankov, A.M. Ignatova // *Human Ecology*. – 2019. – Vol. 2. – P. 39–44.
27. **Игнатова, А.М.** Исследование и разработка схемы абразивного изнашивания поверхности синтетических минеральных сплавов склерометрическими измерениями/А.М. Игнатова // *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки*. – 2010. – Том 15, №3–2. – С. 1203–1207.
28. **Игнатова, А.М.** Использование каменного литья для изготовления портретных барельефов и горельефов / А.М. Игнатова, М.М. Черных, А.А. Кутергин, М.М. Каминский // *Дизайн. Материалы. Технология*. – 2010. – № 1. – С. 69–75.
29. **Игнатова, А.М.** Оценка пригодности и доступности базальтоидных и габброидных комплексов Западного Урала (Пермский край) для производства сварочных материалов/ А.М. Игнатова, С.В. Наумов, М.Н. Игнатов, С.А. Пушкин, С.Б. Суслов // *Вестник Пермского государственного технического университета. Машиностроение. Материаловедение*. – 2010. – Т. 12, № 4. – С. 198–205.
30. **Игнатова, А.М.** Исследование взаимосвязи акустической эмиссии и разрушения камнелитых материалов в условиях одноосного сжатия / А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов, А.О. Артемов, В.А. Асанов // *Вестник Самарского государственного технического университета. Серия Технические науки*. – 2011. – №2 (30). – С. 126–132.
31. **Игнатова, А.М.** Изучение структурных изменений симиналов при деформации и разрушении методом акустической эмиссии / А.О. Артемов, А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов, А.М. Ханов // *Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии*. – 2011. – №5. – С. 50–60.
32. **Игнатова, А.М.** Сравнительная петрография природных материалов и синтетических минеральных сплавов каменного литья / А.М. Игнатова, А.М. Шехирева // *Вестник Пермского университета. Геология*. – 2011. – №4 (13). – С. 20–32.
33. **Игнатова, А.М.** Технология лабораторной, опытной и промышленной переработки горных пород для производства симиналов/ А.М. Игнатова, С.В. Наумов, А.О. Артемов, М.Н. Игнатов, А.М. Ханов // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение. Материаловедение*. – 2011. – Том 13, № 4. – С. 117–129.
34. **Игнатова, А.М.** Рациональные направления использования камнелитых изделий из синтетических минеральных сплавов в строительстве / А.М. Игнатова, В.Л. Попов, Ю.Б. Антонов, В.В. Вагин, М.Н. Игнатов, В.П. Чернов, А.М. Ханов // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. – 2011. – № 8–9. – С. 3–16.
35. **Игнатова, А.М.** Принципы выбора фактуры камнелитых изделий в зависимости от их функционального назначения и способы ее достижения / А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов, М.М. Черных // *Дизайн. Материалы. Технология*. – 2011. – № 3 (18). – С. 34–39.

