

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Томский политехнический университет»**

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Пермский национальный исследовательский
политехнический университет»**

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

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

Научный консультант
заслуженный деятель науки РФ,
доктор технических наук,
профессор В.И. Верещагин

Томск 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	5
1.1. Литые стеклокристаллические материалы как разновидность неметаллических материалов.....	20
1.2. Краткая история и основные положения камнелитейного производства.....	24
1.3. Рекомендации к параметрам сырья для получения литых стеклокристаллических материалов и перспективы пригодности сырья Уральского региона	27
1.4. Теория и практика получения литых стеклокристаллических материалов.....	39
1.5. Физико-химические и технологические проблемы получения новой группы литых стеклокристаллических материалов	50
1.6. Цель и задачи диссертационного исследования.....	60
Глава 2. ОБЪЕКТЫ, ПРЕДМЕТ, МЕТОДИКИ И МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	64
2.1. Объекты исследований.....	64
2.2. Методика получения опытных образцов	68
2.3. Предмет исследований.....	72
2.4. Методы и методики исследований.....	72
2.5. Методология диссертационного исследования.....	88
Глава 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИЙ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ ПРИ ДУГОВОЙ ПЛАВКЕ.....	90
3.1. Исследование химических превращений при плавлении природного сырья.....	90
3.2. Исследование химических превращений при плавлении техногенного сырья ...	102
3.3. Разработка регламента оценки пригодности природного и техногенного сырья	116
Выводы по главе 3	120
Глава 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В РАСПЛАВАХ ШПИНЕЛИД-ПИРОКСЕНОVOГО СОСТАВА	122
4.1. Исследование вязкости расплава из природного и техногенного сырья	123
4.2. Исследование ликвационной дифференциации жидкой фазы	128

4.3. Исследование зависимости содержания оксидов в жидкой фазе в зависимости от степени переохлаждения расплава	136
4.4. Взаимосвязь состава жидкой и твердой фаз с показателями соотношения кислых и основных оксидов, фугитивностью кислорода и скоростями образования центров кристаллизации и их роста в расплаве.....	140
4.5. Реакции фазообразования в зонах плавильного пространства электродуговых печей	152
Выводы по главе 4	156
Глава 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРО-ОБРАЗОВАНИЯ ЛИТЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ШПИНЕЛИД-ПИРОКСЕНОВОГО СОСТАВА.....	159
5.1. Исследование составляющих и морфометрических параметров структуры литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава на основе природного и техногенного сырья.....	160
5.2. Исследование физических свойств	180
5.3. Исследование механических свойств при статических нагрузках	191
5.4. Исследование механических свойств при ударно-волновых нагрузках.....	201
5.5. Взаимосвязь структуры литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава и его функциональных свойств	214
Выводы по главе 5	233
Глава 6. ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ШПИНЕЛИД-ПИРОКСЕНОВОГО СОСТАВА И ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ	237
6.1. Основные принципы организации технологического процесса.....	237
6.2. Подготовка сырьевых материалов и приготовление шихты	240
6.3. Изготовление, подготовка и сборка литейных форм.....	243
6.4. Плавление шихты и приготовление расплава, его выпуск из печи и заливка в литейные формы.....	245
6.5. Затвердевание отливок и извлечение их из форм.....	254

6.6. Термическая обработка отливок	256
6.7. Режимные параметры технологического процесса получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава	260
6.8. Очистка, обработка отливок и складирование готовой продукции	262
6.9. Идентификация и прослеживаемость продукции	263
6.10. Действия при выявлении несоответствующей продукции	263
6.11. Механическая обработка литых стеклокристаллических материалов.....	264
6.12. Специальные изделия промышленного и художественного назначения из литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава	268
Выводы по главе 6	286
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	288
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	290
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	297
ПРИЛОЖЕНИЯ	339

Введение

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 плавящихся 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 петруггического 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 $((0,5...1,5) \cdot 10^6$ шт./м³), индекс сферолита, выраженный отношением толщины пироксеновой прослойки к приведенному диаметру шпинелидного ядра (1–10) и степень разветвленности 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 °С 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 $((0,5...1,5) \cdot 10^6$ шт./м³), 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 разветвлённости 0,20–0,60 и количеством сферолитов в единице объема $(0,5 \dots 1,5) \cdot 10^6$ 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 разветвлённости 0,12–0,20 и количеством сферолитов в единице объема $(6 \dots 7) \cdot 10^6$ 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 разветвлённости 0,09–0,11 и количеством сферолитов в единице объема $(0,9 \dots 1,1) \cdot 10^6$ шт/мм³.

7. Установлено, что условием достижения вязкости расплава для получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава не более 30 Па·с является соотношение $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3 = 2 \dots 4,5$ 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 объёме 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; R₂O – Na₂O, K₂O). 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 стеклофаза), 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. Основной 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 ($(0,5 \dots 1,5) \cdot 10^6$ шт./м³), индекс сферолита (1–10), выраженный отношением толщины пироксеновой прослойки к приведенному диаметру шпинелидного ядра, и степень разветвленности 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.

Глава 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Ученые и практики технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов в РФ и зарубежом определяют следующие перспективные направления развития отрасли:

- оптимизация технологии производства изделий для облегчения их дальнейшей утилизации и переработки;
- расширение номенклатуры сырья за счет использования дешевых и доступных техногенных и природных источников;
- повышение энергоэффективности технологических процессов производства сырьевых материалов, полуфабрикатов и изделий;
- увеличение доли продукции с монолитной структурой;
- оптимизация и поиск новых технологий изготовления крупногабаритных изделий сложной формы;
- увеличение износостойкости, термостойкости, механической прочности и сопротивляемости высокоскоростным ударным нагрузкам;
- снижение нагрузки на окружающую среду при производстве изделий;
- расширение сфер применения материалов и изделий [1, 31, 36, 44, 80, 283, 344].

Технология литых стеклокристаллических материалов отвечают на поставленные перспективы. Однако доля литых стеклокристаллических материалов в объеме мировой продукции не превышает 1–2 %, несмотря на аналогичность свойств спечённым материалам и ряду очевидных преимуществ перед ними.

Причина этого заключается в том, что литые стеклокристаллические материалы малоизвестны среди потребителей и имеют узкую сферу применения (согласно ТУ 1104-023-05773333-2008 [319] их номенклатура ограничивается износостойким и термостойким назначением), технология получения литых стеклокристаллических материалов также малоизвестна.

1.1. Литые стеклокристаллические материалы как разновидность неметаллических материалов

Сравнительные свойства литых стеклокристаллических и спеченных керамических материалов определены в соответствии с ГОСТ 4.85-83 «Система показателей качества продукции. Изделия керамические кислотоупорные. Номенклатура показателей», согласно которому выделяют группы показателей: назначение, технологичность, транспортабельность (габаритные размеры изделий), экономичность (себестоимость, цена, эффективность использования) и патентоспособность. Сравнительный анализ приведен по показателям для фасонных изделий (табл. 1.1). Аналоги для сравнения выбраны как сопоставимые по химическому составу в соответствии с ГОСТ 28874-2004 «Огнеупоры. Классификация» (табл. 1.2 и 1.3).

Сравнительный анализ свойств литых стеклокристаллических и спечённых материалов показал, что у литых стеклокристаллических материалов есть преимущество перед спечёнными по показателям водопоглощения и кислотостойкости. Износостойкие литые стеклокристаллические материалы имеют аналогичные спечённым показатели прочности при сжатии и изгибе. Сравнение показателей искривления и деформации рабочей поверхности изделий неоднозначное, поскольку технологии литья и спекания предполагают разное соответствие заданным геометрическим формам. Значительное преимущество литых стеклокристаллических материалов перед спечёнными материалами заключается в величине максимальных габаритных размеров изделий (до 1200×1200 мм в сечении и до 1000 мм по протяженности). По показателям технологичности литые стеклокристаллические материалы обладают явными преимуществами перед спечёнными, так как технология их изготовления предполагает меньше операций и привлечение меньшего числа оборудования.

Технология получения литых стеклокристаллических материалов (рис. 1.1) предполагает следующие этапы: подготовка сырья (помол и сушка), подготовка

литейных форм и стержней, плавление сырья, подготовка расплава, заливка расплава в формы, термическая обработка, механическая обработка отливок.

Таблица 1.1 – Свойства литых стеклокристаллических и спечённых материалов [83, 88, 211]

Показатель свойств	Материал		
	Спечённая керамика	Литые стеклокристаллические материалы	
		Износостойкие	Термостойкие
Плотность, г/см ³	2,3–3,2	2,8–3,0	2,8–2,9
Водопоглощение, %	2–8	0,1–2,0	0,5–2,0
Кислотостойкость, %	60–80	89–97	80–92
Предел прочности при сжатии, МПа	50–300	200–250	80–100
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	9–45	25–30	8–10
Морозостойкость, кол-во термосмен	10–12	10–15	–
Термостойкость, кол-во термосмен	20–25	1–2	20
Максимальные габаритные размеры, мм	400×400×400	1200×1200×1000	1200×1200×1000
Показатели искривления (стрела прогиба), мм	1–3	5–6	6–8
Допустимые дефекты рабочей поверхности, мм	1–2	1–5	1–6
Однородность водопоглощения, %	80–90	90–95	89–93
Удельная трудоемкость, чел.-ч/т	4–8	3–4	3–4
Удельная материалоемкость, т/м ³	5–10	7–9	6–9
Удельная энергоёмкость, кг условного топлива/т,	45–60	40–50	40–50
Транспортабельность	+	+	+
Наличие патентно-правовой защиты	+	+	+
Наличие экспорта	+	–	–
Доля цены сырья в себестоимости изделий, %	До 30–45	До 10	До 8

Термическая обработка производится для регулирования степени кристалличности материала и устранения термических напряжений, возникающих на границе кристаллических и аморфной фаз.

Экономические показатели, такие как себестоимость, оптовая цена и т.д., не являются показательными, в этом случае автор предлагает провести сравнение по доли стоимости сырья в себестоимости продукции в процентах по данным работ [31, 338]. Сравнение по этому показателю демонстрирует явное преимущество литых стеклокристаллических материалов перед спеченными.

Таблица 1.2 – Стандарты, использованные в сравнительном анализе

№п/п	Наименование материала	Стандарт
1	Динасовые огнеупоры	ГОСТ 1566-96
2	Шамотные огнеупоры	ГОСТ 390-96
3	Магнезиально-известковые огнеупоры	ГОСТ 4689-94
4	Магнезиально-шпинелидные огнеупоры	
5	Магнезиально-силикатные огнеупоры	
6	Литые стеклокристаллические материалы	ТУ 1104-023-05773333-2008

Таблица 1.3 – Состав и свойства литых стеклокристаллических и спеченных материалов [192, 241]

Химический состав, мас. %	Динасовые огнеупоры	Шамотные огнеупоры	Магнезиально-известковые огнеупоры	Магнезиально-шпинелидные огнеупоры	Магнезиально-силикатные огнеупоры	Литые стеклокристаллические материалы
SiO ₂	96–98	29–53	10–20	10–20	25–32	46–52
CaO	2–2,5	3–8	45–70	20–30	20–30	6–22
MgO	-	8–12	35–50	>60	50–65	7–17
Al ₂ O ₃	1–1,5	28–33	<1	<1	<1	7–16
FeO+Fe ₂ O ₃	-	4–5	<1	<5	<7	6–20

Патентно-правовые показатели оцениваются по двум позициям – наличие патентной защиты и экспорта. По первой позиции литые стеклокристаллические материалы находятся в равных условиях со спеченными, что касается наличия экспорта, то в силу малых объемов производства литые стеклокристаллические материалы практически не производятся для экспортирования.

Сравнительный анализ показателей свойств литых стеклокристаллических [214, 234] и спеченных керамических [241] материалов показывает, что литые стеклокристаллические материалы обладают следующими преимуществами:

- дешевое и доступное техногенное и природное сырье;
- отходы могут быть подвергнуты утилизации (многократному переплаву);
- технология не требует многократных отжигов (низкая энергоемкость);
- возможно изготовление как мелко-, так и крупногабаритных изделий сложной формы;
- изделия обладают монолитной структурой;
- изделия обладают высокой стойкостью в агрессивных средах, условиях электромагнитного излучения, механических и температурных нагрузок;
- изделия являются экологически чистыми;
- изделия имеют потенциально широкую сферу применения.

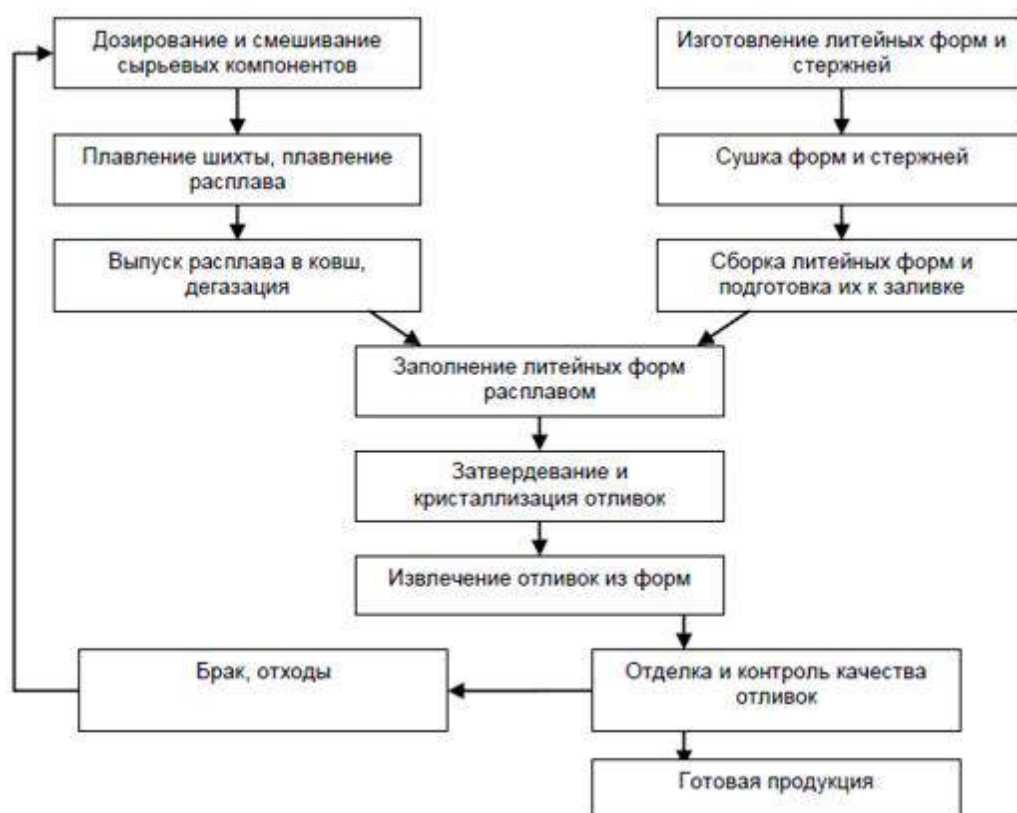


Рисунок 1.1 – Технологическая схема получения изделий из литых стеклокристаллических материалов в песчано-глинистых формах [15, 92]

1.2. Краткая история и основные положения камнелитейного производства

Производство литых стеклокристаллических материалов как отдельная отрасль существует около 90 лет, хотя первым известным экспериментальным работам по получению синтетических кристаллических силикатных материалов более двухсот пятидесяти лет [234]. Известно, что в 1726 г. на Лялинских металлургических заводах Урала из шлака отливали посуду для химической промышленности [85], а в 1727 г. французский ученый Реомюр провел опыт по кристаллизации малощелочного стекла из минеральных пород («реомюров фарфор») [276]. Первый патент на кристаллический материал из металлургических шлаков был получен в Германии в 1728 г., а первый опыт по плавке базальта состоялся в 1777 г. во Франции по инициативе ученого Д. Аризеля.

В первых опытах по получению литых стеклокристаллических материалов необходимая степень кристалличности достигалась посредством длительной выдержки расплава в теплоизолированной форме, то есть благодаря пассивному замедлению теплоотвода от расплава. Термической обработки изделий, как таковой, такая технология не предусматривала. Впервые экспериментальные работы по термической обработке отливок их минеральных расплавов провели исследователи Д. Голль и Т. Уатт в 1798–1804 гг. По этой технологии немецкий металлургический завод успешно выпускал из собственных шлаков литые тротуарные плиты, брусчатку и трубы.

Первым печатным источником на русском языке, содержащим информацию о литых стеклокристаллических материалах, является выпуск «Горного журнала» за 1854 г. В нем подробно описан процесс получения изделий из плавленного базальта. Технология, представленная в «Горном журнале», предполагала заливку расплава в металлические формы с графитовой присыпкой и рассматривала термообработку как обязательный этап получения литого изделия. Первые опыты по получению литых стеклокристаллических материалов в России были проведены в 20-е гг. XX в. под началом известных ученых Ф.Ю. Левинсон-Лессинга, А.С. Гинзберга и П.А. Флоренского [211].

Дальнейший вклад в развитие отрасли производства литых стеклокристаллических материалов внесли ученые Института проблем литья (Украина). В период 1955–1975 гг. были организованы производства в разных частях страны (СССР). В частности, цех каменного литья в 1967 г. был запущен в Республике Карелия в г. Кондопога. Основные разработки по получению износостойких изделий были проведены в период 1970–1985 гг. основателями уральской школы учеными Уральского политехнического института В.А. Чечулиным, Ю.Г. Ковалевым, В.М. Карповым, В.С. Балиным, А.И. Новиковым, В.В. Чунаевым [191]. Вклад в развитие использования техногенного сырья – доменного шлака внес профессор В.П. Чернов (МГТУ, г. Магнитогорск) [331] в 1990–2010-е гг.

До настоящего времени интерес к литым стеклокристаллическим материалам со стороны зарубежных исследователей остается устойчивым, на что указывает существование отдельной научной петругической школы в Чехии, основные достижения которой реализуются на предприятии в г. Стара Вода [177].

В работах вышеприведенных коллективов ученых и производственников рассматривались вопросы кристаллизации расплавов, взаимосвязи между структурой, свойствами и параметрами технологического процесса получения литых стеклокристаллических материалов и изделий.

Технология изготовления литых стеклокристаллических материалов и изделий (рис. 1.1) схожа с аналогичной технологией получения отливок в металлургии, наиболее распространенный способ – литье в песчано-глинистые формы.

Температура плавления петругического сырья находится в интервале от 1200 до 1600 °С. Температура, при которой расплав переходит в твердое состояние, называется температурой замерзания или температурой кристаллизации и зависит от минерального состава сырья.

Для плавки шихты используют шахтные, ваннные, вращающиеся и электродуговые печи. Шихту на основе базальтоидных и габброидных пород

плавят при температуре 1450 °С. Готовый расплав сливают в разливочный копильник, где он охлаждается до 1250–1300 °С.

Характерная особенность жидкого состояния расплава заключается в том, что составляющие его частицы – ионы, атомы и молекулы – находятся непрерывно в сложно-хаотическом – броуновском движении. С понижением температуры кинетическая энергия частиц уменьшается и движение их постепенно замедляется до тех пор, пока они не утратят способность перемещаться в пространстве друг относительно друга. В таком состоянии конечное взаимное расположение этих частиц может быть упорядоченным, то есть кристаллическим, или беспорядочным – стекловидным. Регулируя температурные условия охлаждения расплава во времени, получают литые изделия с той или иной степенью кристаллизации. Если же медленно кристаллизующийся расплав подвергнуть быстрому охлаждению, то он затвердеет без образования достаточного количества кристаллической массы.

Охлаждение и обработка расплава перед заливкой в формы оказывают благоприятное влияние на структуру отливок и уменьшают число усадочных дефектов (трещин, раковин) в них. Используют разовые песчано-глинистые, постоянные металлические (кокили) и керамические формы. Для уменьшения внутренних напряжений, возникающих при охлаждении, отливки подвергаются кристаллизации и отжигу. Степень кристаллизации изменяется в зависимости от свойств расплава и размеров изделий. Кристаллизацию и отжиг проводят в специальных печах (муфельных, туннельных, камерных) при температуре 800–900 °С, затем изделия перемещают в зону отжига, после прохождения контроля – на склад готовой продукции.

Первоначально для расплавления шихты использовались ванные печи, отапливаемые генераторным газом из бурых углей. На основе ваннных печей позднее были сконструированы печи шахтно-ванного типа с пятью технологическими зонами, предназначенными для прогрева шихты (в шахте), ее плавления и осветления полученного расплава, гомогенизации и доводки расплава.

Температура в зонах соответственно составляет: до 1200, до 1500, до 1480, 1400 и 1320 °С.

На основе шахтно-ванных печей были разработаны вращающиеся газовые печи. Корпус вращающихся плавильных печей устанавливается горизонтально вдоль оси на четырех опорных роликах. В торцовых плоскостях корпуса устанавливаются системы подачи газа к горелкам и отвода продуктов сгорания. В качестве футеровки для печей опробованы диасовые, каолиновые, магнезитохромитовые и другие огнеупоры. Недостатком данной печи является вспенивание расплава.

Современные электродуговые печи для плавки петругического сырья оснащаются водяным охлаждением, что помогает избавиться от указанных выше недостатков.

Термическая обработка отливок в формах или после извлечения из них проводится в печах непрерывного или периодического действия.

Современные печи непрерывного действия, по сравнению с периодическими, отличаются высокой производительностью, низким расходом тепловой энергии на изделие и возможностью более точного регулирования температурного режима [173]. В общем случае такие установки имеют три технологические зоны: зона нагрева и выдержки (кристаллизация); зона термообработки (охлаждение с заданной скоростью); зона охлаждения.

1.3. Рекомендации к параметрам сырья для получения литых стеклокристаллических материалов и перспективы пригодности сырья Уральского региона

Для получения литых стеклокристаллических материалов используются магматические горные породы с высоким уровнем основности и близкие по составу техногенные образования (металлургические шлаки, отвальные породы, некоторые топливные золы). Требования к петругическому сырью с течением времени и развитием петругии постепенно уточнялись различными исследователями [90,

105, 111, 147, 156, 240, 327], это приводило к формированию нескольких методик оценки сырья (табл. 1.4). Все методики условно можно разделить на три категории в зависимости от подхода к обработке данных об оксидном составе сырья.

К методикам оценки первой категории относятся разработки Ф.Ю.Левинсона-Лессинга, А.Н. Заварицкого, Г.А. Рашина, С.Д. Четверикова, А.С. Гинзберга, Н.Н. Ормонта, П. Ниггли и др. Суть методов первой категории заключается в том, что по химическому составу сырья определяется минеральный состав готового изделия или приведённый коэффициент на его основе, а затем результат сравнивается с желаемым показателем, на основе чего формулируется вывод о пригодности сырья. Основным недостатком методик первой категории заключается в том, что они не учитывают, что кристаллизационная способность расплава может быть различной и вероятность формирования рассчитанных минеральных фаз, соответственно, может быть разной.

К методикам второй категории относятся методики Г.А. Лебедевой, Г.П.Озеровой, А.И. Цветкова и др., которые используют тройные диаграммы, однако суть их заключается в том, что положение фигуративной точки указывает не на минеральный состав будущего продукта, а на баланс основных структурообразующих катионов в расплаве. Из второй категории методик были получены методики по расчету шихты для получения литых петругических материалов. Наиболее востребованной является методика А.К. Котловой, которая позволяет учесть роль различных ионов путем теоретического расчета вероятных тройных и двойных минеральных соединений при корректировке состава. Эта методика показывает возможный путь в выборе метода обработки расплава и позволяет расширить сырьевую базу за счет использования подшихтовочных добавок.