36. **Игнатова, А.М.** Материал на основе синтетических минеральных сплавов для цветных дорожных покрытий / А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов // Архитектура и строительство России. – 2011. – № 7. – С. 10–17.
37. **Игнатова, А.М.** Окислительно-восстановительные реакции при синтезе силикатных шихт в электродуговых печах / А.М. Игнатова // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11-3. – С. 604–608.
38. **Игнатова, А.М.** Методика исследования диссипативных свойств синтетических минеральных сплавов при высокоскоростном пробивании / А.М. Игнатова, А.О. Артемов, М.Н. Игнатов, М.А. Соколов // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 9–1. – С. 145–150.
39. **Игнатова, А.М.** Анизотропия структуры и механических свойств синтетических минеральных сплавов / А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов, А.О. Артемов // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11, ч.1. – С. 134–139.
40. **Игнатова, А.М.** Роль ликвационных явлений в структурообразование синтетических минеральных сплавов / А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2012. – Т. 9, № 2. – С. 169–179.
41. **Игнатова, А.М.** Минералого-петрографическая характеристика вторичных техногенных металлургических ресурсов Урала и Предуралья для их переработки петругрией / В.П. Чернов, А.М. Игнатова // Фундаментальные исследования – 2012. – № 11. – с. 670–674.
42. **Игнатова, А.М.** О феноменологическом описании релаксационных процессов при деформировании синтетических минеральных сплавов / А.М. Игнатова, А.О. Артемов, М.Н. Игнатов // Научно-технический вестник Поволжья – 2012. – № 5. – С. 16–21.
43. **Игнатова, А.М.** Особенности деформирования и разрушений при испытаниях синтетических минеральных сплавов на изгиб / А.М. Игнатова, А.О. Артемов, М.Н. Игнатов // Научно-технический вестник Поволжья – 2012. – № 6. – С. 253–260.
44. **Игнатова, А.М.** Информативность методов и алгоритм оценки и выбора петругрического сырья / А.М. Игнатова, А.О. Артемов, С.В. Наумов // Научно-технический вестник Поволжья. – 2012. – № 4. – С. 111–116.
45. **Игнатова, А.М.** Взаимосвязь структуры и цветности камнелитых материалов, полученных на основе минерального природного и техногенного сырья / А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов, Е.В. Чикулаева // Вестник Пермского университета. Геология. – 2012. – № 1. – С. 15–22.
46. **Игнатова, А.М.** Исследование диссипативных свойств синтетических минеральных сплавов для создания на их основе броневого защиты / А.М. Игнатова, А.О. Артемов, В.В. Чудинов, М.Н. Игнатов, М.А. Соколов // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки. – 2012. – № 3 (35). – С. 105–112.
47. **Игнатова, А.М.** Геохимическое исследование техногенных образований доменного и феррованадиевого производств Чусовского металлургического завода с целью электродугового петругрического рециклинга / А.М. Игнатова, С.А. Пушкин, В.А. Наумов // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – № 5. – С. 173–179.
48. **Игнатова, А.М.** Синтетические минеральные сплавы как износостойкий материал верхнего слоя дорожного покрытия / А.М. Игнатова, А.О. Артемов // Вестник гражданских инженеров. – 2013. – № 1 (36). – С. 102–111.
49. **Игнатова, А.М.** Конструктивно-технологическая характеристика реконструированной промышленной кристаллизационно-отжигательной печи для термической обработки литых петругрических изделий / В.Л. Попов, Б.Ю. Антонов, А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – № 2. – С. 185–188.
50. **Игнатова, А.М.** Механизм деформации, растрескивания и разрушения структурных составляющих синтетических минеральных сплавов / А.М. Игнатова // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2013. – Т. 10, № 2. – С. 227–232.
51. **Игнатова, А.М.** Исследование поглощения ИК-излучений синтетическими минеральными сплавами и возможное практическое применение / А.М. Игнатова, Г.З. Файнбург, М.Н. Игнатов // Машиностроение и инженерное образование. – 2014. – № 3 (40). – С. 8–12.
52. **Игнатова, А.М.** Исследование влияния соединений фтора на восстановление железа в процессе плавки железосиликатных шихт / А.М. Игнатова // Вестник Пермского национального

исследовательского политехнического университета. Машиностроение. Материаловедение. – 2014. – Том 16. – № 2. – С. 35–41.

53. **Игнатова, А.М.** Противокумулятивная защита техники с применением синтетических минеральных сплавов / А.М. Игнатова, А.О. Артемов, М.Н. Игнатов // Двойные технологии. – 2014. – № 2 (67). – С. 13–17.

54. **Игнатова, А.М.** Обзор современных методик прогнозирования и оценки баллистических характеристик неметаллических материалов / А.М. Игнатова, Н.М. Сильников // Вопросы оборонной техники. Серия 16: Технические средства противодействия терроризму. – 2014. – № 9–10. – С. 89–95.

55. **Игнатова, А.М.** Механизм ликвационных явлений в синтетических минеральных сплавах / А.М. Игнатова // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение. Материаловедение. – 2015. – Т. 17, № 1. – С. 79–96.