К методикам третьей категории относятся методика, основанная на определении величины пироксенового модуля, предложенная Б.Х. Ханом; методика расчета модуля кислотности, а также методика В.П. Чернова и др. Эти методики отличаются тем, что они активно опирались на сформулированные требования к

расплаву для петругического литья. Их особенностью являются ориентированность на вычисление по данным об оксидном составе коэффициента, с помощью которого можно прогнозировать технологические свойства расплава из рассматриваемого сырья. Методики предполагали установление зависимостей между характеристиками расплава и вычисленным экспериментальным путем коэффициентом и в дальнейшем использовались при проведении аналитической оценки пригодности сырья.

Таблица 1.4 – Критерии оценки сырья для литых стеклокристаллических материалов

Категория	Метод оценки	Суть метода
1	1. Определение модуля кислотности состава сырья (Ф.Ю. Левинсон-Лессинг, 1898) [211]	Модуль кислотности – отношение доли оксидов кремния и алюминия к суммарной доле основных оксидов и оксидов щелочных металлов. Имеет общий характер и используется для разных материалов, в том числе ситаллов. Рекомендованное значение $1,5 \leq M_k \leq 2,0$
	2. Положения состава на диаграмме альбит–анортит–диопсид (Н.Н. Ормонт, 1951) [243]	Рекомендованный диапазон состава, мас. %: альбит 5–7, анортит 35–30, диопсид – 60–70.
	3. Петрохимический пересчет по диоксиду кремния (А.Н. Заварицкий, 1941) [100]	Расчет химико-минерального состава с вычислением параметра, указывающего на избыток или недостаток кремнезема. Рекомендованное количество кремнезема 43–60 %
2	4. Положение состава на тройной диаграмме пироксен–оливин–плагиоклаз. (П. Ниггли, Г.А. Лебедева, Г.П. Озерова, Ю.К. Калинина, 1979) [210]	Рекомендованный диапазон состава, мас. %: оливин – 10–15, анортит – 10–20, пироксен – 80–90.
3	5. Определение пироксенового модуля (Б.Х. Хан, 1968) [326]	Пироксеновый модуль – это отношение количества ионов, входящих в состав пироксенов, к ионам в других фазах. Рекомендованное значение $2,8 \leq M_p \leq 3,0$
	6. Определение вязкости и расплава по оксидному составу сырья (В.П. Чернов, 1998) [331]	Графические зависимости величины вязкости от содержания отдельного оксида

Третье поколение методик предполагает оценку свойств будущих изделий из расплавов, а также корректировку составов сырья с помощью расчета шихты. Методики третьей категории не учитывают ценных особенностей сырья, например низкий уровень оксидов железа или наличие тугоплавких модифицирующих оксидов.

Выделены основные требования к петругическому сырью [92]:

- температура плавления (1300–1450 °С);
- способность к кристаллизации;
- жидкотекучесть расплава, достаточная для заполнения полости литейной формы и повторения ее контуров (вязкость не выше $350 \text{ П} = 35 \text{ Па}\cdot\text{с}$);
- модуль кислотности $1,5 \leq M_k \leq 2,0$;
- пироксеновый модуль $2,8 \leq M_{\text{п}} \leq 3,0$;
- степени однородности (СО) сырья от 0,7 и выше.

Наиболее распространёнными природными видами сырья для литых стеклокристаллических материалов являются магматические породы. Разнообразие природного сырья показано на классификационной диаграмме магматических пород (рис. 1.2). На неё нанесены фигуративные точки составов минерального природного сырья для литых стеклокристаллических материалов, известных по литературным данным (табл. 1.5).

Базальты относятся к основным магматическим породам, имеют окраску от светло-серой до черной [197, 309]. Все базальты в зависимости от содержания SiO_2 делятся на следующие группы: основные ($\text{SiO}_2 < 43 \%$), нейтральные или средние ($\text{SiO}_2 = 43\text{--}46 \%$), кислые ($\text{SiO}_2 > 46 \%$). По своей структуре базальты разнообразны: от полнокристаллических и даже сравнительно крупнозернистых до стекловидных. Для базальтов характерно содержание таких минеральных фаз, как плагиоклаз, авгит, магнетит и оливин. Второстепенными минералами является ортоклаз, нефелин и лейцит. Однако базальты исследованных месторождений, в силу особенностей генезиса пород в разных формациях, значительно отличаются друг от друга по химическому составу.

Диабазы [88, 241] по химическому составу богаты диоксидом кремния, содержание которого колеблется от 40 до 45 %. Диабазы от базальтов отличаются главным образом возрастной формой залегания и структурой. Диабазы относятся к более древним изверженным породам. В связи с этим в диабазах имеется накопление вторичных минералов хлорита и эпидота, сообщающих диабазам зеленоватый оттенок. Диабаз представляет собой среднезернистую или тонкозернистую породу, второстепенные минеральные фазы – магнетит, титанистый железняк, апатит.

Горнблендит – интрузивная магматическая ультраосновная порода [191]. Наибольший практический интерес представляет горнблендит в виде отходов обогащения железных руд. Как правило, горнблендит содержит до 85 % роговой обманки и незначительное количество полевых шпатов, оливина и др.

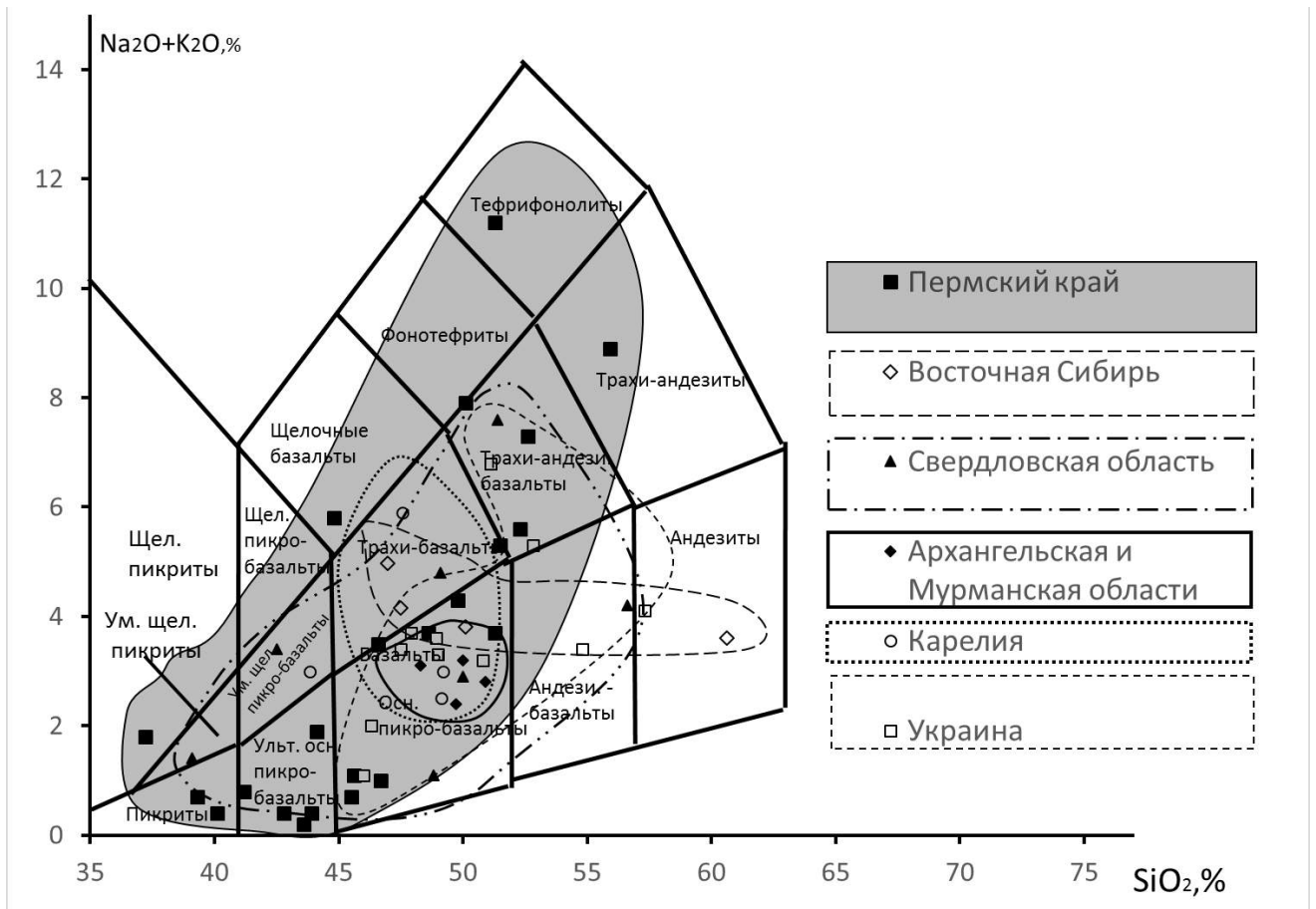


Рисунок 1.2 – Классификационная диаграмма магматических пород [241, 338]

Таблица 1.5 – Химический состав магматических пород РФ [87]

Регион	Содержание компонентов, мас. %								M _к	M _п	CO*
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO+ Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O Na ₂ O			
Республика Карелия	43–49	0,5–1	13–16	12–16	–	6–10	5–9	2–6	1,72– 1,94	2,7– 3	0,8
Архангельская и Мурманская области	48–50	0,4– 0,7	11–25	5–12	0,2–1	2–13	9–11	2–3	1,7– 3,13	2,3– 3	0,7
Восточная Сибирь	46–50	1–3	14–16	11–14	–	5–9	8–12	3–4	1,8– 2,1	2,8– 3	0,8
Свердловская область	40–55	1–3	13–20	10–15	0,1–1	5–13	4–13	1–8	1,6– 2,5	2,3– 3,1	0,7

*1 – полностью однородное, 0 – полностью не однородное

К техногенным источникам сырья предъявляют дополнительные требования: по токсичности; минеральному и химическому составу; степени готовности к использованию для дальнейшего рециклинга; агрегатному состоянию; объёму образования [212, 219, 303, 315]. Техногенные образования можно разделить на отдельные категории в зависимости от того, на каком этапе производства они были сформированы (рис. 1.3), или с учетом их агрегатного состояния и степени изменённости (рис. 1.4).

Металлургические шлаки по химическому составу условно делят на основные, кислые и нейтральные. Шлаки относят к основным при их основности $b = (CaO + MgO) / (SiO_2 + Al_2O_3) > 1$. Кислые шлаки имеют основность меньше единицы, а нейтральные – единицу. Оксиды, входящие в состав шлака, разделяют на три группы: кислые (SiO₂, P₂O₅, SO₃, SO₄), образующие с основными оксидами силикаты, фосфаты и сульфаты соответственно; основные (CaO, MgO, FeO), образующие с кислотными оксидами соли; амфотерные (Al₂O₃), которые в зависимости от содержания других компонентов ведут себя или как основные, или как кислые.

По содержанию оксидов железа, в частности FeO, шлаки разделяют на окислительные и восстановительные. Высокое содержание FeO делает шлак окислительным. Шлаки содержат и другие оксиды железа – Fe₃O₄, Fe₂O₃. Сера в шлаках находится в виде сульфидов или сульфатов Ca, Mn и Fe. В отдельных случаях шлаки содержат также оксиды Ti, B, V и ряд других соединений.



Рисунок 1.3. – Классификация техногенных продуктов по виду технологической операции [разработано автором, 165]

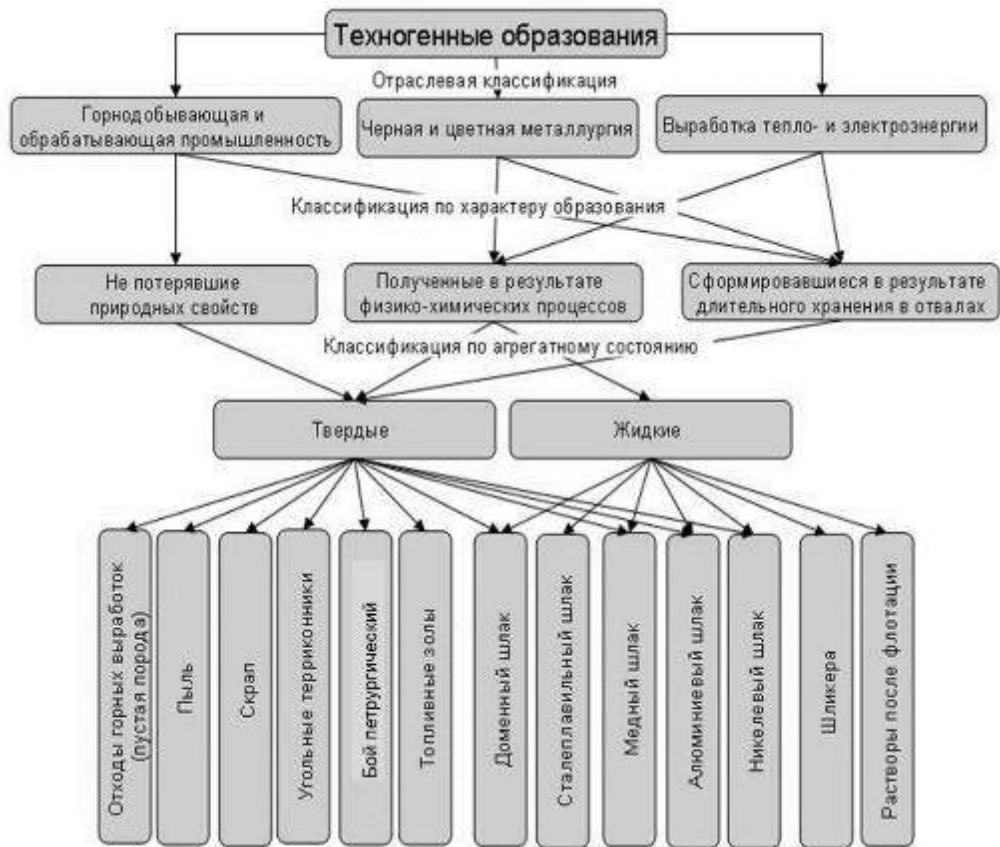


Рисунок 1.4. – Классификация техногенных образований с учетом агрегатного состояния и степени измененности [разработано автором, 165]

Доменные шлаки являются разновидностью металлургических шлаков, образование которых по отношению к получаемому металлу особенно велико, так, на 100 кг металла (передельного чугуна) приходится 300–500 кг шлака. Характеристики доменного шлака, его состав и свойства существенно зависят от химического и минералогического составов пустой породы железных руд, кокса, используемого в качестве топлива при доменном процессе, содержания серы в шихте, характера процесса восстановления и теплового состояния печи. Большинство доменных шлаков характеризуется основностью 1,0–1,2 и химическим составом (мас. %): 3–20 MgO, 5–15 Al₂O₃, 0,1–1,0 FeO, 0,2–3,0 MnO, 35–45 CaO, 30–40 SiO₂. Минералогический состав шлаков включает следующие минеральные фазы: шпинели, мелилит, геленит, волластонит и др. (табл. 1.6).

Таблица 1.6 – Оксидный и минеральный состав доменных шлаков [331]

Шлак	Вид шлака	Оксидный состав, мас. %						M _к	Минеральный состав кристаллической фазы, мас. %
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	CaO	MgO	Прочие		
Магнито-горский	гран.	36	153	0,3	39	9	0,5	1,08	геленит 5 псевдоволластонит 20
	отв.	36	19	3	37	7	3,4	1,2	мелилит 53 ольдгамит 2 серпентит 10
Челябинский	гран.	35	15	0,5	36	6	7	1,17	геленит 5 волластонит 18 шпинели 2 ранкинит 13
	отв.	33	15	0,7	36	8	6,5	1,1	мелилит 55 ольдгамит 4 серпентит 3
Нижне-тагильский	гран.	35	17	0,7	35	9	3	1,18	геленит 5 волластонит 25
	отв.	28	15	2	31	11	10	1,04	мелилит 45 шпинели 5 ольдгамит 5 серпентит 15
Чусовской	гран.	37	10	3	30	10	10	1,14	мелилит 55 монтичеллит 15
	отв.	34	15	1	30	10	10	1,25	мервенит 10 геленит 10 псевдоволластонит 10

Сталеплавильные шлаки образуются в результате окисления примесей чугуна и лома, термического разложения известняка, извести, боксита, плавикового шпата, агломерата и окатышей, а также взаимодействия футеровки агрегата с расплавом. Состав конечного шлака при кислородно-конвертерном процессе (мас. %): 43–50 CaO; 14–22 SiO₂; 7–20 FeO; 7–14 MnO; 3–7 Al₂O₃; 4–8 MgO; 0,5–3,0 P₂O₅; < 1 CaS. Составы мартеновского и конвертерного шлаков несколько отличаются, но по основным компонентам незначительно. Наиболее стабильны по составу конвертерные шлаки. Электросталеплавильные шлаки имеют большую основность и значительные колебания состава в зависимости от марки выплавляемой стали. Для сталеплавильных шлаков характерно высокое содержание железа в виде оксидов и металлических включений.

В зависимости от химического состава многие шлаки подвержены самораспаду в процессе их охлаждения и хранения. Явление силикатного распада неизбежно в основных шлаках, содержащих не менее 40 % оксида кальция. По петруггическим свойствам они не пригодны для петруггического рециклинга, но могут использоваться в качестве шихтовых добавок.

Топливные шлаки [345] – это зольные остатки при сжигании твердого топлива (уголь, горючие сланцы) на тепловых электростанциях. По своему химическому составу они очень близки к составу отвальных пород от угледобывающих шахт. Средние данные по химическому составу некоторых топливных зол, на примере челябинских, следующие, мас. %: 49–55 SiO₂, 26–29 Al₂O₃, 11–14 FeO + Fe₂O₃, 3–6 CaO; 3–4 MgO. В чистом виде топливные шлаки-золы сравнительно тугоплавкие, при этом кристаллизационные свойства расплава низкие. Для повышения литейных и кристаллизационных свойств расплава и получения изделий пироксенового состава в шихту на основе топливных шлаков, как правило, вводят доломит, кварцевый песок и хромистый железняк.

В состав сырьевых композиций для получения литых стеклокристаллических материалов вводят подшихтовочные компоненты для улучшения технологических свойств расплавов. Существуют рекомендации по предпочтительным компонентам

сырьевых композиций. Эти рекомендации сформулированы предшественниками на основе исследований о влиянии фазового и химического состава сырьевых компонентов на структуру литых стеклокристаллических материалов, рекомендации по сырью и условия для получения разных видов литых стеклокристаллических материалов, представлены в табл. 1.7.

Таблица 1.7 – Основные сырьевые материалы и температурно-временные параметры технологии получения различных видов литых стеклокристаллических материалов [341]

Вид литья	Сырье	Температура, °С, и время, ч (в скобках)		
		плавления	кристаллизации	отжига
Базальтовое (пироксеновое)	Базальты, горн-блендиты, амфиболиты	1400–1500 (2)	900–920 (0,1–0,5)	800→20 (10–24)
Шлаковое (мелилитовое)	Доменные шлаки	1700–1800 (2)	1000–1100 (2–3)	1000→20 (20–22)
Светлокаменное (волластонит- пироксеновое)	Кварцевый песок, известняк, доломит	1500 (1)	950–1000 (1,5)	800→50 (24–30)
Маложелезистое (жадеит- диопсидовое)	Гранит, доменный и мартековский шлаки	1480–1560 (2)	1150–1220 (0,5)	–

Наиболее популярным видом техногенного петругического сырья является доменный шлак, его пригодность объясняется высокой основностью из-за высокого содержания CaO , отмечается также, что в отличие от природных источников доменный шлак содержит CaS . Однако роль серы в формировании литых стеклокристаллических материалов в литературе не освещена.

Особенностью доменного шлака является наличие в его массе включений металла размером до 0,5 мкм, которые не успели выделиться из шлаковой фазы в результате металлургического процесса.

Положение примерных областей фигуративных точек составов доменных основных и кислых шлаков, алюмосиликатных и высокоглиноземистых шлаков и портландцемента на диаграмме системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ представлено на рис. 1.5.

Состав доменных шлаков близок к системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, но обычно содержит до нескольких процентов MgO . Совмещение полей фигуративных точек наиболее распространенных шлаков черной металлургии (А, Б, В, Г) с диаграммой поверхности ликвидуса системы наглядно показывает их преобладающий фазовый состав. Для кислых шлаков ($> 40\% \text{SiO}_2$ – поле Б на диаграмме) характерны мелилиты, волластонит, анортит; для основных (поле А) – мелилиты и ортосиликаты; для высокоглиноземистых (поле Д) – алюминаты кальция, а при повышенных содержаниях MgO – окерманит и шпинель.

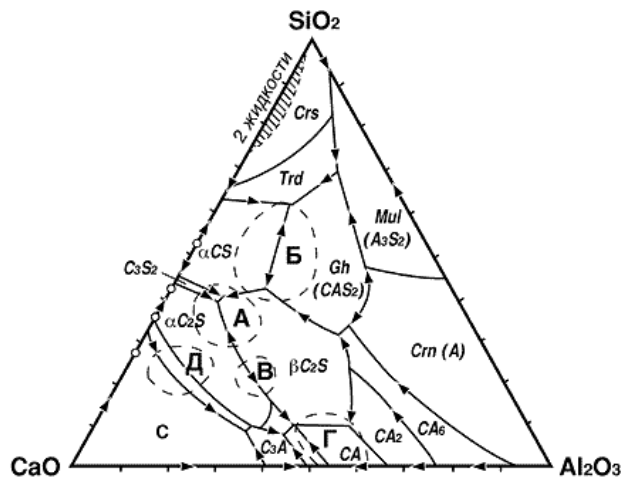


Рисунок 1.5 – Положение областей фигуративных точек составов: доменных основных (область А) и кислых (Б) шлаков, алюмосиликатных (В) и высокоглиноземистых (Г) шлаков и портландцемента (Д) на диаграмме системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [231, 341]

Преобладающие в основных доменных шлаках мелилиты (твердый раствор геленита и окерманита) имеют формы коротких призм с прямоугольными или квадратными сечениями. При быстром охлаждении они образуют скелетные и X-образные формы. На них иногда нарастают удлиненные кристаллы псевдоволластонита и моноклинного пироксена. Псевдоволластонит образует тонкие игольчатые микролиты или призматические кристаллы, волластонит – плеохроичные коричневые (за счет

примеси Fe) иглы. Встречаются пироксены диопсид-геденбергитового или титан-авгитового составов. При высоком содержании Al_2O_3 кристаллизуется анортит, при значительном содержании MgO и Al_2O_3 – шпинели.

При наличии в доменном шлаке оксидов редкоземельных металлов или тугоплавких неметаллических соединений меняется фазовый состав шлака, его кристаллизационная способность и вязкость, что сказывается на технологических свойствах расплавов. Однако исследования о том, как компоненты доменных шлаков влияют на применимость его в качестве петругического сырья, отсутствуют.

Традиционно используется два метода расчета шихты – метод А.Г. Котловой (см. табл. 1.4) и метод разбавления [199]. По методу А.Г. Котловой рассчитывают шихту для получения литья заданного мономинерального состава. Из имеющихся минералов петругического литья предпочтение отдается пироксенам ввиду их более высокой кислотостойкости и механической прочности. При расчете по методу разбавления определяют желаемый состав шихты. Затем находят коэффициент избытка для каждого компонента. Расчетное количество компонентов в шихте выражается произведением желаемого содержания на максимальный коэффициент избытка. Существующие методы расчета шихты не позволяют определить компонентный состав на основе техногенного сырья, поскольку ориентированы на использование природной основы и химически чистых добавок.

На территории Пермского края имеется широкий спектр техногенных образований, таких как отвалы пустых пород, доменные шлаки и твердые зольные топливные отходы, состав которых изучен, однако оценка их пригодности в качестве петругического сырья не проводилась.