56. **Игнатова, А.М.** Визуализация трещинообразования и разрушения синтетических минеральных сплавов при высокоскоростном ударе / А.М. Игнатова, М.А. Нихамкин, Л.В. Воронов, М.Н. Игнатов // Вопросы оборонной техники. Серия 16: Технические средства противодействия терроризму. – 2015. – № 11–12 (89–90). – С. 79–87.

57. **Игнатова, А.М.** Оценка пригодности магматических горных пород Западного Урала для технологий каменного литья / А.М. Игнатова, В.И. Верещагин // Новые огнеупоры. – 2016. – № 9. – С. 11–15.

58. **Игнатова, А.М.** Применение метода анализа изображений в исследовании и статистической оценке параметров частиц твердой составляющей сварочных аэрозолей силикатного и оксидного состава / А.М. Игнатова, В.И. Верещагин // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2017. – Т. 19, № 1. – С. 41–57.

59. **Игнатова, А.М.** Функциональная и технологическая схема производства фторфлогопитовых изделий / М.В. Юдин, М.М. Николаев, А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2017. – Т. 19, № 2. – С. 118–132.

60. **Игнатова, А.М.** Модель структуры материала каменного литья с повышенной износостойкостью / А.М. Игнатова, В.И. Верещагин // Материаловедение. – 2017. – № 5. – С. 13–17.

Патенты

61. Пат. 2448824 Российская Федерация. МПК51 В23К 35/362, В23К 35/40. Шихта для получения сварочного плавненного флюса / Игнатов М.Н., **Игнатова А.М.**, Наумов С.В. – Оpubл. 27.04.2012, Бюл. № 12. – 3 с.

62. Пат. 2465237 Российская Федерация. МПК51 С04В 32/00, С03С 10/06. Цветное шлакокаменное литье и шихта для его получения / **Игнатова А.М.**, Черных М.М., Чикулаева Е.В., Антонов Б.Ю., Игнатов М.Н. – Оpubл. 27.10.2012, Бюл. № 30. – 4 с.

63. Пат. 2474541 Российская Федерация. МПК51 С03С 10/06. Цветное шлакокаменное литье и шихта для его получения / **Игнатова А.М.**, Черных М.М., Чикулаева Е.В., Попов В.Л., Игнатов М.Н. – Оpubл. 10.02.2013, Бюл. № 4. – 3 с.

64. Пат. 2485061 Российская Федерация. МПК51 С03С 8/00. Способ получения цветного декоративного покрытия на камнелитом изделии / **Игнатова А.М.**, Черных М.М., Чикулаева Е.В., Игнатов М.Н. – Оpubл. 20.06.2013, Бюл. № 17. – 2 с.

65. Пат. 2494847 Российская Федерация. МПК51 В23К35/40 В01J2/02. Способ гранулирования флюса / Игнатов М.Н., **Игнатова А.М.**, Наумов С.В. – Оpubл. 10.10.2013, Бюл. № 28. – 5 с.

66. Пат. 2496750 Российская Федерация. МПК51 С04В41/68. Способ получения эмалированного камнелитого изделия / **Игнатова А.М.** – Оpubл. 27.10.2013, Бюл. № 10. – 2 с.

67. Пат. 2497646 Российская Федерация. МПК51 В23К35/36. Минеральный сплав для покрытий сварочных электродов / Игнатов М.Н., **Игнатова А.М.**, Артемов А.О. – Оpubл. 10.11.2013, Бюл. № 31. – 3 с.

68. Пат. 2504465 Российская Федерация. МПК51 В23К35/365 Электродное покрытие / Игнатов М.Н., **Игнатова А.М.**, Наумов С.В. – Оpubл. 20.01.2014, Бюл. № 2. – 6 с.

69. Пат. 2510374 Российская Федерация. МПК51 С04В30/00, С03С10/06, F41Н5/00. Каменное литье / Игнатов М.Н., **Игнатова А.М.**, Артемов А.О. – Оpubл. 27.03.2014, Бюл. № 9. – 6 с.

70. Пат. 2601868 Российская Федерация. МПК51. G21F 5/00 (2006.01). Контейнер для радиационно-опасных грузов / **Игнатова А.М.** – Оpubл. 10.11.2016, Бюл. № 31. – 7 с.