Таким образом, в результате анализа данных о сырье для получения различных видов литых стеклокристаллических материалов и изделий выявлено, что на настоящее время отсутствуют достаточно полные сведения о пригодности и доступности сырьевых ресурсов на территории России и в том числе Пермского Края, при том что потенциальная пригодность сырья является очевидной. Кроме того, интерес

представляет потенциальная пригодность техногенных источников сырья Пермского края для литых стеклокристаллических материалов. Обзор существующих методик оценки пригодности сырья и рекомендаций по составлению сырьевых композиций показал, что между методиками оценки пригодности и методиками расчета сырьевых композиций отсутствует связь, позволяющая проектировать компонентный состав композиций. Выявлено, что существующие методики оценки пригодности не учитывают роль особенностей техногенных образований в формировании технологических свойств расплавов, так, например, не учитывается роль наличия серы и фосфора в составе доменных шлаков.

1.4. Теория и практика получения литых стеклокристаллических материалов

Прочностные и механические характеристики литых стеклокристаллических материалов соотносятся с показателями хрупких материалов. Для хрупких материалов характерно, что наблюдающиеся в действительности значения прочности значительно отличаются от теоретических, полученных расчетным путем. Причина такого расхождения между теоретическими значениями прочности и действительно наблюдающимися на практике была впервые объяснена А.А. Гриффитсом (теория Гриффитса-Орована) [71, 229, 244, 293]. Согласно этой теории такая разница является следствием наличия в материале мелких трещин, у которых происходит сильная концентрация напряжений, то есть напряжение, при котором происходит разрушение, действительно равно теоретической прочности, но возникает в некоторых малых участках образцов еще тогда, когда средняя величина приложенного к образцам напряжения невелика.

В соответствии с теорией Гриффитса наблюдающиеся значения прочности твердых тел на разрыв оказываются пониженными по сравнению с максимальным напряжением, которое могут выдерживать межатомные силы, за счет того, что в образцах уже заранее имеются трещины. Отсюда следует, что прочность на разрыв

удалось бы значительно повысить, воспрепятствовав образованию в материале мешающих дефектов.

Важным следствием теории Гриффитса о хрупком разрушении твердых тел за счет наличия в них трещин является то, что предел прочности хрупкого твердого тела оказывается по характеру статистической величиной и зависит от вероятности нахождения в образце трещины, способной привести к его разрушению при данной величине приложенного извне среднего напряжения. Это и является главной причиной разброса данных, обычно наблюдающегося при измерениях прочности керамических материалов. Естественным следствием статистики нахождения в образцах опасных трещин является также связь средней величины наблюдающейся прочности с объемом образца, находящимся под нагрузкой, или с площадью поверхности контакта в месте нагружения. В результате этого наблюдающаяся величина прочности зависит от способа проведения испытаний.

Предпринималось несколько попыток разработать статистическую теорию прочности хрупких твердых тел, причем во всех этих попытках использовалось предположение, что количество опасных трещин в образце связано с его объемом и площадью его поверхности. Прямые наблюдения за трещинами, способными привести к разрушению, по-видимому, показывают, что это количество меняется также от одного материала к другому и зависит от способа получения образцов и последующей обработки. Таким образом, нельзя ожидать, что какая-либо статистическая теория прочности будет применима в одинаковой мере ко всем материалам и во всех случаях. Наилучшей из известных таких статистических теорий прочности является теория, развитая Вейбуллом [220, 221, 252]. В ней предполагается, что вероятность разрушения является определенной функцией величины напряжения и объема образца. Для того чтобы найти явную форму этого выражения, Вейбулл принял, что интегрирование должно проводиться по всему объему образца, находящемуся под приложенным растягивающим напряжением, а выражение для $f(\sigma)$ имеет вид

$$f(\sigma) = \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m, \quad (1.1)$$

где σ_0 – характеристическая прочность, зависящая от того, какая из функций распределения лучше всего соответствует экспериментальным данным; m – постоянная, величина которой связана с гомогенностью материала.

Чем более однороден материал, тем выше величина m . Если m стремится к нулю, функция $f(\sigma)$ стремится к единице и вероятность разрушения будет одинакова при любой величине приложенного напряжения. Если m стремится к бесконечности, то функция $f(\sigma)$ будет равна нулю при всех значениях σ , меньших, чем σ_0 , и станет равной единице, если σ станет равно σ_0 . Это значит, что разрушение будет иметь место только тогда, когда σ будет равна характеристической прочности.

Источником образования микротрещин в литых стеклокристаллических материалах является различие коэффициентов термического расширения входящих в его состав фаз. Причиной образования микротрещин могут быть также напряжения, возникающие при охлаждении отливок от температуры отжига, или термические напряжения, возникающие уже при использовании материалов, если их величина у поверхности образца достаточно велика. На практике главными причинами образования трещин являются механическое повреждение поверхности и ее химическая коррозия.

Одним из механизмов зарождения трещин является скопление дислокаций у пересечения двух плоскостей скольжения с образованием трещины по плоскостям спайности кристалла. Проведенные теоретические расчеты показали, что слияние дислокаций действительно возможно уже при обычных значениях напряжений [71].

При быстром образовании дислокаций в ходе пластической деформации всё большее и большее количество их будет вливаться в уже зародившуюся микротрещину и она будет постепенно расти. Если же движение дислокаций будет тормозиться примесями или если они могут образовываться только при высоких напряжениях, то микротрещины могут расти и за счет концентрации у них

напряжений с последующим раскалыванием, как это происходит у обычных хрупких материалов.

Характерной особенностью разрушения литых стеклокристаллических материалов является то, что определяемая экспериментально величина прочности зависит от скорости, с которой эта нагрузка повышается, то есть от скорости нагружения. Поскольку явления при разрушении могут быть самыми различными, а детали их еще не очень понятны даже для простейших веществ, ясно, что полностью удовлетворительный и всеобъемлющий обзор данных о влиянии состава и микроструктуры стеклокристаллических материалов затруднителен.

Влияние размера зерен на прочность еще не удавалось изучить изолированно от других факторов. В многофазных системах в зависимости от типа наблюдающегося разрушения основную роль могут играть различные факторы. Наиболее общей характерной чертой является зависимость прочности от возникновения напряжений на границах фаз, обусловленных различными их коэффициентами термического расширения.

В силу того что прочность литых стеклокристаллических материалов сложно регулировать, в народном хозяйстве их эксплуатационной характеристикой является износостойкость, которая превышает износостойкость черных и цветных металлов в 5–10 раз. Однако отмечается, что закономерности абразивного изнашивания этих материалов изучены недостаточно.

Причина недостаточной изученности рассматривается в работе [128], в ней указано, что для литых стеклокристаллических материалов показательной является «конструкционная износостойкость». Это означает, что на показатель ее величины в значительной степени влияет эксплуатационный фактор, который не воспроизводится традиционными методиками и не предусмотрен в известных установках для определения износостойкости. Кроме того, лабораторные испытания на износостойкость не позволяют учитывать показатель времени, что для длительно работающих деталей оказывается решающим фактором. Ряд уточнений к методике проведения испытаний на износостойкость, которые в целом

касаются требований к фракционному составу абразива [254], позволил установить некоторые сравнительные особенности абразивного износа литых стеклокристаллических материалов. Так, стало известно, что высокая абразивная стойкость по сравнению с металлами определяется их способностью противостоять коррозии и разупрочняющему действию окружающей среды [83].

В работе [92] представлены данные об абразивной стойкости некоторых литых стеклокристаллических материалов (табл. 1.8).

Таблица 1.8 – Химический, фазовый состав и истираемость разных видов литых стеклокристаллических материалов

Показатели		Литые стеклокристаллические материалы			
		Базальт-горнблендитовое	Доломитовое	Доломит-периклазовое	Базальт-горнблендитовое с добавлением хромита
Химический состав, мас. %	SiO ₂	47,3	61,0	54,0	55,6
	TiO ₂	2,3	0,5	0,5	0,7
	Al ₂ O ₃	12,5	5,8	5,7	6,3
	Fe ₂ O ₃	3,4	0,03	0,02	0,3
	FeO	10,9	0,4	0,5	1,2
	CaO	9,5	17,2	21,9	19,8
	MgO	8,3	9,7	14,0	7,7
	Cr ₂ O ₃	0,3	0,8	0,8	3,4
	R ₂ O	2,1	2,1	1,8	1,7
Истираемость, потеря веса, г/мм ²		0,039	0,031	0,029	0,012
Структура		Дендритные образования моноклинного пироксена 20–25 мкм, стеклофаза до 25 %	Сферолиты пироксена (диопсид) 15–20 мкм, стеклофазы 10-15 %	Сферолиты пироксена (диопсид) 20–25 мкм, стеклофазы до 10 %	Радиально-волокнистые сферолиты (диопсид) 10–12 мкм, стеклофазы 12-15 %

Согласно представленным данным, минимальная истираемость, а значит, и наиболее высокая износостойкость обеспечивается структурой, состоящей из

радиально-волокнистых сферолитов. Причем достигается эта структура при введении в состав сырьевых композиций хромита. Введение хромита способствует повышению износостойкости в среднем в 3 раза.

Влияние структуры исследователи связывают с тем, что при абразивном изнашивании в стеклофазе локализуются микротрещины, которые, сливаясь по мере роста, образуют зону предразрушения на ранних стадиях взаимодействия с абразивом [128].

Для более полного раскрытия механизма износа литых стеклокристаллических материалов применяли метод определения струйного износа (динамического) [203]. В качестве абразивного материала использовали порошок электрокорунда, угол атаки составил 70° , а скорость движения абразива 150 м/с.

В целом исследования по определению струйного износа подтвердили повышенную абразивную стойкость материалов со сферолитной структурой.

Однако уточнить механизм износа не удалось, поскольку результат испытаний был нестабильным и поиск закономерностей не был успешным.

Известно, что износостойкость материалов имеет определенную взаимосвязь с микротвердостью [82, 83]. Однако также известно, что при близких значениях твердости износостойкость стекла в определенных условиях изнашивания почти в 90 раз ниже износостойкости, закаленной стали [92]. Это объясняется условиями изнашивания и различным характером разрушения материалов под действием абразива.

Отмечается, что с физической точки зрения трудно ожидать однозначной зависимости между износостойкостью и микротвердостью, которая характеризует сопротивление материала пластической деформации. Микротвердость не может полностью характеризовать всё многообразие факторов, определяющих износ камнелитых материалов (угол атаки, твердость абразива, влияние среды и т.д.).

Поскольку износ связан с отрывом частиц, а способность частиц к отрыву определяется структурой материала и его прочностью, можно предположить, что

существует зависимость между износостойкостью литых стеклокристаллических материалов и величиной модуля упругости. В связи с тем, что при струйном износе происходит ударное нагружение поверхности материала, можно было бы предполагать наличие связи между ударной прочностью и износостойкостью материала, однако известные данные не обнаруживают такой зависимости [339].

Попытки повысить достоверность испытаний износостойкости литых стеклокристаллических материалов были предприняты исследователями при использовании в качестве образцов вырезанных из изделий. Результаты представлены в табл. 1.9 [334].

Таблица 1.9 – Характеристика образцов для испытания фактической износостойкости

Характеристика	Вид литого стеклокристаллического материала		
	Диабазовое		Порфиритовое
Метод литья	Песчано-глинистая форма	Кокиль	Центробежное литье
Вид изделия	Фасонная плитка		Труба, толщина стенки 25 мм
Микротвердость, кг/мм ² :			
рабочая поверхность	862	847	733
оборотная сторона	908	763	691
Структура:			
рабочая поверхность	Пироксен 80–90 % (дендриты 5–10 мкм), магнетит не более 10 % (дендриты 3–10 мкм), стеклофаза 5–15 %	Пироксен 60 % (дендриты 3–30 мкм), магнетит не более 10 % (дендриты не более 10 мкм), стеклофаза до 30 %	Пироксен 60–80 % (кристаллы 50–70 мкм), магнетит не более 3 % (дендриты до 5 мкм), стеклофаза 20–40 %
оборотная сторона	Пироксен 55–60 % (дендриты 5–50 мкм), магнетит не более 10 % (изометрические кристаллы 5–50 мкм), стеклофаза до 35 %	Пироксен 45–60 % (дендриты 20–50 мкм), магнетит не более 15 % (дендриты 10–50 мкм), стеклофаза 40–60 %	Пироксен 70–80 % (дендриты 50–100 мкм), магнетит не более 3 % (кубические кристаллы до 7 мкм), стеклофаза 35–40%

При поиске закономерностей между условиями изготовления, структурой и износостойкостью изделий были проведены экспериментальные исследования по изучению особенностей формирования структуры отливок.

Исследование особенностей формирования отливок при различных температурных условиях позволило установить, что структура материала формируется аналогично затвердеванию металлических отливок и связана с изменением скорости охлаждения и градиентом температур по сечению. На рис. 1.6 приведены экспериментально установленные кривые распределения температуры и изменения градиента температур в затвердевающем изделии толщиной 35 мм, отливок из диабазового расплава, полученных в разных литейных формах, к моменту передачи ее на термическую обработку [65].

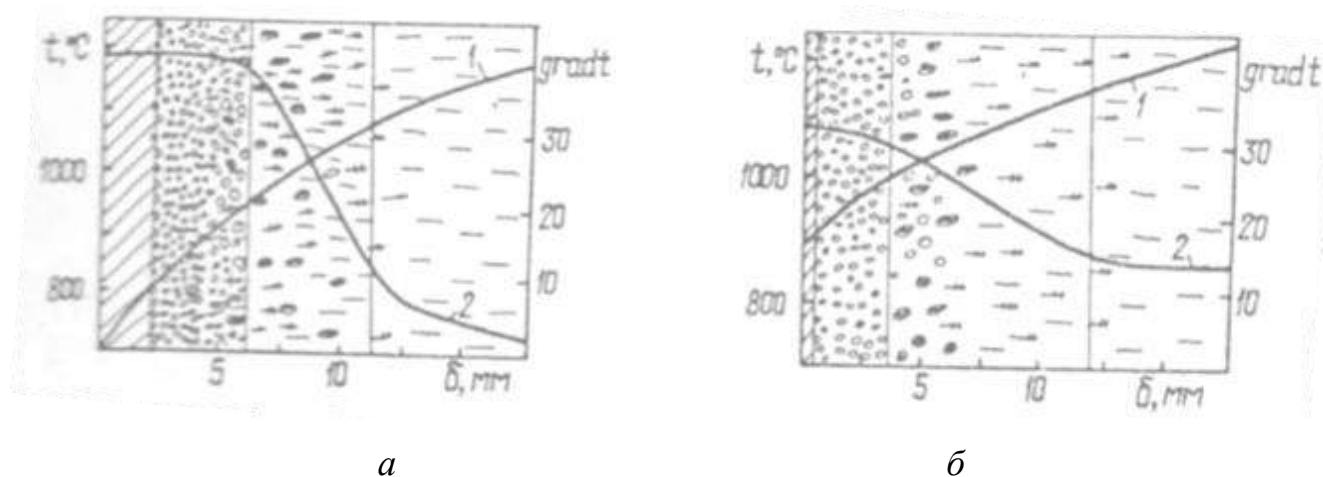


Рисунок 1.6 – Строение отливки при различных условиях затвердевания через три минуты после заливки: 1 – закономерность распределения температуры по сечению; 2 – изменение градиента температур; а – металлическая форма (кокиль), б – песчано-глинистая форма

Предшественниками было установлено, что изделие в момент передачи его в термическую печь представляет собой отвердевшую оболочку, в которой находится охлаждающийся расплав. Между сердцевиным слоем расплава и внешним твердым слоем имеется промежуточный слой, находящийся в вязко-

подвижном состоянии. Вследствие изменения скорости охлаждения расплава по сечению изделия затвердевшие слои получают различного строения.

Исследование строения отливки после заливки позволило сформулировать требования к режиму кристаллизации отливок в зависимости от вида литейных форм. Исследования позволили установить, что поскольку структура отливки в поверхностных слоях и в сердцевине отличается, то стойкость к абразивному износу также изменяется в зависимости от того, с каким именно «слоем» взаимодействует абразив. По мнению авторов указанного исследования, определяющими факторами величины износа литых стеклокристаллических материалов при динамическом воздействии абразива являются количество, природа и характер распределения стеклообразной фазы в поверхностном слое, контактирующем с абразивом (рис. 1.7). Следовательно, при определённом сочетании состава расплава с условиями формирования и термической обработкой в поверхностном слое материала можно получить оптимальное строение, обеспечивающее высокую износостойкость, величина которой может быть прогнозируема в зависимости от характера воздействия абразива.

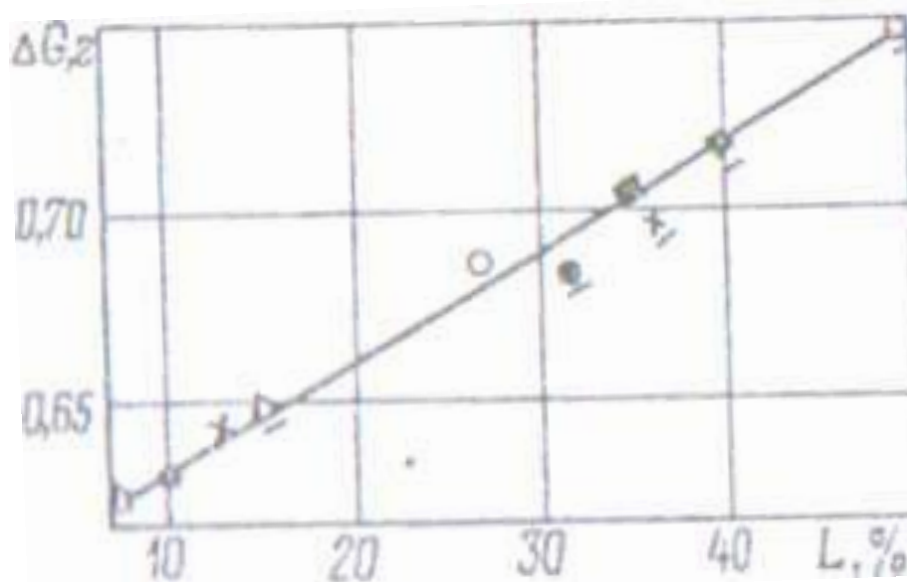


Рисунок 1.7 – Износ образцов литых стеклокристаллических материалов в зависимости от количества стеклообразной фазы (разные символы точек указывают на номера партий образцов) [334]

В общем виде такая зависимость может быть выражена в виде функции

$$\Delta G = f(v, \alpha, C), \quad (1.2)$$

где G – вес потерь при износе, г; v – скорость абразива, мм/с; α – угол направления движения абразива – угол атаки, град; C – коэффициент, указывающий на особенности структуры.

Из анализа формулы (1.2) можно сделать вывод, что в наибольшей степени на величину износа литых стеклокристаллических материалов влияют угол атаки и скорость абразивной среды. При изменении этих факторов внешнего воздействия износ материала может меняться несколько раз. Тем не менее свойства и параметры структурных составляющих, в особенности твердость, при прочих равных условиях оказывают решающее влияние на износостойкость материала. Следовательно, технология производства литых стеклокристаллических материалов должна обеспечивать получение мелкокристаллического строения в поверхностном слое отливок за счет оптимизации физико-химических свойств расплава и их сочетания с тепловыми условиями формирования и термической обработки изделий.

Таким образом, преимущество литых стеклокристаллических материалов перед металлами с точки зрения сопротивления абразивному износу, хотя и имеет практическое подтверждение, но не имеет под собой устоявшихся закономерностей. Очевидно, что абразивная стойкость литых стеклокристаллических материалов будет особенно выгодно отличаться при ударном и коррозионном действии внешней среды.

Попытка связать износостойкость с физико-механическими характеристиками, определяемыми в обычных условиях, не выявляет четкой и однозначной зависимости. Однако характер нагружения при абразивном изнашивании позволяет предполагать, что ответственными за разрушение материала в абразивном потоке можно считать динамические прочностные характеристики материала. Очевидно, механические характеристики в условиях динамического нагружения и удара существенным образом отличаются от

характеристик, полученных в обычных условиях. Однако на сегодняшний день данных о разрушении и деформации литых стеклокристаллических материалов в условиях ударно-волновых нагрузок нет.

В совокупности предшественниками доказано, что одним из основных факторов, определяющих прочностные показатели и абразивную стойкость литых стеклокристаллических материалов, являются морфологические особенности структуры, в зависимости от которой может изменяться механизм ответа на оказываемую нагрузку.

Следовательно, в теории литых стеклокристаллических материалов необходимо выявить закономерности, позволяющие предсказать и управлять их прочностными и эксплуатационными характеристиками через морфологические параметры структуры и состав шихтовых композиций.

Существующие данные о литых стеклокристаллических материалах не дают таких закономерностей и, кроме того, как было показано, существующие средние значения прочности при разных условиях нагружения и износостойкости, приводящихся в некоторых работах, неинформативны без полного графоаналитического сопровождения.

Недооценённым с точки зрения прогнозирования и управления свойствами является фактор скорости нагружения.

Большинство конструкторов недостаточно хорошо знакомы с механическими свойствами литых стеклокристаллических материалов, чтобы они могли полностью оценить их и планировать эксплуатацию. В результате этого они относятся к этим материалам с подозрительностью и не используют там, где они могли бы с успехом применяться. Решение указанных проблем во многом зависит от полноты исследования свойств литых стеклокристаллических материалов и закономерностей, их обуславливающих.

1.5. Физико-химические и технологические проблемы получения новой группы литых стеклокристаллических материалов

Основным элементом кристаллической решетки фаз литых стеклокристаллических материалов является кремнекислородный тетраэдр.

В расплаве оксид кремния присутствует в форме ионов $(\text{SiO}_4)^{-4}$, $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{-6}$, $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{-6}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{-8}$ и др. [188, 202, 295]. Представление о строении мотивов из кремнекислородных тетраэдров обсуждается в многочисленных исследованиях, посвященных строению стекол и силикатов, выделяют работы В. Захариасена, Дж.К. Филлипса, П.И. Лебедева и Н.В. Белова [5, 98, 189, 213].

К строению расплава стеклокристаллических материалов применима молекулярная теория, согласно которой силикатный расплав представляет собой комплекс молекул различных оксидов и образуемых ими химических соединений [5, 308]. В свете ионной теории силикатный расплав рассматривается как жидкость, состоящая из простых катионов и анионов и комплексных анионов различной сложности [11, 333].

На практике доказано [23, 213, 322, 342], что в петруггических расплавах содержатся сложные катионы. Такая природа петруггических расплавов подтверждается их электропроводностью. Явление электропроводности расплава связано со свойствами катионов, в то время как физические свойства расплава, в частности вязкость, зависят от анионов.

В значительной степени на процессы образования структуры в силикатных железосодержащих расплавах влияют механизмы окислительно-восстановительных реакций. Большинство исследований были посвящены кинетике окислительно-восстановительных реакций и механизмам окисления. Однако механизмам процессов восстановления уделено значительно меньше внимания, кроме того, многими исследованиями не учитывается, что окислительно-восстановительные реакции в железосодержащих силикатных материалах могут реализовываться и в твердом состоянии, пусть и с меньшей скоростью. Важнейшим аспектом механизма окислительно-восстановительных

реакции является их скорость. В свою очередь, скорость окислительно-восстановительных реакций контролируется диффузией кислорода и его фугитивностью.

Процесс зародышеобразования в расплавах стеклокристаллических материалов может быть гомогенным и гетерогенным. Параллельно с гомогенным зародышеобразованием в расплаве неизбежно происходит гетерогенное. Роль центров гетерогенного зародышеобразования играют частицы тугоплавких минеральных соединений, присутствующие в шихте.

Образование гетерогенных и гомогенных зародышей и сопутствующее установившееся метастабильное состояние расплава приводит к выделению теплоты и свободной энергии, это позволяет расплаву, несмотря на понижение внешней температуры, относительно долгое время оставаться в одном термодинамическом состоянии.

В определенный момент структурообразования расплав представляет собой механическую смесь четырех компонентов: гомогенных зародышей, разупорядоченной жидкой фазы вокруг них, более вязкой кремнеземистой жидкой фазы и гетерогенных центров кристаллизации. Можно сказать, что расплав на данном этапе состоит из двух фаз: первая – механическая смесь жидкости и гомогенных центров, вторая – механическая смесь вязкой кремнеземистой жидкости и тугоплавких частиц. Ликвация присутствует как внутри самих фаз, так и в общей системе расплава.

Явлению ликвации и ее роли в образовании структуры были посвящены работы в области геохимии [43, 110, 176], в частности, пионером этих изысканий был известный американский минеролог Дж. Грейг [50, 84], который доподлинно установил и подтвердил экспериментально, что ликвация имеет место быть в большинстве силикатных систем и что при расслоении одна из жидких фаз, как правило, более насыщена кремнеземом, а другая ионами металлов и других соединений, разумеется, жидкость, насыщенная кремнеземом, является более вязкой [277].

При медленном охлаждении стеклообразующийся расплав начинает кристаллизоваться при температурах, меньших его температуры плавления. Однако при достаточно высоких скоростях охлаждения кристаллизация часто начинается только при существенно более низких температурах, и жидкое состояние еще сохраняется в той области температур, где стабильным является кристаллическое состояние. Максимальная степень переохлаждения зависит от ряда факторов, но при прочих равных условиях она тем больше, чем выше скорость охлаждения расплава. При повышении степени переохлаждения жидкость становится всё менее устойчивой и кристаллизация становится всё более энергетически выгодной. Однако с понижением температуры вязкость расплава увеличивается, что затрудняет процесс её перестройки, связанной с кристаллизацией. Таким образом, два основных фактора влияют на склонность переохлажденной жидкости к кристаллизации при снижении температуры: степень переохлаждения жидкости увеличивает эту склонность, а увеличение вязкости – уменьшает.

Рассмотрение условий кристаллизации силикатных расплавов обычно связывают с соотношением скоростей зарождения и роста кристаллов. На рис. 1.8 представлен общий характер изменения скоростей зарождения и роста кристаллов в зависимости от температуры. Скорости этих процессов проходят через максимумы, обусловленные противоборством указанных выше факторов.

Сочетание кривых 1 и 2 дает суммарную кривую кристаллизации 3. Рис. 1.8 наглядно иллюстрирует, что чем больше расстояние между максимумами, тем благоприятнее условия для образования стекла без кристаллизации, и, соответственно, чем меньше это расстояние, тем более благоприятны условия для кристаллизации расплава.

В работах [98, 111, 142, 168, 341] указано, что основными факторами, определяющими ход процессов структурообразования кристаллических составляющих, являются: степень равновесности процесса, которая зависит от степени переохлаждения; изоморфные замещения в структурных составляющих;

кислотно-основное взаимодействие компонентов; наличие тугоплавких оксидов, проявление ликвации и величина вязкости расплава. С точки зрения степени неравновесности кристаллизации упрощенно существует два варианта – равновесное и неравновесное. Равновесная кристаллизация, как правило, представляет собой одну возможную схему формирования составляющих, при неравновесных условиях возможны изменения схемы формирования в ходе кристаллизации в зависимости от степени переохлаждения.

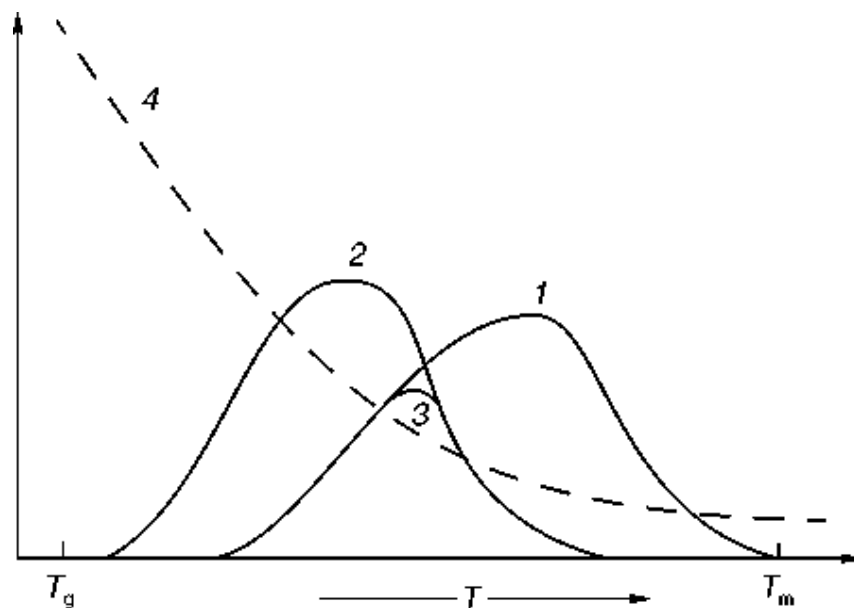


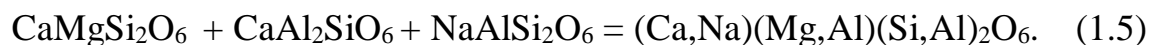
Рисунок 1.8 – Изменение скоростей зарождения (1), роста (2) кристаллов, суммарной степени кристаллизации переохлажденной жидкости (3) и вязкости (4) в зависимости от температуры [213, 321]

В работах [2, 22] указывается, что в целом для литых стеклокристаллических материалов характерно три типа направления формирования кристаллических фаз (табл. 1.10). Пироксен-плагиоклазовое направление 1 предусматривает равновесную кристаллизацию, это направление в наибольшей степени соответствует диаграммам состояния геологических систем и реакционному ряду Н.Л. Боуэна. Мономинеральное пироксеновое направление 2 предусматривает неравновесные условия, в результате которых пироксен формируется в виде гипотетической «молекулы» Чермака – $R^{2+}R_2^{3+}SiO_6$ (например, $CaAl_2SiO_6$). При

первых двух направлениях кристаллизации фугитивность кислорода в расплаве не является контролируемой. Третье направление – магнетит-пироксеновое 3 предполагает кристаллизацию в условиях изменения фугитивности кислорода по мере увеличения степени переохлаждения.

Наибольший интерес представляют неравновесные направления кристаллизации. Полученный в неравновесных условиях мономинеральный состав, по направлению кристаллизации 2, традиционно в технологии получения литых стеклокристаллических материалов является предпочтительным, так как в работах [67, 341] указывается, что оно обеспечивает кислото-, щелоче- и износостойкость, низкое водопоглощение, способность армироваться с металлом и др. В случае реализации направлений 1 и 3 в структуре происходит формирование оливина или плагиоклаза, эти составляющие отличаются от пироксенов коэффициентом термического расширения, твердостью и другими показателями, которые в целом ухудшают свойства изделий.

При неравновесных условиях состав пироксена становится более сложным. Схематически этот процесс можно выразить в виде следующих реакций:



На реализацию процессов в рамках направления кристаллизации 2 и 3 влияет не только степень переохлаждения, но и природа ионов, участвующих в формировании пироксенов. Степень переохлаждения относится к температурно-временным показателям процесса получения литых стеклокристаллических материалов.

Существующие закономерности дают достаточно полную картину возможных вариаций фазового состава литых стеклокристаллических материалов в зависимости от состава и температурно-временных показателей процесса получения. Однако эти зависимости предусматривают только количественную

взаимосвязь со стеклофазой литых стеклокристаллических материалов и не указывают на ее химический состав и другие характеристики.

Таблица 1.10 – Количество и состав пироксена для разных видов кристаллизации

Вид кристаллизации	Количество пироксена, мас. %	Состав пироксена, мас. %				
		(Ca,Mg,Fe)Si ₂ O ₆	CaAl ₂ SiO ₆	CaFe ³⁺ ₂ SiO ₆	CaTiAlSiO ₆	NaAlSi ₂ O ₆
Пироксен-плагиоклазовый	49,3	75,1	–	18,9	6,0	–
Мономинеральный пироксеновый	81,4	48,4	30,2	–	3,6	17,8
Магнетит-пироксеновый	90,7	43,3	27,1	10,3	3,3	16,0

Последовательность формирования пироксеновых составляющих в зависимости от размера ионов и работа образования составляющих на их основе описаны в работах А.Е. Ферсмана, В.И. Лебедева и О.П. Мчедлова-Петросяна [62]. В целом формирование пироксеновых компонентов состава CaFe₂SiO₆, CaMnSi₂O₆, Mg₂Si₂O₆, CaAl₂SiO₆, CaCrAlSiO₆ и т.д. связывают с изоморфными замещениями.

Существуют определённые закономерности в изоморфных реакциях, в работах [97, 201] отмечается, что образованию «компонента Чермака» CaAl₂SiO₆ способствует наличие в расплаве определённого количества железистой составляющей CaFe₂SiO₆. Последний факт можно объяснить, очевидно, значительным различием в энергетических характеристиках катионов Na⁺ и Fe³⁺. При этом более электроположительный Na⁺ проявляет большую склонность, чем Fe³⁺, соединяться с более сложными группировками в плагиоклаз. Эти же закономерности соблюдаются и для природных пироксенов, кристаллизовавшихся в тождественных или близких по химическому составу магмах.

Глиноземсодержащие пироксены, образовавшиеся при неравновесной кристаллизации богатых алюминием расплавов, являются нестабильным и, как правило, не переходят в состав закристаллизовавшихся фаз, распадаясь и вступая в новые реакции. Отрицательно влияет на степень стабильности алюмосодержащего пироксена понижение вязкости расплава и повышение температуры кристаллизации.

С увеличением в расплаве доли натриевой составляющей, которая помимо прочего снижает вязкость, его склонность к мономинеральной пироксеновой кристаллизации уменьшается. Для мономинеральной кристаллизации требуются небольшие величины переохлаждения, натриевые составляющие – плагиоклазы формируются на стадиях с большей степенью переохлаждения. Для расплавов эвтектического состава небольшое нарушение равновесности процесса кристаллизации (то есть в случаях небольших величин переохлаждения) приводит к образованию мономинерального пироксенового состава.

Существующие закономерности изоморфного замещения описаны разными исследователями [28, 61, 99], однако их привязка к технологическим параметрам процесса остается неполной. В частности, имеются сведения об особенности ионно-обменных реакций в расплавах для получения волокна в топливных и электрических плавильных установках, но информация об особенностях аналогичных процессов для стеклокристаллических материалов, протекающих в электродуговых установках, не содержит общих закономерностей и имеет характер исключительно прикладных исследований.

Состав структурных составляющих даже в условиях формирования эвтектик может варьироваться в зависимости от кислотно-основного взаимодействия компонентов в расплаве. Принцип такого взаимодействия сформулирован Д.С. Коржинским [196], согласно ему добавление оксидов к расплавам изменяет в них эвтектические соотношения минералов в зависимости от динамики кислотно-щелочных характеристик. Соответственно, в процессе структурообразования изменяются направления кристаллизации первичных фаз в диапазоне

форстерит–энстатит. Первичные фазы влияют на последующие процессы во взаимодействии диопсид–анортит в расплаве. В работах [30, 205, 215, 323, 313] установлено, что высокая основность диопсида по сравнению с анортитом объясняет характер влияния оксидов на диопсид-анортитовую эвтектику: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , SiO_2 , TiO_2 и P_2O_5 расширяют поле кристаллизации анортита, тогда как MnO , MgO , CaO , Na_2O и K_2O , наоборот, способствуют кристаллизации диопсида. В общем содержание анортита в эвтектике возрастает по мере увеличения основности расплава. Кристаллизация диопсида является предпочтительной, так как она соответствует направлению кристаллизации 2. Однако возникает противопоставление: такие оксиды, как Al_2O_3 , Fe_2O_3 , играют двойную роль в структурообразовании, они нужны для формирования составляющей Чермака, но в то же время они способствуют формированию анортита. Ионы алюминия и железа участвуют в обменных реакциях в виде оксидных миналов, и как указано в работах [235, 236, 292, 307], полнота реакций и их характер зависят от фугитивности кислорода, которую сформулированный кислотно-основный принцип не учитывает.

Влияние тугоплавких оксидов на процесс кристаллизации и структурообразования приведено в работах [216, 278] на примере влияния хрома. Оксид хрома вводился в виде компонента $CaCrAlSiO_6$ в количестве 2 мас. % от общего количества пироксена. Эта добавка хрома оказывала значительное влияние на кристаллизационную способность расплавов. Отмечалось образование большого количества центров кристаллизации, а также обильное выделение авгита в виде скелетных и звездчатых образований. Тугоплавкие минеральные соединения, присутствующие в расплаве, практически всегда играют роль центров кристаллизации, при этом поддерживается метастабильное состояние расплава, что приводит к выделению теплоты и свободной энергии, это позволяет расплаву, несмотря на понижение внешней температуры, относительно долгое время оставаться в одном термодинамическом состоянии.

Наличие тугоплавких оксидов влияет не только на количество центров кристаллизации, но и на температурно-временные параметры кристаллизации. В общем случае при медленном охлаждении стеклообразующего расплава он начинает кристаллизоваться при температурах, меньших его температуры плавления.

Важным аспектом влияния тугоплавких оксидов на состав является их поведение в присутствии ионов железа. В работах [75, 312] указывается, что в случае железосодержащих расплавов титан распределяется между сосуществующими пироксеном и магнетитом. При содержании TiO_2 до 4–5 % в минеральном составе и структуре в закристаллизованных образцах отливок не наблюдается заметных изменений. При содержании $CaTiAlSiO_6$ более 30 % происходят неблагоприятные изменения: увеличивается содержание стекла и уменьшается содержание магнетита и пироксена с появлением при этом параллельных и порфириковых структур. Возникает проблема поиска оптимального количества тугоплавких оксидов и прогнозирование их поведения в структуре при известном химическом составе расплава, в частности, важным вопросом является, как размер тугоплавких центров влияет на морфологию структуры.

Возникновение условий для длительного существования расплава в метастабильном состоянии приводит к тому, что в определенный момент расплав представляет собой механическую смесь четырех компонентов: тугоплавкие зародыши кристаллизации, разупорядоченная жидкая фаза вокруг них, более вязкая кремнеземистая жидкая фаза и гетерогенные центры кристаллизации. Можно сказать, что расплав на данном этапе состоит из двух фаз: первая – механическая смесь жидкости и гомогенных центров, вторая – механическая смесь вязкой кремнеземистой жидкости и тугоплавких частиц. То есть ликвация присутствует как внутри самих фаз, так и в расплаве в целом.

Значительное число работ по каменному литью посвящено управлению величиной вязкости расплава [68, 289, 325]. Традиционно использовалась диаграмма С.Д. Четверикова (см. рис. 1.5), характеризующая вязкость как функцию сложности структурных единиц ближнего порядка в строении силикатного расплава. В целом

тенденция следующая: при содержании в расплаве большего количества простых структурных единиц ближнего порядка (цепочечных и островных групп) вязкость снижается. Однако наличие в расплаве ионов алюминия, железа и кремния способствует формированию разветвлённых анионных мотивов. Введение ионов натрия в расплав в форме оксидов, хоть и снижает вязкость, но негативно влияет на формирование мономинеральной структуры.

В настоящее время возникает необходимость в установлении взаимосвязи комплексного влияния всех добавок на величину вязкости расплава и поиске таких сочетаний добавок, которые могли бы обеспечить оптимальное соотношение величины вязкости и кристаллизационной способности в расплаве в нужном тренде кристаллизации.

Важным вопросом теории и практики получения литых стеклокристаллических материалов остается управление составом и свойствами стеклофазы.

Таким образом, по результатам анализа известных исследований в области формирования структуры литых стеклокристаллических материалов выделены следующие проблемы:

1. Структурообразование в расплавах стеклокристаллических материалов протекает в неравновесных условиях, последовательность обуславливается большим числом экзогенных и эндогенных факторов. Существуют закономерности, объясняющие зависимость состава и строения фаз от некоторых факторов и их совокупности, при этом применительно к стеклофазе до сих пор не сформулированы закономерности, определяющие ее состав и свойства. Необходимо выяснить, как ликвация влияет на количество стеклофазы, как вязкость расплава и вид добавок влияет на ее состав и как, в свою очередь состав влияет на свойства стеклофазы.

2. Установлено, что переменный состав кристаллических фаз определяется изоморфным замещением и кислотно-основным и ионным балансом расплава, однако сведения эти не имеют привязки применительно к технологическим особенностям получения литых стеклокристаллических материалов. Отсутствуют системные исследования динамики кислотно-основного состояния расплава при различных

температурно-временных условиях получения расплава. Необходимо выяснить, как технологические особенности процесса получения расплава в электродуговых плавильных печах влияют на характер изоморфных замещений в расплаве и активность кислорода, и определить взаимосвязи между показателями процесса и составом кристаллических фаз литых стеклокристаллических материалов.

3. Известно, что тугоплавкие оксиды, в особенности оксид хрома, способствует кристаллизации расплава через поддержание его метастабильного состояния при высокой температуре и низкой вязкости. Однако существующих сведений недостаточно для прогнозирования морфологических особенностей структуры литых стеклокристаллических материалов, которые определяют их эксплуатационные свойства. Необходимо установить взаимосвязь между количеством тугоплавких оксидов и их поведением при структурообразовании, а именно определить, как размер центра кристаллизации тугоплавкой фазы влияет на морфологические особенности других кристаллических и аморфных структурных составляющих литых стеклокристаллических материалов.

1.6. Цель и задачи диссертационного исследования

Литые стеклокристаллические материалы получают неполной кристаллизацией расплавов природных (базальты, габбро-диабазы и другие основные и ультраосновные породы) и техногенных минеральных образований (отходы добычи железных руд, металлургические и твёрдые топливные шлаки), содержащих оксиды кремния, алюминия, кальция, магния и железа. Они обладают стеклокристаллической структурой (количество кристаллической массы – 88–96%), кристаллические составляющие представлены силикатными, пироксеновыми, оливиновыми, шпинельными фазами, реже слюдами. Материалы обладают плотностью 2,7–2,9 г/см³, механической прочностью при сжатии 240–290 МПа, твердостью по Моосу 6–8 баллов, низким коэффициентом теплопроводности 4,6 Вт/м·°С при температуре до 100 °С и коэффициентом термического расширения $\alpha = (7,8–8,4) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Литые стеклокристаллические материалы могут быть использованы в качестве аналога спечённой оксидной керамики. В сравнении с керамикой они имеют преимущество, заключающееся в том, что сырье для их получения не требует сложной переработки перед получением расплава. Однако доля использования литых стеклокристаллических материалов в качестве конструкционного материала в современной промышленности не превышает 1–2 %. Сдерживающими факторами является отсутствие систематизированных физико-химических закономерностей, связывающих особенности процессов фазо- и структурообразования для прогнозирования свойств материалов. Кроме того, накопленный опыт показывает, что продолжительность эксплуатации некоторых изделий из литых стеклокристаллических материалов достигает нескольких десятков лет, из-за чего спрос на них становится нерегулярным.

Существующие исследования физико-химических закономерностей получения литых стеклокристаллических материалов ориентированы на конкретные виды сырья и частные прикладные задачи, этого недостаточно для организации производства материалов функционального назначения с гарантированным уровнем свойств, способного к гибкому изменению технологического процесса в зависимости от используемого сырья и потребностей потребителей.

Отдельной проблемой является отсутствие современных поисковых исследований сырья для получения литых стеклокристаллических материалов, поскольку имеющиеся работы относятся к 70–80-е гг. XX в., и в основном на территории за пределами современной России.

В настоящее время актуальным вопросом является систематизация исследований по выявлению общих физико-химических закономерностей получения литых стеклокристаллических материалов с различными функциональными свойствами (износостойкое, термостойкое, диссипирующее), сырьевые изыскания и расширение сферы применения литых стеклокристаллических материалов и изделий из них.

Аналитическая информация, представленная в этой главе, содержит сравнительную характеристику литых стеклокристаллических материалов, описание особенностей сырья для их получения и структурообразования этих материалов из расплавов, а также раскрывает перспективы управления механическими свойствами для новых сфер применения. При анализе теории и практики, а также при оценке эмпирического и научного опыта были выявлены три основные проблемы практики и основные проблемы теории.

Проблемы практики:

- основная часть исследований имеет частный характер, а значит, обобщения рекомендаций по получению литых стеклокристаллических материалов с заданным уровнем функциональных свойств отсутствуют;
- существующие сырьевые изыскания не имеют системного характера и применительно к территориям с высоким уровнем промышленного развития отсутствуют;
- известные технологии получения литых стеклокристаллических материалов не обеспечивают равномерную загрузку предприятия в условиях периодического спроса.

Проблемы теории:

- отсутствуют формализованные подходы к предварительной оценке сырья с точки зрения способности расплава на его основе к кристаллизации;
- не сформулированы закономерности физико-химических процессов, обеспечивающие получение шпинелидной фазы в структуре литых стеклокристаллических материалов;
- не выявлена роль морфологических характеристик структуры в контексте «состав–структура–свойство».

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 петруггического 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.

Глава 2. ОБЪЕКТЫ, ПРЕДМЕТ, МЕТОДИКИ И МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Научные результаты, изложенные в данной главе, опубликованы в работах [3, 20, 21, 76, 108, 113, 115, 119, 124, 129, 131, 132, 141, 145, 146, 148, 154, 155, 158, 165, 175, 180, 181, 200, 222, 226, 240, 317, 327, 332].

2.1. Объекты исследований

Сырьевые материалы и шихтовые композиции. Магматические породы Урала, пригодные в качестве сырья для получения литых стеклокристаллических материалов, расположены в районе горно-складчатой части Центрально-Уральского поднятия, которое расположено вдоль северо-восточной и восточной границы Пермского края и Свердловской области. В Пермском крае месторождения магматических пород расположены на северо-востоке Красновишерского и на востоке Горнозаводского районов [78, 101, 102, 150, 153, 154, 158, 185, 225, 233, 290, 301, 311, 337], а также со стороны границы со Свердловской областью на территориях Ивдельского и Качканарского районов.

Основная часть магматических пород Пермского края представлена плутоническими и вулканическими образованиями Сарановского, Журавликского, Кусьинского, Усьвинского, Дворецкого комплексов и Щегровитской свиты. В приложении 1 представлен их химический состав, модуль кислотности (M_K), пироксеновый модуль ($M_{П}$) и степень однородности ($K_{общ}$), а на рис. 2.1 фигуративные точки на классификационной диаграмме магматических пород. В приложениях 2–4 приведены характеристики состава сырья и литья из природного сырья.

Низкая кристаллизационная способность расплава габбродолеритов не позволяет при существующих режимах получать качественные литые изделия из стеклокристаллических материалов. Для повышения кристаллизационной способности расплава, наряду с изменением температурно-временных условий получения отливок, необходима корректировка его состава путем увеличения содержания CaO , MgO , Al_2O_3 ,

TiO₂. Выбор добавок подшихтовочного материала к габбродолеритовому сырью определялся следующими требованиями:

- химический состав добавок должен при минимальном количестве введения обеспечивать получение отливок пироксенового состава;
- необходимо использовать недефицитное сырье или отходы, например металлургического, горнодобывающего, а также петругического производств;
- добавки должны иметь низкую температуру плавления; модуль кислотности, пироксеновый модуль, вязкость – близкие к свойствам основного сырья; высокую степень однородности по химическому составу.

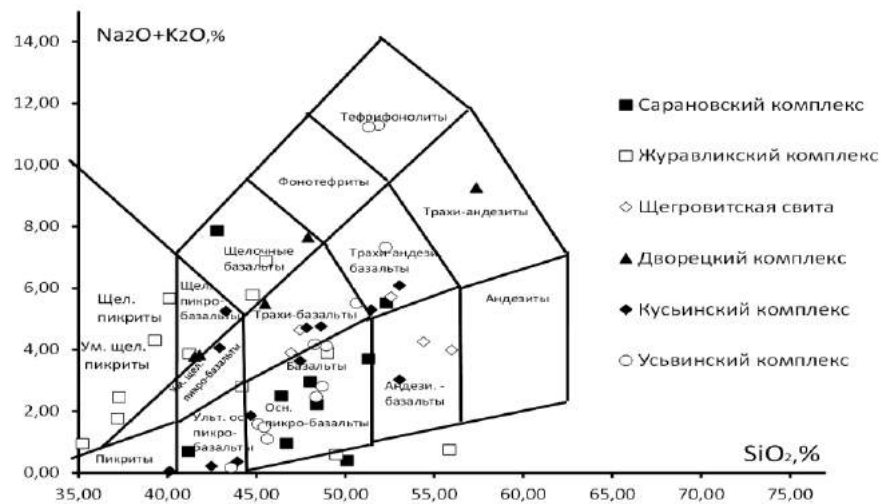


Рисунок 2.1 – Классификационная диаграмма магматических пород [210]

В исследованиях [115, 141, 158, 165, 226] установлено, что пригодным сырьем для получения литых стеклокристаллических материалов являются отвалы доменные шлаки Чусовского металлургического завода, отходы мокрой сепарации титаномагнетитовых руд Качканарского горно-обогатительного комбината, отходы производства каменного литья Первоуральского завода горного оборудования, отходы каменноугольных шахт Кизеловского района Пермского края. Сведения о составе, модуле кислотности, пироксеновом модуле, степени однородности и категории пригодности техногенного сырья и характеристиках литья на его основе представлены в приложениях 5–7.

В качестве добавки, повышающей кристаллизационную способность, использовали руду хромистого железняка Саранского месторождения Горнозаводского района Пермского края (мас, %: SiO_2 – 3–5; Al_2O_3 – 5–8; Cr_2O_3 – 50–75; FeO – 2–9; CaO – 3–8; MgO – 7–9). Введение оксида хрома в форме рудного минерала традиционно используется для увеличения количества центров кристаллизации. Составы шихтовых композиций и их характеристика представлены в табл. 2.1 и приложениях 8–21.

Таблица 2.1 – Компонентный состав шихтовых композиций

№ п/п	Компонент шихты, мас. %				
	Габбродолерит Ломовского месторождения	Отходы обогащения Качканарского ГОКа	Отходы ОАО «ПЗГО»	Доменный шлак ОАО «ЧМЗ»	Руда хромистого железняка Сарановского месторождения (сверх 100 %)
1	95	5	-	-	-
2	85	15	-	-	-
3	80	20	-	-	-
4	70	30	-	-	-
5	95	-	5	-	-
6	85	-	15	-	-
7	80	-	20	-	-
8	70	-	30	-	-
9	95	-	-	5	-
10	85	-	-	15	-
11	80	-	-	20	-
12	70	-	-	30	-
13	100	-	-	-	-
14	100	-	-	-	5

Литые стеклокристаллические материалы и их образцы. Объектом исследования являлись экспериментальные литые стеклокристаллические материалы, использовались образцы квадратного и прямоугольного сечения (размерами 4×4×30, 10×10×10, 15×15×15, 15×25×15, 15×15×50, 18×12×15, 25×25×5, 25×25×25, 27×7×3, 55×20×24, 50×50×50, 100×25×20, 150×200×30, 180×115×15, 250×66×23, 300×240×20 мм) и цилиндрической формы ($\varnothing 50$ мм, $h = 15$ мм; $\varnothing 80$ мм, $h = 33$ мм; $\varnothing 80$ мм, $h = 100$ мм).

Вспомогательные материалы. Для проведения плавки, подготовки шихты и литейных форм использовались вспомогательные материалы, характеристики которых приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2 – Характеристики вспомогательных материалов

Наименование материала	Нормативный документ	Основные характеристики
Электрод графитированный ЭГ 150×1500N с ниппелем Н88,9N	ТУ 1911-109-052	Удельное электрическое сопротивление 7,0–11,0 мк/Ом·м; предел механической прочности на изгиб 8,0–15,0 МПа; объемная плотность 1,55–1,67 г/см ³
Электрод графитированный ЭГ 150×1500N с ниппелем Н88,9N	ТУ У 14-10-024	Удельное электрическое сопротивление не более 9,0 мк/Ом·м; предел механической прочности на изгиб не менее 7,1 МПа; объемная плотность не менее 1,57 г/см ³
Электрод графитированный с ниппелем ЭГ 150×1500 S88Ц3N		
Холодно-твердеющая смесь	нет	Смеси, изготовленные из основных исходных материалов: песок кварцевый, смола, катализатор отверждения смолы
Лигносульфонаты технические жидкие	ТУ 2455-028-00279580	Массовая доля сухих веществ не менее – 50,0 %; массовая доля золы к массе сухих веществ не менее 27,00 %; плотность не менее 1280 кг/м ³ ; предел прочности при растяжении высушенных образцов не менее – 0,60 МПа вязкость условная не менее 80, Па·с
Кокс пековый электродный, марки КПЭ-2, КПЭ-3 (размер кусков 25–40 мм)	ГОСТ 3213	Зольность, %, не более, для марок: КПЭ-2 – 0,30 КПЭ-3 – 0,50 Массовая доля общей серы не более – 0,7 %; Массовая доля общей влаги не более – 3,0 %
Кокс литейный каменноугольный, марки КЛ-1, КЛ-2, КЛ-3 класса 40 мм и более	ГОСТ 3340	Массовая доля общей серы, %, не более, для марок: КЛ-1 – 0,6; КЛ-2 – 1,0; КЛ-3 – 1,4; зольность А, %, не более, для марок: КЛ-1 – 12,0; КЛ-2 – 11,0; КЛ-3 – 11,5
Графит марок 30ПГ, ППГ, МГ1	ТУ 48-20-86	Плотность, кг/м ³ , не менее, для марок: 30ПГ – 1760; ППГ – 1700; МГ1 – 1650; предел прочности при сжатии, МПа, не менее, для марок: 30ПГ – 36,2; ППГ, МГ1 – 34,3; предел прочности при изгибе, МПа, не менее, для марок: 30ПГ, ППГ – 16,7; МГ1 – 11,7

2.2. Методика получения опытных образцов

Для получения опытных образцов литых стеклокристаллических материалов из минерального и техногенного сырья было разработано два вида электродуговых плавильных установок:

- 1) лабораторная тигельная установка с графитовым электродом (материал тигля – шамот с графитовой вставкой в донной части);
- 2) полупромышленная водоохлаждаемая бестигельная установка с графитовыми электродом и подиной.

Лабораторная тигельная установка изготовлена в лаборатории ПНИПУ. Она состоит из тигля емкостью 1,5 л и независимого графитового электрода (рис. 2.2). При запуске установки в тигель помещали навеску шихты, между дном тигля и электродом зажигали дугу и проводили плавку.

Основанием для установки служит сварочный стол 1. Плавление шихты проводится в термоизолированном тигле 2, изготовленном из графита, термическая изоляция которого выполнена из асбестового шнура и шамота. Толщина термоизоляционного слоя колеблется в диапазоне 15-30 мм в зависимости от объема расплавляемой шихты. Электрическая дуга зажигается при использовании электрода 3 установленного над тиглем с помощью электрододержателя 4 и штатива 5 (конструкция штатива позволяет при необходимости манипулировать электродом вручную), для зажигания дуги и ведения процесса плавки используется сварочный источник питания 6. Сила тока варьируется от 50 до 500 А. Для удобства слива расплава тигель установлен на металлической стойке 7, оснащенной поворотным механизмом и рычагом для поворота тигля 8, в тигле для направленного движения расплава при заливке предусмотрен желоб. При запуске установки в тигельный сосуд помещают навеску шихты массой 50 г. Между дном сосуда и электродом зажигают дугу так, чтобы навеска шихты оказалась в зоне ее прохождения. В течение 5–10 мин навеска расплавляется. К образованному расплаву добавляют необходимое для плавки количество шихты и доводят объем расплава до требуемого, максимальный объем расплава в данной установке 1,5 л.

Эксперименты с разработанными составами и технологиями проводили в опытно-промышленных условиях на полупромышленной бестигельной установке с водяным охлаждением с графитовым электродом и подиной на Первоуральском заводе горного оборудования. Установка представлена на рис. 2.3.

Данная установка имеет универсальный характер и пригодна для получения разнообразных камнелитых материалов и их грануляции. Корпус печи имеет форму цилиндра, выполнен из стали (марка Ст3), оснащен системой проточного водного охлаждения, температура воды в системе охлаждения контролируется термометрами, используя принцип работы калориметра, это позволяет опосредованно контролировать процесс плавки.

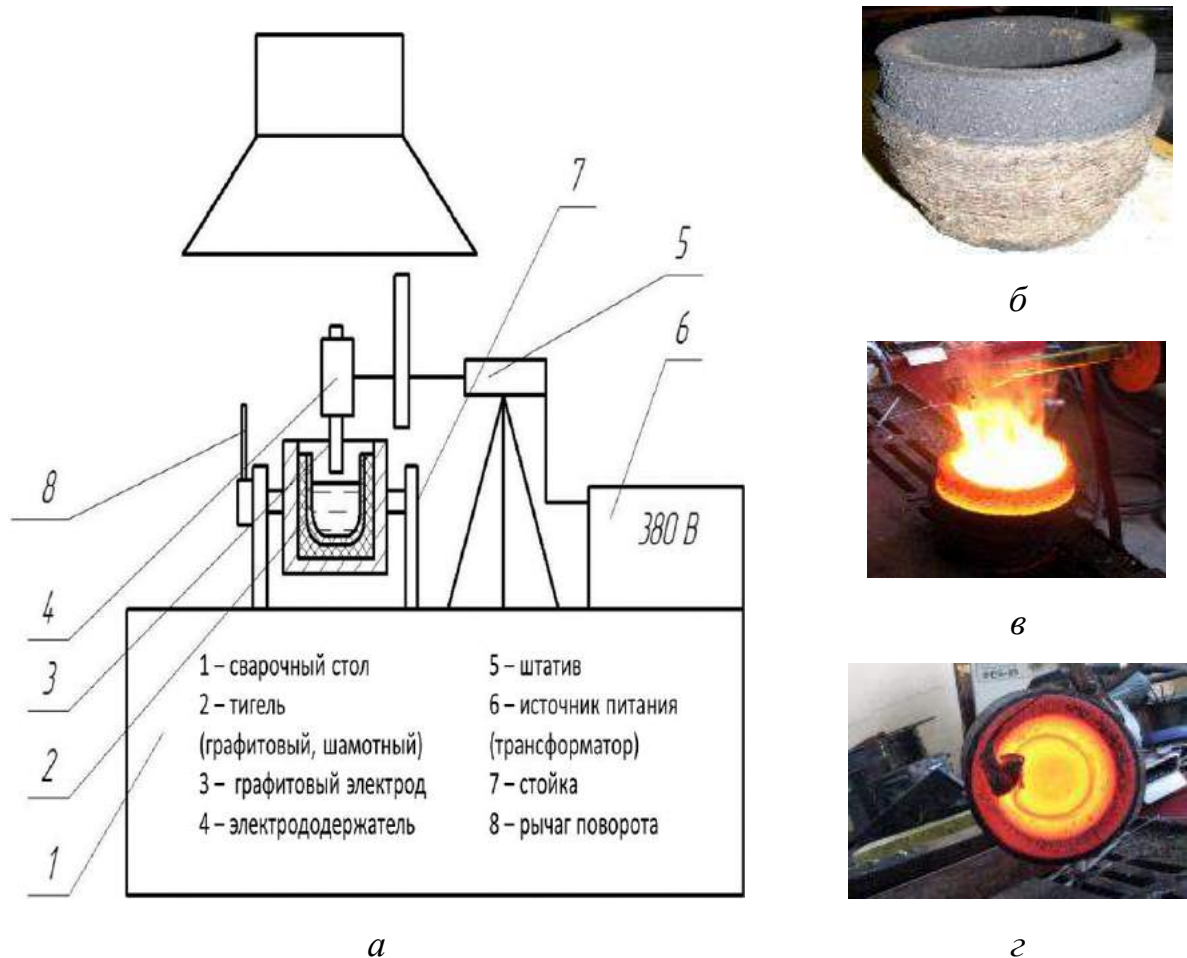
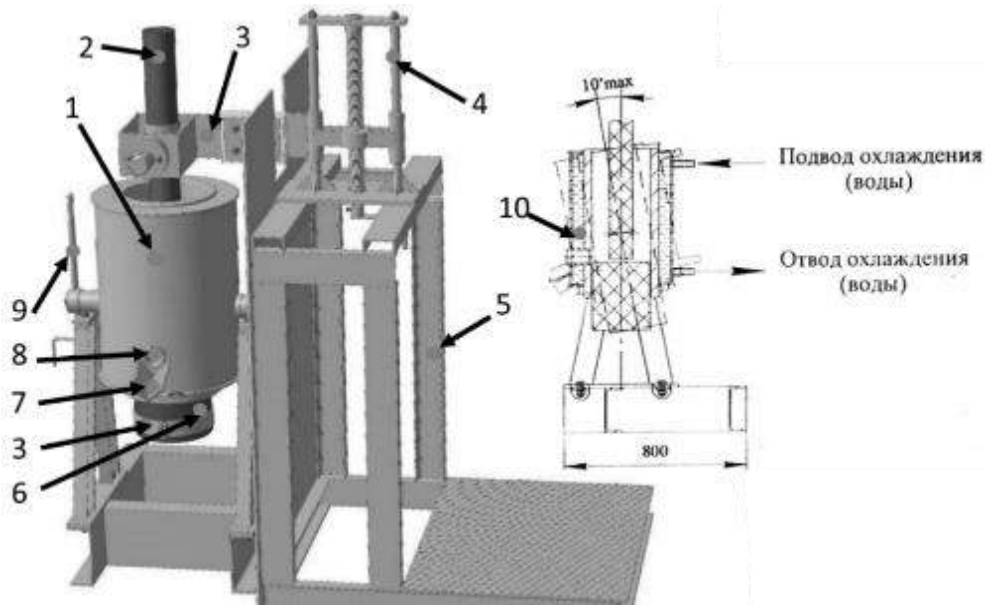
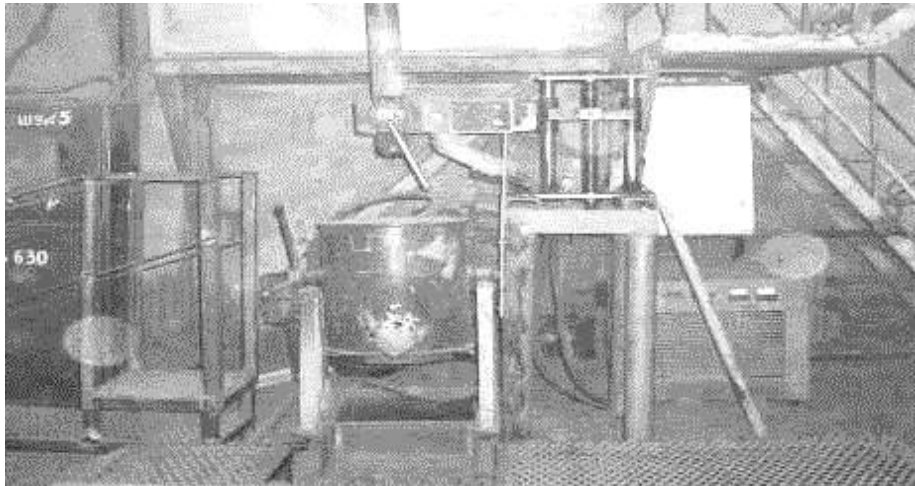


Рисунок 2.2 – Лабораторная тигельная плавильная установка: *а* – схема установки, *б* – тигель в обмотке, *в* – получение расплава, *з* – тигель с расплавом [113]



а



б

Рисунок 2.3 – Полупромышленная плавильная электродуговая установка с водяным охлаждением: *а* – схема установки; 1 – корпус; 2 – верхний электрод; 3 – питание; 4 – электрододержатель; 5 – станина; 6 – под печи; 7 – лётка; 8 – графитовая заглушка; 9 – механизм наклона; 10 – система водоохлаждения; *б* – фото установки [173, 193]

Особенность печи заключается в том, что футеровка отсутствует. В процессе плавки при контакте расплава с внутренней цилиндрической поверхностью корпуса на ней образуется гарнисаж, который и выполняет функцию футеровки, такой метод в технической литературе иногда называют «плавка в мешке».

Благодаря такому решению удастся избежать влияния на состав и структуру получаемых образцов материалов действия футеровки, а также смешивания материалов от разных плавок. Диаметр плавильного пространства 255 мм, а высота 800 мм. Принцип работы большой установки напоминает принцип работы малой. Подина печи выполнена из графита, сверху над ней через открытый свод установлен графитовый электрод (\varnothing 100 мм), диаметр нижнего электрода соответствует диаметру плавильного пространства. Отверстие и желоб для разлива расплава находится на расстоянии 100 мм от подины, что экспериментально соответствует срединному слою расплава. Печь оснащена ручным наклонным механизмом, для слива расплава.

Работа печи осуществляется на токах 1250–1500 А с трансформатором, позволяющим производить дистанционное переключение ступеней напряжения, укомплектованном панелями с контрольными приборами и пультом управления. Конструкция печи вместе с соответствующими приводами и ограждениями имеет габаритные размеры 2600×2700×2000 мм.

Готовность расплава оценивается двумя способами: термопарой и визуально с помощью щупа, при его извлечении из расплава измеряют, на какую длину расплав вытягивается в виде «нити» вслед за извлекаемым щупом: если она прерывается через 15–20 мм, считалось что расплав готов к разливу. Режим плавления шихты определяется по результатам предшествующих исследований.

Жидкотекучесть силикатных расплавов обусловлена их вязкостью, химическим составом, температурой заливки и гидростатическим напором заливаемой струи. Жидкотекучесть расплавов замерялась с помощью «вискозиметра Херти» [253]. Прибор представляет собой разъемную металлическую форму в виде заливочной воронки диаметром 70 мм и высотой 35 мм. Из воронки расплав попадает в горизонтальный канал затекания, на котором нанесены деления в миллиметрах, и там застывает. По числу делений на канале затекания определяли жидкотекучесть залитого расплава (мм).

Выработку расплава проводили в земляные формы. Максимальная температура плавки 1500 °С, максимальная выдержка расплава 1 ч. Для фиксирования структуры расплава при выработке его подвергали закалке на металлической плите.

Кристаллизацию и отжиг отливок осуществляли в электрической муфельной печи [194]. Все отливки после заливки в форму или изложницу проходили отжиг при температуре 900 °С в течение 2 ч и последующее охлаждение вместе с печью со скоростью 30–60 °С/ч до температуры 30–50 °С.

2.3. Предмет исследований

Предметом исследований являлись:

физико-химические процессы: плавление сырьевых шихтовых композиций, затвердевание и кристаллизация расплавов, минералого- и структурообразование литых стеклокристаллических материалов, диаграммы состояния силикатных систем, свойства силикатных расплавов;

физические, механические, химические и специальные свойства литых стеклокристаллических материалов.

2.4. Методы и методики исследований

Стандартные методики. Химический состав минерального и техногенного сырья определяли в соответствии с ГОСТ 2642.0-2014 «Огнеупоры и огнеупорное сырье. Общие требования к методам анализа»; ГОСТ 2642.2-2014 «Метод определения относительного изменения массы при прокаливании»; ГОСТ 2642.3-2014 «Методы определения оксида кремния (IV)»; ГОСТ 2642.6-97 «Методы определения оксида титана (IV)»; ГОСТ 2642.4-97 «Методы определения оксида алюминия»; ГОСТ 2642.5-97 «Методы определения оксида железа (III)»; ГОСТ 19728.9-2001 «Определение оксида марганца (II)»; ГОСТ 2642.8-97 «Методы определения оксида магния»; ГОСТ 2642.7-97 «Методы определения оксида кальция»; ГОСТ 19728.11-2001 «Определение оксидов натрия и

калия»; ГОСТ 2642.9-97 «Методы определения оксида хрома (III)»; ГОСТ 2642.10-86 «Методы определения пятиоксида фосфора»; ГОСТ 23260.6-78 «Метод определения содержания серы». В отдельных случаях использовались методики, указанные в ГОСТ 8269.1-97 «Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы химического анализа». Определение химического состава проводили в аттестованной лаборатории АО «КамНИИКИГС» комплексным силикатным анализом.

Гранулометрический состав сырьевых материалов, а также гранул и порошков (фракция до 0,5 мм) определялся методом ситового анализа [64] с использованием вибрационного стенда Jurgen Retsch и ситового анализатора MSS NexLab (ГОСТ 12536-79 «Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава»). Гранулометрический анализ фракций от 0,5 мм и более был проведен в лаборатории ПНИПУ. Фракционный состав частиц размером менее 0,5 мм определяли методами лазерного сканирования и фотонной корреляционной спектроскопии [209, 285]. *Метод лазерного сканирования* [232] реализуется на приборе Mastersizer 2000. Суть метода заключается в том, что образец порошка просвечивается лазерным лучом при динамическом перемещении в проточной кювете. *Метод фотонной корреляционной спектроскопии* [166] реализовывался на приборе Zetasizer Nano, который предназначен для выявления частиц, распределенных в коллоидных растворах, позволяет оценить размер частиц и отдельных молекул в диапазоне от 0,3 нм до 10 мкм методом динамического рассеяния света. При анализе методом фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС) исследуемый раствор освещается узким лучом света монохроматического, когерентного источника. Данные с помощью указанных методов были получены на аттестованном оборудовании лаборатории ПНИПУ.

Плотность, пористость и водопоглощение определяли по методикам ГОСТ 2409-2014 «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и

общей пористости, водопоглощения» [108, 184]. Данные свойства были определены в лаборатории ПНИПУ на образцах размером 25×25×25 мм.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) образцов литых стеклокристаллических материалов с различной кристалличностью, а также с ликвационной текстурой определяли dilatометрическими измерениями [124, 183, 200] по методике ГОСТ 10978-2014 «Стекло и изделия из него. Метод определения температурного коэффициента линейного расширения» на dilatометре марки NETZSCH DIL 402С в аттестованной лаборатории НГТУ на образцах размером 4×4×30 мм.

Термостойкость образцов литых стеклокристаллических материалов определяли по методу многократного нагревания и охлаждения согласно ГОСТ 25535-2013 «Стекло и изделия из него. Методы определения термостойкости». Определение термостойкости было проведено в заводской лаборатории ОАО «ПЗГО» на образцах размером 50×50×50 мм.

Механические свойства при статических нагрузках литых стеклокристаллических материалов [138, 148, 180, 240, 304, 331], а именно предел прочности при сжатии, предел прочности при изгибе и ударная вязкость определяли на универсальном испытательном комплексе марки Zwick–Z250 [107] по образцам и методикам, предусмотренным в ГОСТ Р 50526-93 (ИСО 5014-86) «Огнеупоры. Метод определения предела прочности при изгибе при комнатной температуре»; ГОСТ 8462-85 «Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе»; ГОСТ 21153.2-84 «Породы горные. Методы определения предела прочности при одноосном сжатии». Сопротивление литых стеклокристаллических материалов сдвигу (срезу) проводили по методике ГОСТ EN 12090-2011 «Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Перечисленные механические свойства были определены в аттестованных лабораториях ПГНИУ и Горного института УрО РАН (г. Пермь). Предел прочности при сжатии определяли по образцам в форме брусков размерами 18×12×15 мм. Предел прочности при изгибе определяли на образцах размером

100×25×20 мм. Ударную вязкость определяли на образцах 55×20×24 мм с прямоугольным концентратором напряжений. Сопротивление сдвигу определяли по образцам 250×66×23 мм.

Определение микротвердости проводили по методу Кноопа согласно ГОСТ 30629-99 «Материалы и изделия облицовочные из горных пород. Методы испытаний» в аттестованной лаборатории НГТУ. Для всех исследований по твердости использовались образцы 15×15×15 мм, но со строго плоскопараллельными поверхностями.

Определение износостойкости литых стеклокристаллических материалов [52, 203, 242, 254, 281, 284, 334, 339, 336] проводили по методу ГОСТ 30480-97 «Обеспечение износостойкости изделий. Методы испытаний на износостойкость. Общие требования» в аттестованной лаборатории ПНИПУ на образцах кубической формы 25×25×25 мм.

Химическую стойкость литых стеклокристаллических материалов проводили по методикам ГОСТ 30629-99 «Материалы и изделия облицовочные из горных пород. Методы испытаний» в аттестованной лаборатории АО «КамНИИКИГС» на образцах кубической формы 25×25×25 мм.

Исследование коэффициентов поглощения, отражения и пропускания электромагнитных излучений ИК-спектра [129] проводили по методикам ГОСТ 28205-89 «Основные методы испытаний на воздействие внешних факторов» в аттестованной лаборатории УрФУ на образцах кубической формы 25×25×5 мм.

Шероховатость поверхности литых изделий [143, 162], образованную при контакте с литейной формой, а также полученную, в результате механической обработки, оценивали прибором профилометром производства ОАО «Калибр» мод. 170623, принципы работы которого соответствуют ГОСТ 19300-86 «Средства измерений шероховатости поверхности профильным методом. Профилографы-профилометры контактные. Типы и основные параметры». Определение параметров шероховатости проводили в аттестованной лаборатории (ПНИПУ) на образцах размером 15×25×55 мм.

Оценку декоративности [120] литых стеклокристаллических материалов проводили в соответствии с методиками ГОСТ 30629-2011 «Материалы и изделия облицовочные из горных пород. Методы испытаний» и ГОСТ 9479-2011 «Блоки из горных пород для производства облицовочных, архитектурно-строительных, мемориальных и других изделий. Технические условия». Определение параметров декоративности проводили в лаборатории ПНИПУ. Использовали весь требуемый спектр образцов от шлифов толщиной 20–30 мкм до бруска размером 100×100×50 мм.

Дифференциальный термический анализ (термический анализ) сырья и литых материалов [127, 183, 207, 314, 318] проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG Luxx, оснащённом анализатором газовой фазы. Методики проведения отбора и подготовки проб, проведения анализа и интерпретации результатов с точки зрения температур начала плавления, пика плавления, конца плавления, а также эндо- и экзотермических процессов, предшествующих переходу в расплав, соответствовали международным стандартам DIN 51004 (1994): Thermal analysis (TA). Determination of melting temperatures of crystalline materials by differential thermal analysis (DTA); DIN 51005 (1993): Thermal analysis (TA). Terms; DIN 51006 (1990): Thermal analysis (TA). Principles of thermogravimetric; DIN 51007 (1994): Thermal analysis (TA). Differential thermal analysis (DTA). Principles. Термический анализ проводили в лабораториях ПНИПУ, АО «КамНИИКИГС» и ПГНИУ.

Плавокость устанавливали по ГОСТ Р 54238-2010 «Определение плавкости золы» в лабораториях АО «КамНИИКИГС».

Минералого-петрографическая характеристика сырья, а также первичная петрографическая характеристика [141, 167, 224, 226, 332,] полученных литых материалов, были сформулированы по результатам петрографических исследований с использованием оборудования пробоподготовки Discoplan–TS, RotoPol-35 с PdM-Force-2 и оптического поляризационного микроскопа Nikon Eclipse E 600 POL в соответствии с методикой по ГОСТ 8269.0-97 «Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для

строительных работ. Методы физико-механических испытаний» и ISO 10934-1:2002 «Оптика и оптические приборы. Словарь по микроскопии». Петрографические данные были получены в аттестованных лабораториях ПГНИУ. Использовали образцы в форме петрографических шлифов толщиной 20 мкм.

Исследование структуры образцов сырья и полученных литых стеклокристаллических материалов [97, 168, 189, 243, 293, 331] проводили по методу растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием рентгеноспектрального микрозондового анализа на микроскопах марки Hitachi S-3400N и JSM-6390 (производство японской фирмы Jeol), энергодисперсионном спектрометре (EDS) и волновом спектрометре (WDS) (производство OXFORD INSTRUMENTS), соответствующих ГОСТ Р 8.631-2007. ГСИ. «Микроскопы электронные растровые. Методика поверки», по методу в соответствии с международным стандартом ISO 27911:2011 «Химический анализ поверхности. Растровая микроскопия» и ISO 15932:2013 «Анализ с использованием микропучка. Аналитическая электронная микроскопия». Идентификацию минеральных составляющих подтверждали по методу рентгеноструктурного анализа с использованием дифрактометра XRD-6000 в соответствии с ГОСТ 16865-79 «Аппаратура для рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализов». Термины и определения (с изм. № 1, 2)». Изображения результатов РЭМ и других микроскопических методов, представленных в работе, соответствуют рекомендациям ISO/TS24597:2011 «Микролучевой анализ. Растровая электронная микроскопия. Методы оценки четкости изображения», ИСО 13322-1 «Анализ гранулометрический. Методы анализа изображений», ИСО 14488 «Материалы на основе твердых частиц. Отбор и деление проб для определения характеристик частиц». Исследования с использованием данных методик были проведены в аттестованных лабораториях ПГНИУ, ПНИПУ и ФЦКП «ГеоАналитик» (г. Екатеринбург). Использовали образцы размером 10×10×10 мм. Определение кристалличности [58] проводили методом инфракрасной спектроскопии с

призмами NaCl и KBr в диапазоне длин волн 1400–800 и 800–400 см⁻¹ соответственно.

При изучении техногенного сырья для определения химического состава на разных глубинах в отвалах использовали технологии глубинного бурения с применением оборудования микроКЕРН, которое позволяло получать керны размером от 5 до 30 мм в диаметре и высотой от 5 до 45 мм. В работе использовали оборудование, эксплуатируемое на базе предприятия ООО «ГЕО-Лайн».

Теоретические исследования фазового состава, процессов перехода сырья в расплав и структурообразования из расплава, кристаллизационной способности и вязкости проводили по тройным диаграммам состояния [89] и методикам [65, 104, 287] в соответствии с общепринятыми правилами. Построение интегральных кривых графическим методом проводили по принципу, изложенному в работе [66]. Степень однородности сырья оценивали в соответствии с отраслевыми рекомендациями, изложенными в работе [122].

Баллистические характеристики [56, 63, 145, 146, 206, 251] определяли по ГОСТ Р 51112-97 «Средства защиты банковские. Требования по пулестойкости и методы испытаний» в испытательной аттестованной лаборатории НПО «Специальные материалы» (г. Санкт-Петербург) на плитах размером 300×240×20 мм.

Для оценки общей долговечности литых стеклокристаллических материалов [91, 133, 151] проводили испытания по определению механических свойств на образцах 170×120×28 мм в специализированных климатических камерах TIRA Zwick–Z250 (Германия) на базе аттестованной лаборатории ПГНИУ, позволяющей имитировать различные условия, в которых будет использоваться изделие. Камера позволяет моделировать воздействие различных температур в диапазоне от –60 до +180 °С.

Цвет полученных литых материалов [105, 111, 112] определяли путем подбора цветового образца-аналога по карте цветовых образцов, утвержденных ГОСТ 30629-99. Для каменного литья показательной является оценка

ахроматических цветовых характеристик. Согласно стандартным методикам, в зависимости от доминирующего цвета камнелитые материалы подразделяют на категории цветового предпочтения. По однородности цвета выделяют две категории: однородные и полосчатые. Результатом оценки цветности является наименование тона, степень насыщенности и тип однородности.

Специальные методы исследований. Вязкоупругие свойства (модуль упругости E_1 , модуль вязкости E_2 , тангенс угла сдвига фаз tga , относительное удлинение при переменных нагрузках) литых стеклокристаллических материалов были установлены методом динамического механического анализа (ДМА). Использовали аппаратный комплекс DMA/SDTA861. Брали образец сечением $27 \times 7 \times 3$ мм, его располагали между двумя захватами, нагрузки прикладывались с траекторией, соответствующей синусоидальному закону, частота и усилие менялись следующим образом: от 100 до 2 Гц с шагом 2 Гц, от 2 до 16 Н с шагом 2 Н соответственно. Испытания проводили при комнатной температуре ($23\text{--}24$ °С), разрушению образец не подвергался. Данные по ДМА были получены в аттестованной лаборатории ПГНИУ.

Для регистрации структурных изменений в образцах при механическом нагружении использовали *метод регистрации акустической эмиссии* [121, 130, 175, 180]. Регистрацию эмиссии осуществляли с помощью акустико-эмиссионного комплекса АЕС–USB–8. Комплекс обеспечивает измерение следующих параметров сигналов акустической эмиссии: число импульсов, суммарный счет, активность, скорость счета, время нарастания, длительность, пиковое и среднее значения амплитуды импульсов акустической эмиссии, суммарный счет акустической эмиссии за время импульса акустической эмиссии, энергетический параметр импульса акустической эмиссии. Испытания с регистрацией акустической эмиссии были проведены в аттестованной лаборатории Горного института УрО РАН (г. Пермь) на образцах, аналогичных по своим параметрам образцам, используемым при определении предела прочности при сжатии. Условия эксперимента были следующими: образцы испытывали с геометрическим

отношением: $h/a \approx 2$; скорость нагружения составляла $v = 1$ мм/мин (оптимальная скорость для проведения испытаний на одноосное сжатие). Акустические свойства (частота 5 ГГц) определяли с использованием двухканального импульсного генератора. Один канал для контрольного импульса 0,1 мкс, другой для импульса от образца. Акустический импульс, проходя сквозь образец, отражался от торцов, отраженные волны регистрировали преобразователем. Их сравнивали с контрольным показателем и по времени задержки, длине образца и номеру отраженного сигнала определяли время прохождения волны в материале на образцах размером 15×15×50 мм.

Для дополнительного изучения предразрушенного состояния образцов был разработан *метод регистрации фрактоэмиссии* (рис. 2.4) [240]. В образце 1 литого стеклокристаллического материала кубической формы просверливали сквозное отверстие диаметром равным $\frac{1}{4}$ от высоты образца. К выходным торцам отверстия присоединяли пластиковые трубки 3, одна из которых сообщалась с кюветой с дистиллированной водой высокой чистоты 4, а другая 5 использовалась для подачи воды в отверстие. Перед началом испытания образец с присоединенными трубками помещали между прижимными плитами лабораторного пресса 2 для испытаний прочности при сжатии. Эксперимент проводили при нагрузке, равной половине от предела прочности при сжатии данного материала. В ходе эксперимента микрочастицы, отшелушивающиеся с поверхности отверстия в образце, свидетельствовали о начале трещинообразования и микроразрушений, частицы при этом осаждались в воду, поступившую в отверстие по трубке. Фракционный состав осажденных частиц оценивали методом ФКС. В работе использовали образцы кубической формы 25×25×25 мм с диаметром отверстия $\varnothing 6$ мм. Метод регистрации фрактоэмиссии был реализован в лаборатории ПНИПУ.

Для определения твердости и износостойкости отдельных структурных составляющих литых материалов использовали методы *наноиндентирования* и *наносклерометрии (царапания)* [51, 81, 82, 119, 132, 174, 299]. В процессе наноиндентирования и склерометрии проводили измерение зависимости глубины

проникновения индентора от приложенной нагрузки. Поскольку форма индентора заранее известна (индентор Берковича – усеченная трехгранная алмазная пирамидка), определяли локальные значения твердости и модуля Юнга без непосредственного измерения площади отпечатка. В данной работе рассматриваются результаты исследований, полученные с помощью прибора NanoTest-600 (производитель Micro Materials Ltd., Великобритания). Результаты наноиндентирования и наносклерометрии были получены в аттестованной лаборатории ПГНИУ.

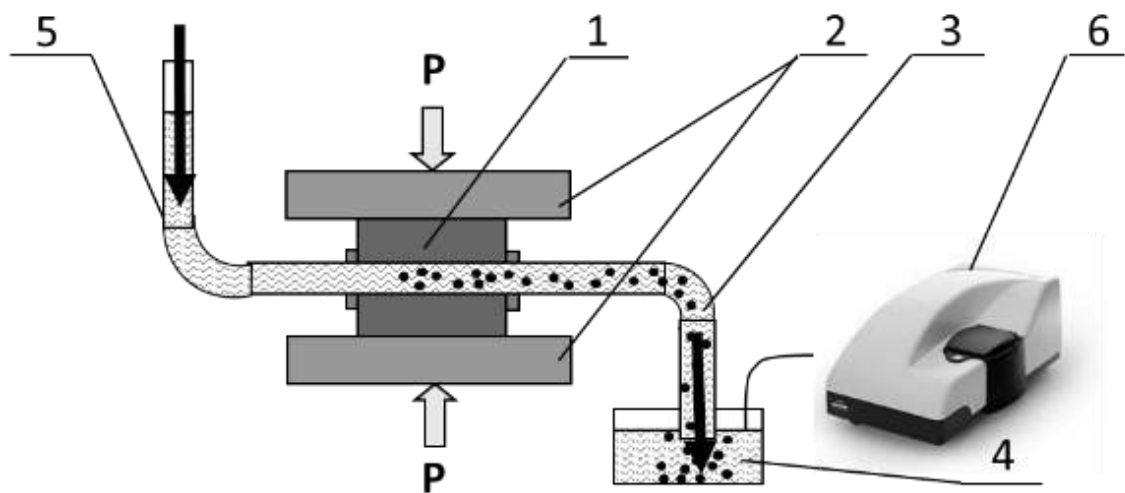


Рисунок 2.4 – Принципиальная схема процесса регистрации фрактоэмиссии в условиях одноосного сжатия: 1 – образец с отверстием; 2 – прижимные плиты; 3 – проботборная трубка; 4 – кювета; 5 – трубка для подачи воды в отверстие; 6 – анализатор раствора

Для исследования структурной пористости литых стеклокристаллических материалов использовали *метод рентгеновской микротомографии* [108, 327]. Данный метод предполагает просвечивание образца рентгеновским излучением, в то время как он вращается вокруг своей оси. В результате накапливается пакет из сотен теневых изображений различных виртуальных сечений материала. Программное обеспечение позволяет объединить их в одну трехмерную модель, повторяющую реальное внутреннее строение исследуемого объекта. Изображение каждого отдельного сечения представляет собой теневой снимок, на котором разные оттенки

серого характеризуют разную плотность, как при классическом пленочном исследовании рентгеном. Рентгеновская томография была проведена на установке SkyScan 1178 со следующими параметрами режима просвечивания: условия эксплуатации – 20 кэВ, 0,8 с, 1500 просмотров, 25 мм; разрешение 0,7–0,28 мкм. Исследования с использованием микротомографии были проведены в МГУ им. М.В. Ломоносова, использовался образец 15×15×30 мм.

Для определения литейной усадки и воспроизводимости рельефа формы расплавом были спроектированы образцы с выпуклыми и впадинами рельефными бороздками прямоугольной и полукруглой формы (рис. 2.5). На каждом образце расположено девять элементов рельефа, их размер изменяется от 1 до 9 мм, расстояние между ними 10 мм. При определении искомых показателей размеры элементов рельефа отливок сопоставлялись с запланированными. Оценку отклонения проводили методом математического расчета. Воспроизводимость рельефа оценивали в лаборатории ПНИПУ.

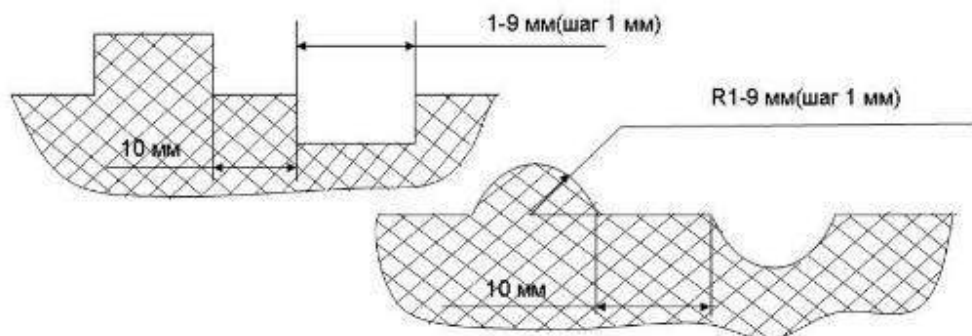


Рисунок 2.5 – Схема бороздок на поверхности образцов для определения воспроизводимости рельефа

Механические свойства, параметры деформации и разрушения литых стеклокристаллических материалов при высокоскоростных нагрузках [57, 324] исследовали на установке высокоскоростного пробивания (рис. 2.6) [181] и установке динамического сжатия Гопкинсона (рис. 2.7) [139, 320] в аттестованной лаборатории ИМСС УрО РАН, пневматическом разгонном устройстве (рис. 2.8) в аттестованной лаборатории ПНИПУ и рельсотроне (рис. 2.9) в аттестованной лаборатории ОИВТ

РАН (г. Шатура) [247]. Для исследований в высокоскоростной установке пробивания и установке динамического сжатия использовали образцы в форме дисков диаметром 50 мм и высотой 15 мм, для исследований на пневматической установке использовали образцы в виде плит 150×200×15–30 мм, для исследований на рельсостроне использовали образцы в форме цилиндров диаметром 80 мм и высотой 33 мм и диаметром 80 мм и высотой 100 мм.

В установке для высокоскоростного пробивания (см. рис. 2.6) для разгона ударника в стволе использовали поддоны из эбонита или полиамида, внешний диаметр которых соответствует калибру ствола. В качестве ударника использовали стержень из высокоуглеродистой стали диаметром 5 мм, длиной 50 мм и массой 7,4 г. Скорость ударника составляет 65–650 м/с, задается давлением воздуха в камере и длиной разгона ударника. Скорость поддона с ударником определяется измерением времени пролёта между двумя фотодатчиками. Перед мишенью установлен отсекаТЕЛЬ, при соударении с отсекаТЕлем поддон тормозится и разрушается, а ударник продолжает движение до соударения с мишенью. После разрушения мишени образца ударник и осколки улавливаются специальной камерой с помощью мягкого наполнителя.

Для проведения динамических испытаний на сжатие (22–25 м/с) (см. рис. 2.7) использовали образцы той же конфигурации. Принцип действия установки для динамических прочностных испытаний на сжатие основан на реализации метода Кольского с использованием разрезанного стержня Гопкинсона диаметром 25 мм. Измерение деформаций производится с помощью тензорных датчиков, установленных на боковых поверхностях стержней.

В комплекте пневматического разгонного устройства (см. рис. 2.8) использовали разгонную трубу с внутренним диаметром 25_{-0,2} мм и длиной 3950 мм и устройство закладки пробойника телескопического типа. Разгон образца осуществляли с помощью пневмооборудования, использовали насос с ресивером высокого давления объемом 5,2 л. Заполнение ресивера сжатым воздухом осуществляли от компрессора высокого давления. Использовали системы контроля

скорости метаемого образца (200–300 м/с) перед соударением, основанные на измерении времени прохождения ударником контрольного участка траектории движения, ограниченного сетью лазерных лучей в начале и в конце его пути.

Для видеофиксации испытаний при высоких скоростях использовали инфракрасную камеру CEDIP Silver 450M, которая фиксировала нагрев тыльной поверхности мишени в момент удара, и скоростную видеокамеру Photron Fastcam SA5 с осветительным комплексом. Максимальная скорость съемки камер составляет 775000 к/с при разрешении 128×24 pixels. Камера регистрирует процесс соударения под углом около 45° к трем ортогональным плоскостям. Для получения качественной видеосъемки при малом времени экспозиции система скоростной видеорегистрации была оборудована осветительным комплексом, состоящим из семи источников света мощностью 1000 Вт каждый. Запуск процесса видеорегистрации осуществляли по триггер-сигналу, генерируемому автоматизированной системой проведения эксперимента. Видеофиксация проводилась в лабораториях ПНИПУ.

Основные элементы рельсотрона (2500–3000 м/с, см. рис. 2.9): пушка, батарея накопительных конденсаторов, крепления с мишенью и измерительно-диагностическим оборудованием. Каналы электромагнитной пусковой установки имеют следующие характеристики: длина $l_c = 0,4 \dots 1,0$ м, диаметр каналов 12–16 мм, индуктивность L градиент составил $0, -0,4$ мГн/м. Электроды были изготовлены из латуни и меди, изоляторы и пробойник были сделаны из материала Lexan. Источник питания разделен на восемь модулей; общая емкость магазина составляет 80 мкФ. Источник питания имеет максимальную энергию хранения 1 МДж с зарядом напряжением 5 кВ.

Источник энергии связан с рельсотроном (электромагнитной пусковой установки) непосредственно и через линии формирования с $L = 0,3$ мГн и $C = 40$ мФ, чтобы обеспечить повышение электроэнергии во время разгрузки дуги. Масса пробойника составляла 1,5–3 г. Массивный инициатор лития использовали для получения «легкой» плазмы во входной части канала.

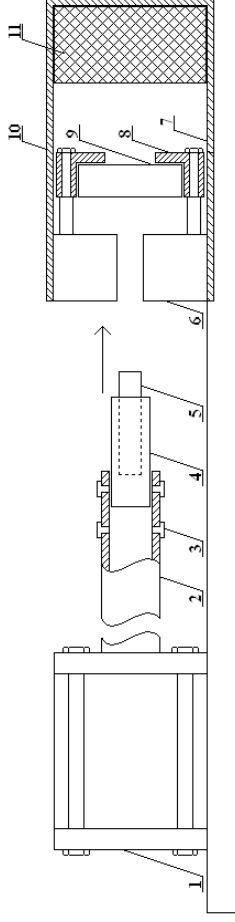


Рисунок 2.6 – Установка высокоскоростного пробивания: 1 – камера давления; 2 – ствол; 3 – фотодагчики; 4 – поддон; 5 – ударник ($\text{Ø} = 5$ мм, $H = 45\text{--}50$ мм); 6 – отсекагель; 7 – рама; 8 – держатель образца; 9 – образец ($\text{Ø} = 30$ мм, $H = 5$ мм); 10 – приемная камера; 11 – улавливатель

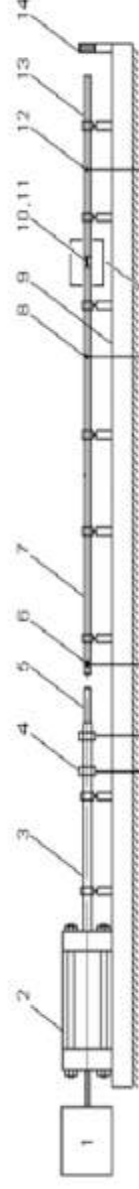


Рисунок 2.7 – Установка для динамических прочностных испытаний на сжатие: 1 – компрессор; 2 – газовая пушка; 3 – ствол; 4 – фотодагчик; 5 – ударник; 6 – пьезокристалл; 7 – нагружающий стержень; 8, 12 – тензорезисторы; 9 – рама; 10, 11 – образец, зеркало; 13 – опорный стержень; 14 – демпфер

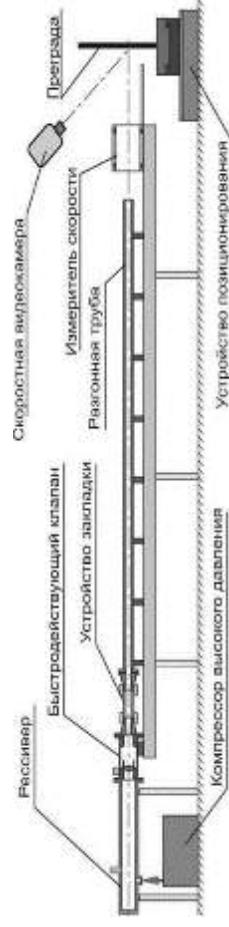


Рисунок 2.8 – Пневматическое разгонное устройство

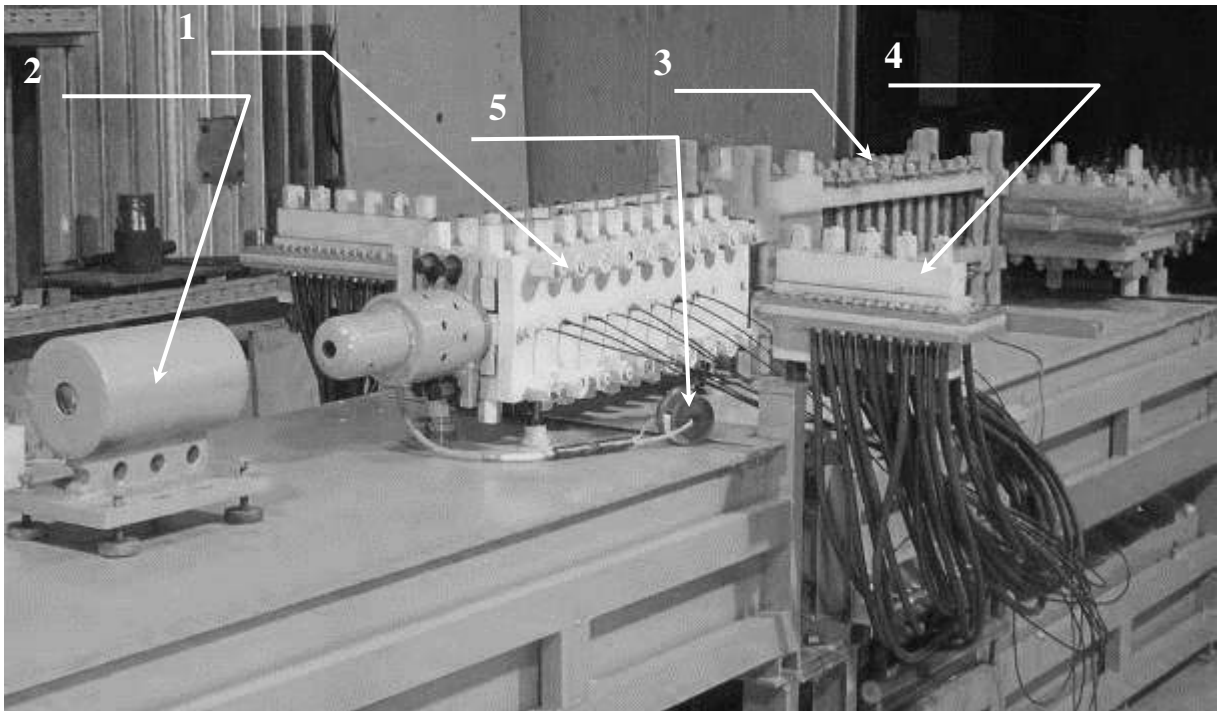


Рисунок 2.9 – Рельсотрон – экспериментальная электромагнитная пусковая установка для воздействия на материал ударом со скоростью выше 1000 м/с: 1 – рельсотрон; 2 – крепление с мишенью; 3 – накопительные конденсаторы; 4 – токоприемник; 5 – трансформатор тока

Стойкость к воздействию взрывчатых веществ и кумулятивных зарядов оценивали на полигоне Пермского военного института войск национальной гвардии РФ: взрывчатое вещество тринитротолуол (ТНТ) массой 50 г, капсуль-детонатор, кумулятивная облицовка из стали Ст3 толщиной 0,8 мм конической формы, со следующими геометрическими параметрами: $h = 45$ мм, $\varnothing = 30$ мм.

Кумулятивный заряд устанавливали на поверхность плитки из литого стеклокристаллического материала размером $180 \times 120 \times 15$ мм, которая находилась на бронепластине толщиной 7 мм. Для контроля параллельно устанавливали кумулятивный заряд прямо на поверхность стальной бронепластины.

Оценку способности литых стеклокристаллических материалов к поглощению и отражению электромагнитных волн [131, 282] проводили методом линии передачи, который заключается в измерении компонентов комплексной матрицы рассеяния образца, помещенного в отрезок линии передачи. Данный метод включает в себя измерения параметров отраженного и прошедшего сигналов. Использовали следующее оборудование: векторный анализатор параметров цепей Rohde&Schwarz ZVA50, держатель в виде отрезка волновода сечением 23×10 мм, а также коаксиально-волноводный переход и соединительный коаксиальный кабель. Схема измерений показана на рис. 2.10. Сечение образцов составило 23×10 мм в соответствии с сечением волновода, толщина образцов 6 и 8 мм. Измерения коэффициентов отражения (S_{11}) и передачи (S_{21}) проводились в диапазоне частот 8–12 ГГц. Показания с помощью указанного метода были получены в аттестованной лаборатории УрФУ.

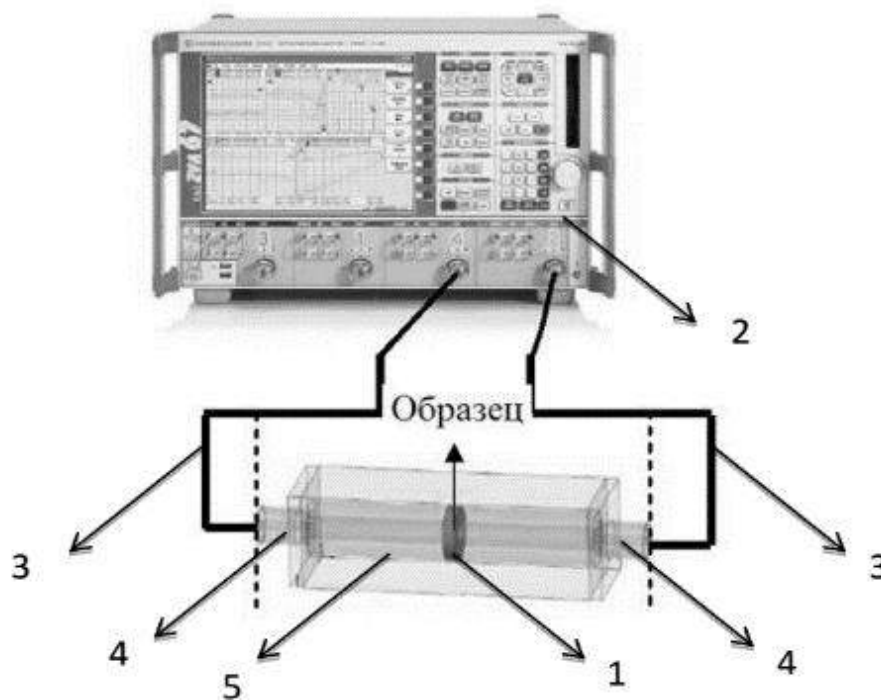


Рисунок 2.10 – Схема измерений пропускания и отражения СВЧ-излучений: 1 – испытываемый образец; 2 – векторный анализатор параметров цепей ZVA50; 3 – соединительный кабель; 4 – коаксиально-волноводный переход; 5 – держатель в виде отрезка волновода сечением 23×10 мм

2.5. Методология диссертационного исследования

Методологическая схема диссертационного исследования представлена на рис. 2.11. При анализе теории и практики получения литых стеклокристаллических материалов, а также при оценке практического и научного опыта были выявлены три основные проблемы практики и четыре основные проблемы теории.

Проблемы теории:

- 1) не установлены закономерности формирования сферолитной структуры;
- 2) не выявлен характер влияния серы и фосфора в расплаве на фазообразование и структурообразование;
- 3) не выявлена роль морфометрических характеристик структуры в контексте «состав–структура–свойство»;
- 4) не установлены параметры деформации и разрушения материала в условиях статического и динамического нагружения.

Проблемы практики:

- 1) не сформулированы физико-химические условия по выбору сырьевых компонентов и составлению композиций из них для достижения морфометрических параметров структуры и уровня свойств;
- 2) существующие технологические рекомендации не ориентированы на обеспечение морфометрических характеристик структуры материала изделий;
- 3) известные технологии получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава и разработанная номенклатура изделий не обеспечивают равномерную загрузку предприятия в условиях периодического спроса.

При анализе установленных проблем была сформулирована гипотеза:

свойства литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава определяются соотношением пироксенов, шпинелидов и стеклофазы в сочетании с морфометрическими параметрами структурных составляющих.



Рисунок 2.11 – Методологическая схема диссертационного исследования

Развитие гипотезы опирается на положение о том, что соотношение фаз и их морфометрические параметры достигаются при определённых параметрах расплава, изменяющихся в процессе затвердевания и кристаллизации. В расплаве для получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава по мере нагрева и охлаждения, помимо изменения диапазона количества и скорости образования центров кристаллизации и скорости их роста, происходят реакции ионного обмена в условиях изменения летучести кислорода и скорости его диффузии. Указанные условия обеспечивают возможность оптимизации технологии получения литых стеклокристаллических материалов с заданными параметрами структуры, обеспечивающими высокий уровень эксплуатационных свойств изделий.

Сформулированная гипотеза подтвердилась, что позволило найти единое решение обозначенных проблем, выявленных в начале работы при анализе теории и практики получения литых стеклокристаллических материалов.

Глава 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИЙ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ ПРИ ДУГОВОЙ ПЛАВКЕ

Научные результаты, изложенные в данной главе, опубликованы в работах [7, 9, 106, 115, 122, 126, 127, 141, 149, 150, 153, 154, 158, 161, 165, 167, 172, 226, 230, 250, 332].

3.1. Исследование химических превращений при плавлении природного сырья

Из представленных ранее разновидностей природного сырья (см. приложение 1) для подробного анализа и исследования были выбраны габбродолериты Ломовского месторождения и отходы обогащения Качканарского ГОКа (см. приложение 2). Выбор этих разновидностей сырья обусловлен несколькими причинами. Они отвечают известным требованиям пригодности для камнелитых материалов ($M_k = 1,96-2,01$; $M_{\text{п}} = 2,86-2,88$), при этом их химический состав в разных участках (дайках применительно к габбродолеритам) является постоянным $K_{\text{общ}} > 70$ (см. табл. 2.1). Для обеих разновидностей расстояние от месторождения до ближайшего объекта инфраструктуры менее 80 км.

Как показывает средний коэффициент вариации, составы указанных разновидностей сырья стабильны по содержанию SiO_2 , CaO и MgO , при этом они отличаются высоким содержанием Al_2O_3 . Соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ для двух указанных разновидностей сырья различное и обеспечивает различное положение на диаграмме $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$: для габбродолеритов в разрезе с содержанием Al_2O_3 15 % и для отходов обогащения в разрезе с содержанием Al_2O_3 10 % (рис. 3.1). Фигуративные точки находятся в полях кристаллизации пироксена и форстерита. Однако присутствует вариативность минерального состава, обусловленная различным содержанием FeO , Fe_2O_3 , P и S , которые в расплаве являются поверхностно-активными компонентами. Они также при плавлении влияют на величину вязкости, поверхностное натяжение расплава и фугитивность кислорода в нем [158, 231, 311, 332]. При анализе положения фигуративных точек габбродолеритов и отходов обогащения на диаграмме $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ построены кривые плавкости (рис. 3.2). По установленному

аналитически минеральному составу было определено положение фигуративных точек на диаграмме «форстерит – диопсид (пироксен) – SiO_2 » (рис. 3.3, табл. 3.1).

В соответствии с положением фигуративных точек на диаграммах состояния $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ в разрезе содержания Al_2O_3 10% и 15 %, в условиях 2 %-ного содержания S, отражающих величину вязкости, температуру ликвидуса и величину поверхностного натяжения [32, 186, 290, 301], вычислены данные о свойствах расплавов (см. табл. 3.1).

Кривые плавкости, минеральный состав и свойства расплава, представленные в вышеуказанных таблицах и графиках, являются отражением равновесных условий для так называемых «сухих» систем, которые редко встречаются в природе и тем более при плавлении в печах. В природном сырье присутствуют щелочные компоненты и «наследственные явления» гидротермальных эффектов, обусловленные генезисом пород, поэтому более точное представление о сырье и процессах при его плавлении были получены экспериментально. Для этого использовались петрографический, дифференциальный термический анализ (ДТА), рентгенофазовый анализ и определение параметров плавкости методом растекающейся капли [79, 101, 102, 225]. В совокупности данные экспериментальных исследований представлены в табл. 3.2–3.5.

Петрографическим анализом изображений прозрачных микрошлифов с применением компьютерного анализа установлено, что для габбродолерита Ломовского месторождения (рис. 3.4) и отходов обогащения Качканарского ГОКа [78, 161, 167, 185] главной минеральной фазой является амфибол $((\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})_7[\text{Si}_4\text{O}_{11}](\text{OH}_2))$. Амфибол представлен кристаллами в основном удлиненно-призматической, реже изометрической формы. Окраска амфибола от темно-зеленого до светло-коричневого, плеохроизм отчетливый, угол погасания 20° . Также присутствуют изометричные зерна плагиоклаза (твердый раствор состава $[\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (анортит) + $\text{NaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ (альбит)]) в количестве 15–20 % и темные зерна, которые представлены магнетитом (Fe_3O_4) – 2–3 %. Магнетит предположительно указывает на наличие сульфатов. В структуре распределены участки с образованием вторичного

минерала – эпидота ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$) в количестве 3–12% и кварца (SiO_2) – 3–6%. Размер зерен изменяется от 0,4 до 4 мм.

Высокое содержание оксида кальция в породах указывает на проявление «плагноклазового эффекта», выявленного Боуэном [100]. В его работах указано, что в условиях наличия оксида кальция в породе не образуется чистый альбит, а минералообразование будет идти по пути образования анортита, этот процесс чаще всего сопровождается дифференциацией расплава на две жидкости, отличающиеся насыщенностью по SiO_2 .

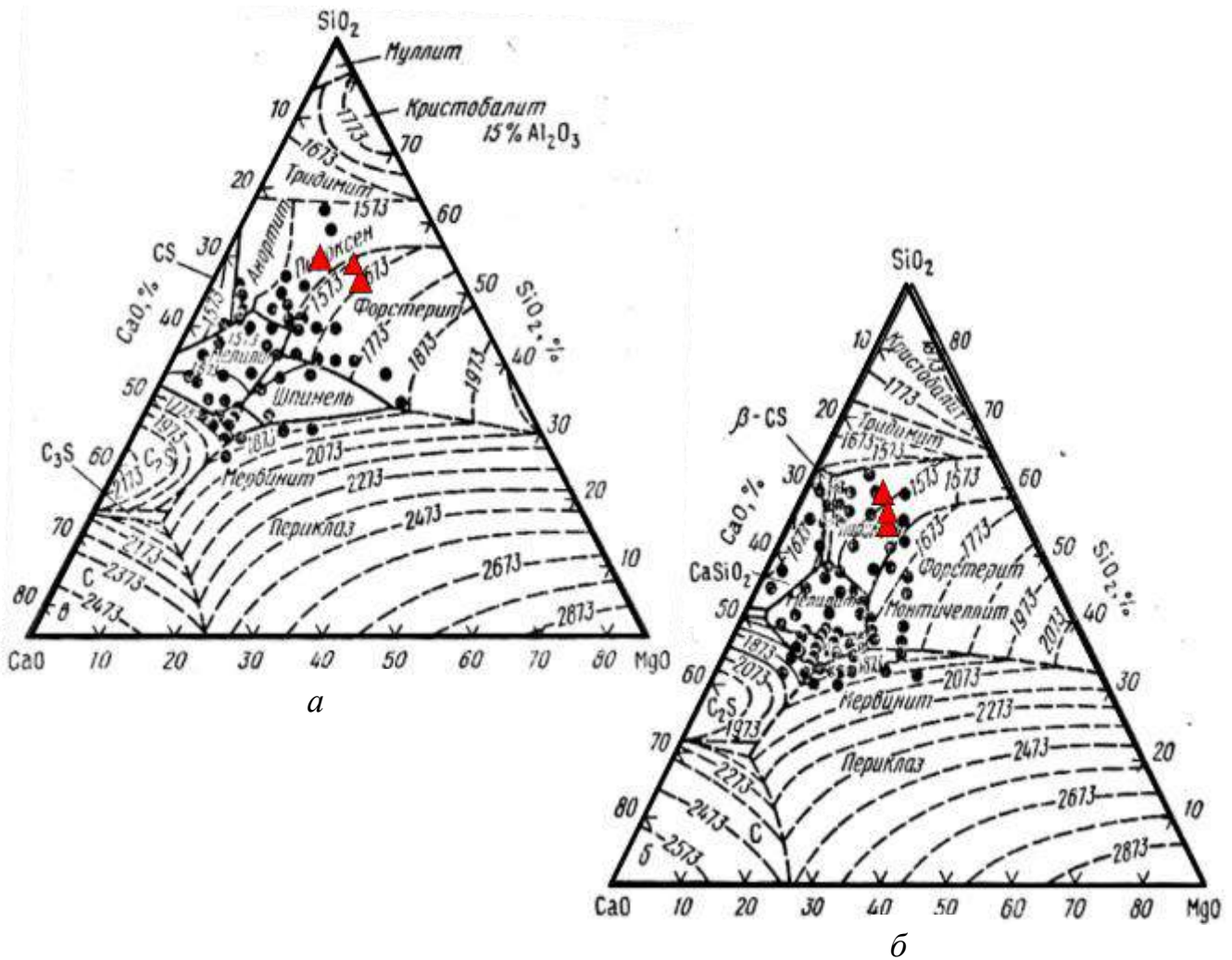


Рисунок 3.1 – Положение фигуративных точек составов габбродолерита (а) и отходов обогащения (б) на диаграмме $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ в сечениях для 10 и 15 % Al_2O_3

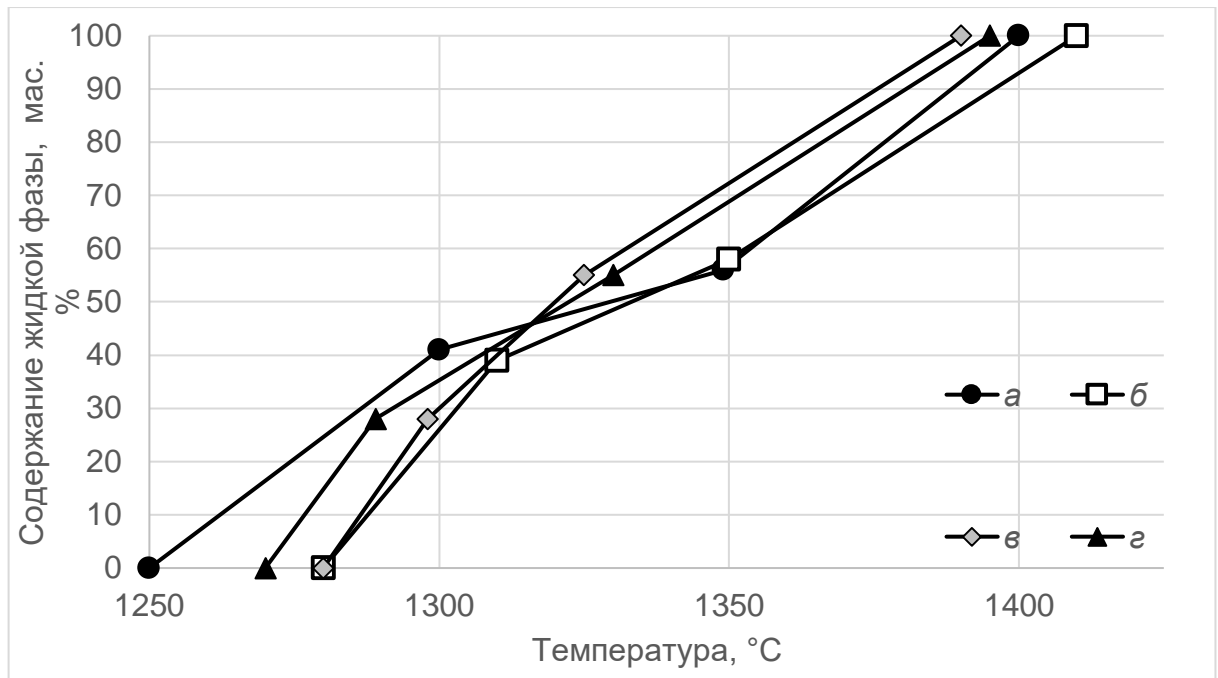


Рисунок 3.2 – Кривые плавкости: *а* – для расплава габбродолерита в поле пироксена; *б* – для расплава габбродолерита в поле форстерита; *в* – для расплава отходов обогащения в поле пироксена; *г* – для расплава отходов обогащения в поле форстерита

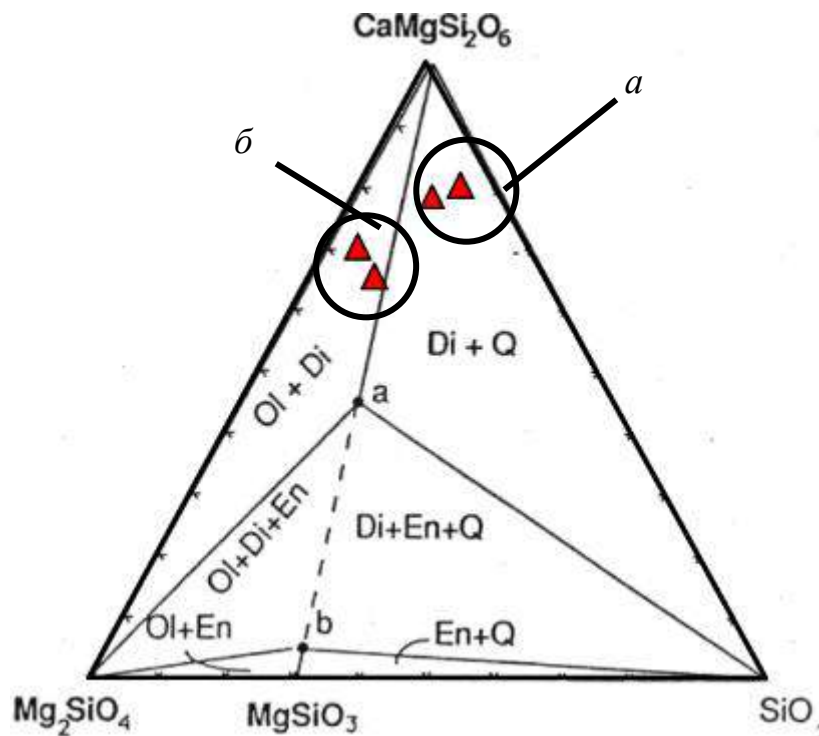
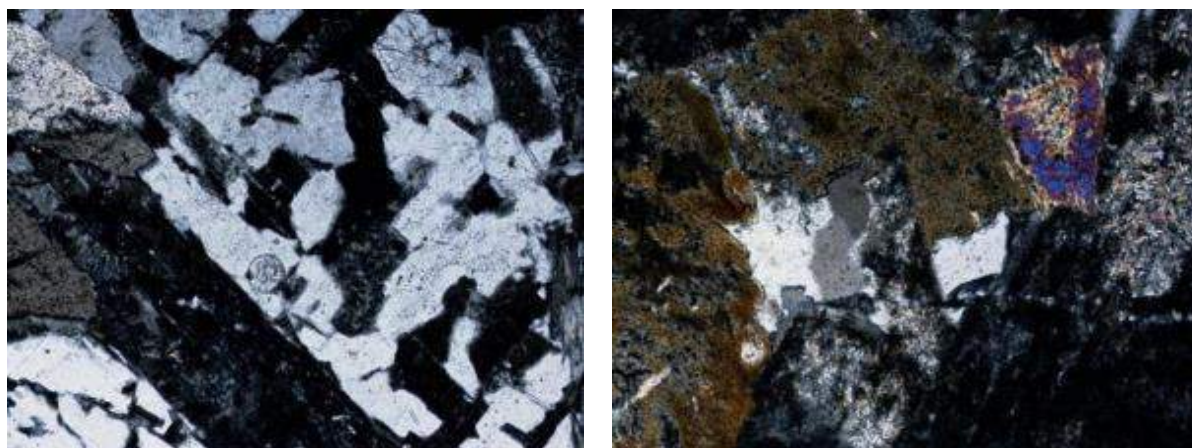


Рисунок 3.3 – Положение фигуративных точек составов габбродолерита (*а*) и отходов обогащения (*б*) на диаграмме «форстерит–диопсид (пироксен)– SiO_2 »



а

б

Рисунок 3.4 – Микроструктура габбродолерита Ломовского месторождения (оптическая микроскопия, проходящий свет): а – без анализатора; б – с анализатором, $\times 100$

Таблица 3.1 – Характеристика природного сырья по диаграммам состояния

Вид сырья	Минеральный состав, мас. %			Свойства расплава		
	диопсид	форстерит	SiO ₂	Вязкость при температуре 1500 °С, Па·с	Температура ликвидуса, °С	Поверхностное натяжение при температуре 1500 °С б, мН/м
Габбродолерит Ломовского месторождения	65–70	5–10	20–25	5–7	1400–1450	420–450
Отходы обогащения Качканарского ГОКа	78–80	5–15	5–10	6,5–10	1370–1420	410–440

По результатам ДТА при нагревании и плавлении габбродолерита были зафиксированы эндотермические эффекты при температурах 558, 605, 926, 980, 1112, 1186, 1225 °С и экзотермический эффект при температуре 830 °С (см. рис. 3.5), при охлаждении термических эффектов зафиксировано не было. Эффекты при температурах 558 и 605 °С сопровождались уменьшением массы образца на 0,55 %,

что указывает на выделение воды из сложных гидратированных минеральных образований и органических компонентов с образованием Fe_2O_3 и SO_3 , источниками которых, согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), являются «амфиболовый асбест» (гидросиликат магния $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$), кремния фосфат (SiP_2O_7), пирит (FeS_2) и сера (рис. 3.6, табл. 3.2). Эффекты, связанные с разложением органики и дегидратацией, подтверждены наличием газовой фазы, идентифицированной в процессе плавления (табл. 3.3).

Эффект при 605°C принадлежит разложению клинохлора $(\text{Mg},\text{Fe})_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, присутствие в сырье которого подтверждается РФА (табл. 3.2). Уменьшение массы на $0,68\%$ при 830°C указывает на первичную дегидратацию амфиболов, выявленных при изучении петрографического шлифа, которые, согласно исследованиям РФА, представлены авгитом $(\text{Fe}_{0,32}\text{Mg}_{0,88}\text{Ca}_{0,8}\text{Si}_2\text{O}_6)$ и паргаситом $\text{NaCa}_2(\text{Mg},\text{Fe})_4(\text{Mg},\text{Al},\text{Cr},\text{Ti})\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (рис. 3.6, см. табл. 3.2). Эффекты при 926 и 980°C , сопровождавшиеся уменьшением массы на $0,39\%$, указывают на окисление железистого соединения $\text{Ca}_{2,95}\text{Fe}_{14,85}\text{O}_{25}$.

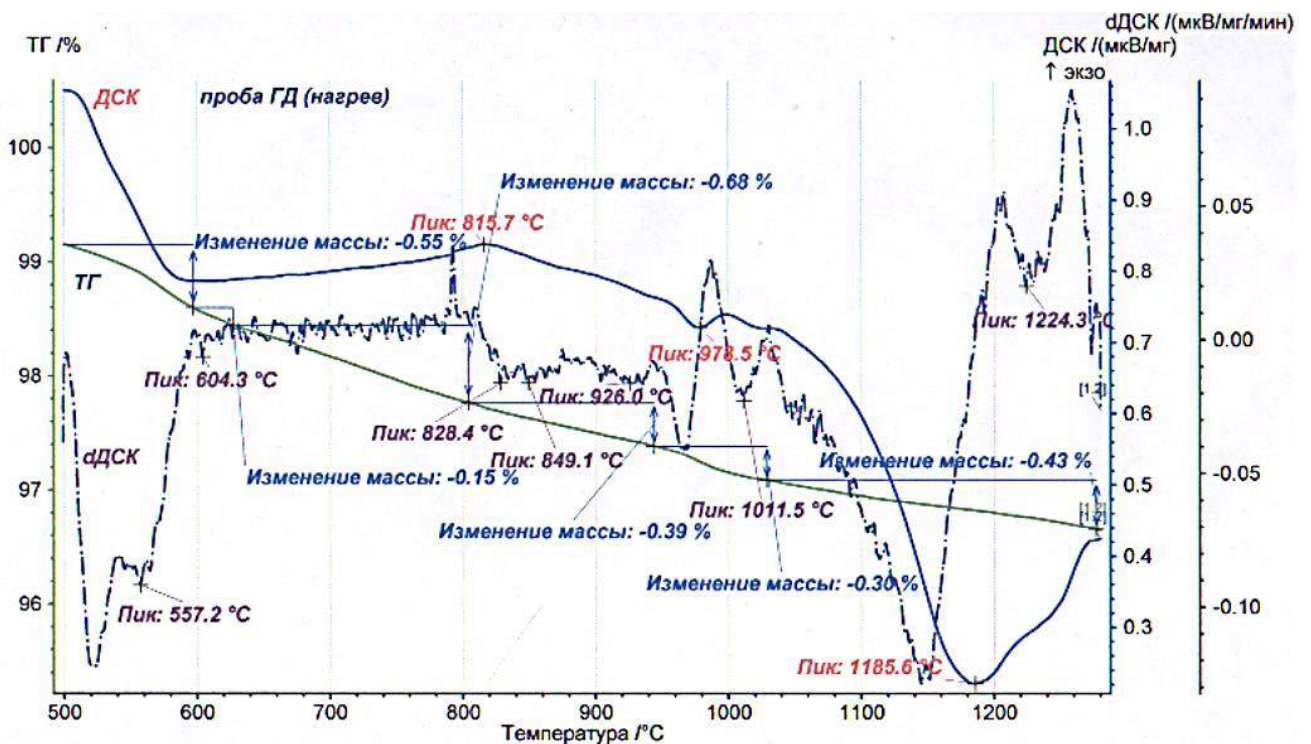
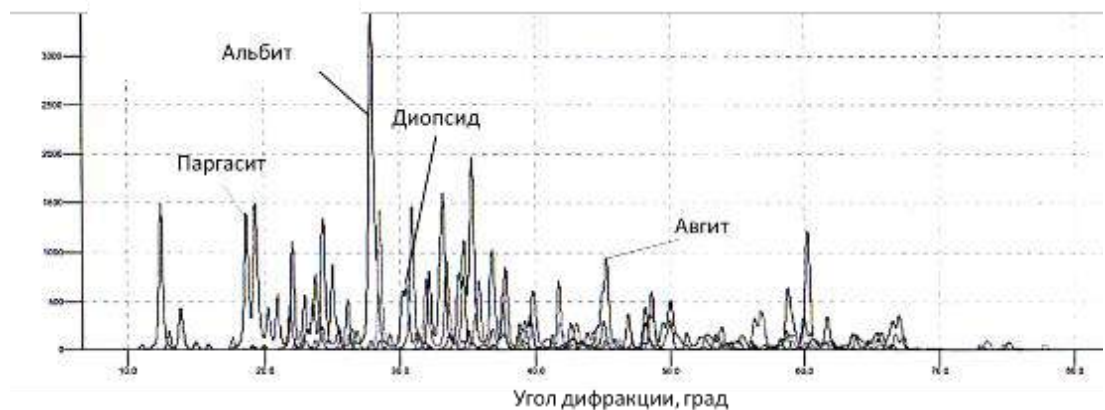


Рисунок 3.5 – Термограмма Ломовского габбродолерита

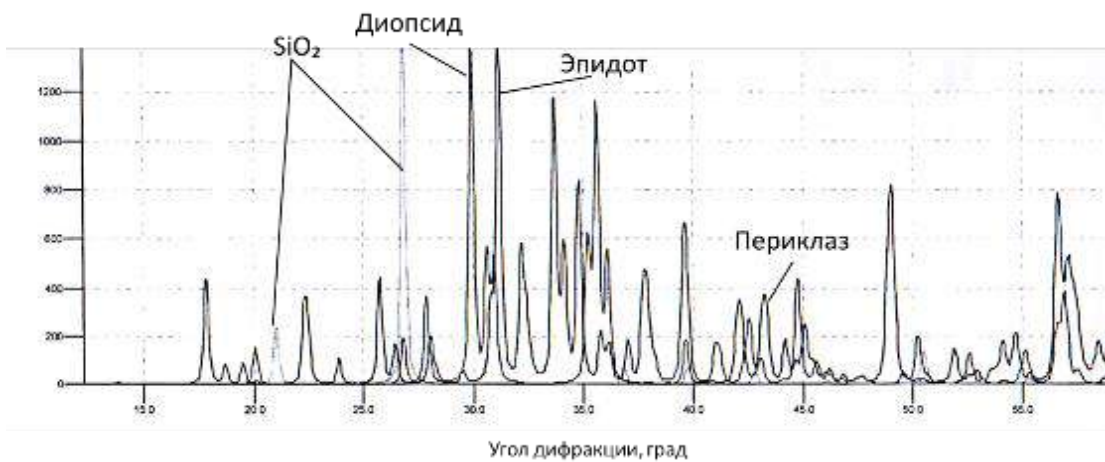
Таблица 3.2 – Характеристика габбродолерита Ломовского месторождения по экспериментальным данным

Данные ДТА		Формула соединений	Данные РФА		
Температура, °С	Изменение массы навески, %		Относительная интенсивность	Угол дифракции, град	Межплоскостное расстояние, 10 ⁻¹⁰ м
558–605	–0,55	Mg ₇ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ (гидросиликат магния)	40	39,403	2,2849
			119	44,685	2,0263
		SiP ₂ O ₇ (кремния фосфат)	91	24,273	3,6638
		FeS ₂ (пирит)	23	53,193	1,7205
		S (сера)	18	56,068	1,6389
		73	22,949	3,8721	
830	–0,68	Fe _{0,32} Mg _{0,88} Ca _{0,8} Si ₂ O ₆ (авгит)	92	12,521	7,0637
			30	45,290	2,0006
		NaCa ₂ (Mg,Fe) ₄ (Mg,Al,Cr,Ti)Si ₆ Al ₂ O ₂₂ (OH) ₂ (паргасит)	24	10,361	8,5307
			38	18,081	4,902
			33	20,881	4,2506
			46	33,374	2,6826
			14	69,852	1,3454
			16	73,963	1,2805
			19	74,785	1,2684
12	77,809	1,2265			
926–980	–0,39	Ca _{2,95} Fe _{14,85} O ₂₅	19	55,011	1,6679
1012	–0,30	Ca ₂ Al ₂ Fe ^{III} (SiO ₄) ₃ OH (эпидот)	47	30,331	2,9444
		Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ (пироп)	125	34,415	2,6038
			125	35,247	2,5442
		Na _{1,09} (Al _{1,09} Si _{2,91} O ₈) (альбит)	26	13,861	6,3838
			112	23,570	3,7715
			459	27,838	3,2022
240	28,158	3,1672			
1186	–0,43	CaMg(Si ₂ O ₆) (диопсид)	18	52,220	1,7502
			50	30,790	2,9016
		Mg ₂ Si ₂ O ₆ (энстатит)	162	28,417	3,1382
			40	31,725	2,8158
		Mg ₂ SiO ₄ (форстерит)	27	50,011	1,8223
			147	38,250	2,3511
		54	38,844	2,3165	
SiO ₂	162	22,059	4,0263		

Эффект при температуре 1012 °С сопровождается уменьшением массы на 0,30 %, соответствует разложению сложных по составу минеральных образований – эпидота ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$) и пироба ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), в результате которого, образуется плагиоклаз ($[\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (анортит)+ $\text{NaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ (альбит)]), волластонит (CaSiO_3) и SiO_2 , причем два последних являются рентгеноаморфными. Методом РФА обнаружен альбит $\text{Na}_{1,09}(\text{Al}_{1,09}\text{Si}_{2,91}\text{O}_8)$, входящий в состав плагиоклаза, и некоторые продукты разложения, которые могут являться следствием теплового прошлого породы (см. табл. 3.2, рис. 3.6) [41, 62, 61, 127, 179, 207, 308]. Зафиксированный эффект при 1186 °С с потерей массы 0,43 % указывает на разложение паргасита с образованием пироксена-диопсида ($\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$) и энстатита $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ и форстерита Mg_2SiO_4 . Методом ДТА начало плавления зафиксировано при температуре 1186 °С.



а



б

Рисунок 3.6 – Рентгенограммы природного сырья: а – габбродолерита Ломовского месторождения; б – отходов Качканарского ГОКа

Таблица 3.3 – Состав летучей составляющей габбродолеритов Ломовского месторождения при нагреве до 1300 °С

Статистический показатель	Компонент летучей составляющей, об. %		
	H ₂ O	CO ₂	P ₂ O ₅
Среднее значение	0,98	0,89	0,06
Среднеквадратичное отклонение	0,797	0,080	0,006
Средний коэффициент вариации	81,09	8,98	9,12
Минимальное значение	0,45	0,81	0,06
Максимальное значение	1,9	0,97	0,07

При исследовании отходов обогащения Качканарского ГОКа методом РФА установлено, что отличительной чертой является наличие микроклина и отсутствие авгита (рис. 3.6, табл. 3.4). Среди идентифицированных фаз присутствуют: клиноцоизит $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{Al}_{0,79}\text{Fe}_{0,21})(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$, эпидот $\text{Ca}_{1,925}\text{Al}_{2,265}\text{Fe}_{0,745}\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$, пренит $(\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}])$, а также гидросиликат магния $(\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2)$. Основные кристаллические фазы представлены диопсидом $(\text{Mg}_{0,929}\text{Fe}_{0,078})(\text{Ca}_{0,718}\text{Na}_{0,282}\text{Fe}_{0,021})(\text{Si}_2\text{O}_6)$, энстатитом $(\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6)$, форстеритом $(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)$, присутствует также оливин $([\text{Fe}_{0,76}\text{Mg}_{0,24}]_2\text{SiO}_4)$, SiO₂, периклаз (MgO) и микроклин (KAlSi₃O₈).

Наличие магниевых фаз и пироксена соответствует реакционным рядам Боуэна и не противоречит представлению о генезисе породы. Для габбродолеритов и отходов обогащения характерна такая последовательность плавления: *выделение воды и летучих соединений → разложение амфиболов на сложные силикатные соединения → окисление продуктов разложения → разложение сложных силикатов → образование массы расплава*. При переплаве сырья наиболее вероятно первичное выделение оливиновых фаз, которые, согласно реакционным сериям, установленным Боуэном, при взаимодействии с расплавом образуют пироксены. Химизм минералообразования в расплавах сырья подробно рассматривается в четвертой главе.

Экспериментальное исследование плавкости габбродолеритов и отходов обогащения Качканарского ГОКа показали, что температура начала плавления составляет 1180 и 1223 °С, температура перехода в вязко-подвижное состояние

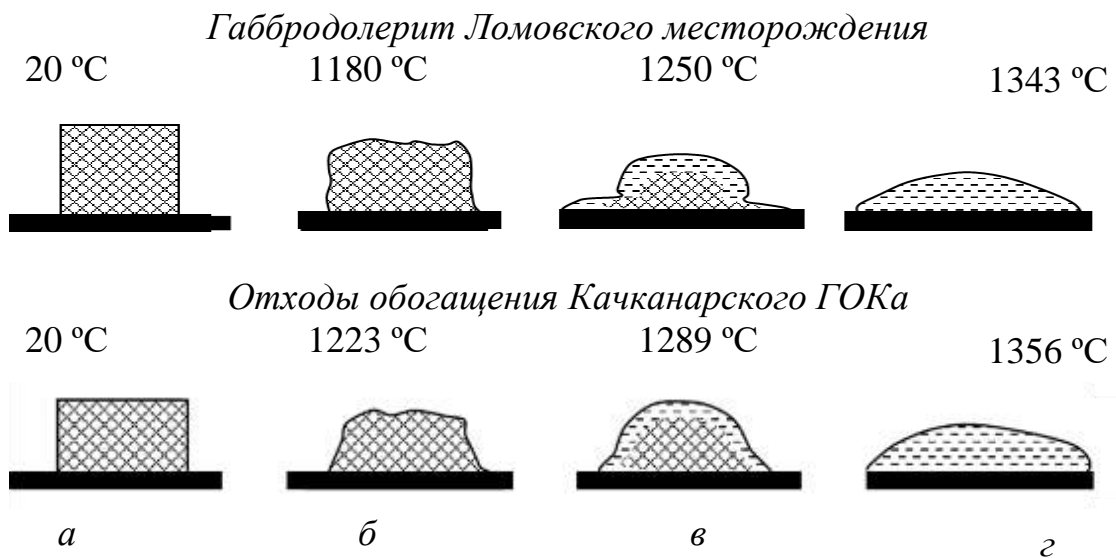
составляет 1250 и 1289 °С, температура растекания составляет 1343 и 1356 °С соответственно (рис. 3.7, табл. 3.5).

Таблица 3.4 – Характеристика отходов обогащения Качканарского ГОКа

Формула соединений	Данные по РФА		
	Относительная интенсивность	Угол дифракции, град	Межплоскостное расстояние, 10^{-10} м
$\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{Al}_{0,79}\text{Fe}_{0,21})(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$ (клиноцоизит)	25	17,834	4,9695
	39	22,342	3,9760
	50	25,277	3,5206
	29	26,302	3,3856
	44	32,178	2,7795
	43	33,654	2,6609
	28	34,123	2,6254
	39	34,716	2,5819
	18	41,939	2,1524
	23	48,851	1,8628
	60	51,584	1,7703
$\text{Ca}_{1,925}\text{Al}_{2,265}\text{Fe}_{0,745}\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ (эпидот)	140	31,085	2,8747
$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$ (пренит)	43	25,835	3,4457
$\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (гидросиликат магния)	55	39,598	2,2741
	22	41,066	2,1961
$[\text{Fe}_{0,76}\text{Mg}_{0,24}]_2\text{SiO}_4$ (оливин)	70	35,957	2,4955
$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (энстатит)	21	52,502	1,7415
	16	53,329	1,7165
Mg_2SiO_4 (форстерит)	36	36,828	2,4385
	69	37,757	2,3806
	22	50,332	1,8114
KAlSi_3O_8 (микроклин)	35	23,786	3,7377
SiO_2	30	21,053	4,2163
	395	26,846	3,3182
MgO (периклаз)	22	42,62	2,1196
	42	43,169	2,0926
	37	43,982	2,057
	14	44,526	2,0332
	77	46,211	1,9629
$(\text{Mg}_{0,929}\text{Fe}_{0,078})(\text{Ca}_{0,718}\text{Na}_{0,282}\text{Fe}_{0,021})(\text{Si}_2\text{O}_6)$ (диопсид)	27	24,496	3,6309
	199	28,058	3,1775
	11	30,01	2,9752
	31	35,129	2,5524
	22	59,848	1,5441

Таблица 3.5 – Термодинамическая характеристика природного сырья

Вид сырья	Температура, °С			Вязкость при температуре 1200–1500 °С, Па·с
	Начало плавления	Вязко-подвижное состояние	Растекание	
Габбродолерит Ломовского месторождения	1180	1250	1343	8,72–31,59
Отходы обогащения Качканарского ГОКа	1223	1289	1356	10,76–41,01

Рисунок 3.7 – Плавкость природного сырья: *a* – начало испытаний; *б* – начало плавления; *в* – переход в вязко-подвижное состояние; *z* – растекание

Величина вязкости расплавов габбродолерита и отходов обогащения была установлена аналитически по методу, предложенному в работах [277, 312]. Согласно методике для определения вязкости предварительно необходимо определить величину структурного параметра, для этого используется формула

$$K = \frac{2(O-2H)}{H} \cdot 100, \quad (3.1)$$

где K – структурный параметр; O – число грамм-ионов кислорода в расплаве, ед.; H – число грамм-ионов сеткообразователей в расплаве, ед.

Число грамм-ионов в расплаве вычисляется как произведение величины концентрации компонента, содержащего грамм-ионы, на величину, соответствующую числу грамм-ионов в сотой доле объема расплава. В свою

очередь, число грамм-ионов в сотой доле объема расплава вычисляется через обратную величину молекулярной массы (M) с учетом стехиометрических коэффициентов.

Например, для SiO_2 число грамм-ионов сеткообразователей в одном проценте расплава

$$\text{Si}^{4+} = \frac{10^3}{M_{\text{SiO}_2}} = 16,65, \quad (3.2)$$

число грамм-ионов кислорода в одном проценте расплава

$$\text{O}_{\text{SiO}_2} = \frac{2 \cdot 10^3}{M_{\text{SiO}_2}} = 33,3. \quad (3.3)$$

Число грамм-ионов сеткообразователей вычисляется только для SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и P_2O_5 . Расчет вязкости расплавов производится по следующим формулам

$$E = (51 - 0,154 \cdot K) \cdot 10^3, \quad (3.4)$$

$$\alpha = \frac{\text{Fe}^{3+}}{(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})}, \quad (3.5)$$

$$\ln \eta = \frac{E}{4,576T} - 3,5 + \alpha \Delta P, \quad (3.6)$$

где E – энергия активации вязкого течения, ккал/моль; T – температура, °С; P – общее давление, МПа; α – степень окисленности железа; $\ln \eta$ – десятичный логарифм вязкости [277].

По результатам расчетов получены кривые, описывающие величины вязкости расплавов при температуре 1300–1450°С (рис. 3.8).

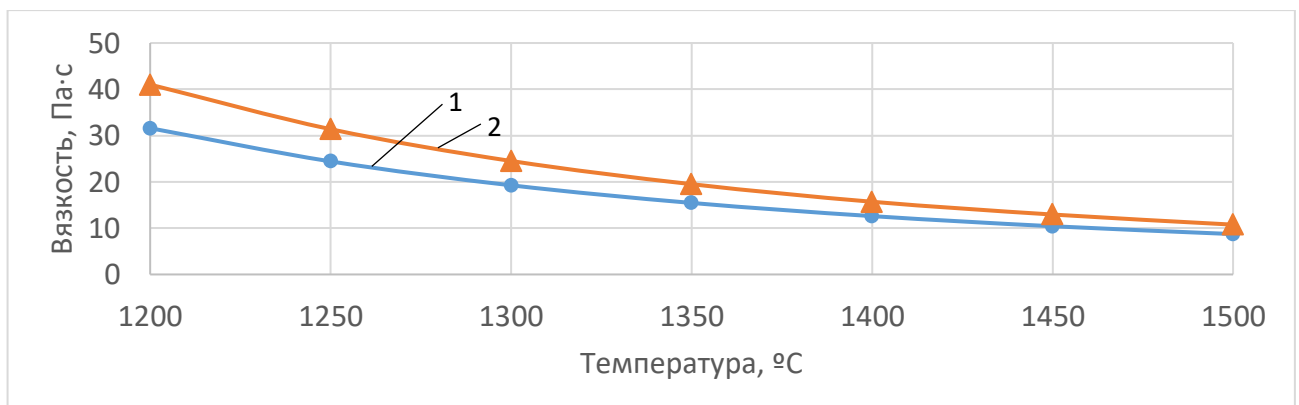


Рисунок 3.8 – Вязкость расплавов природного сырья: 1 – габбродолерит Ломовского месторождения, 2 – отходы обогащения Качканарского ГОКа

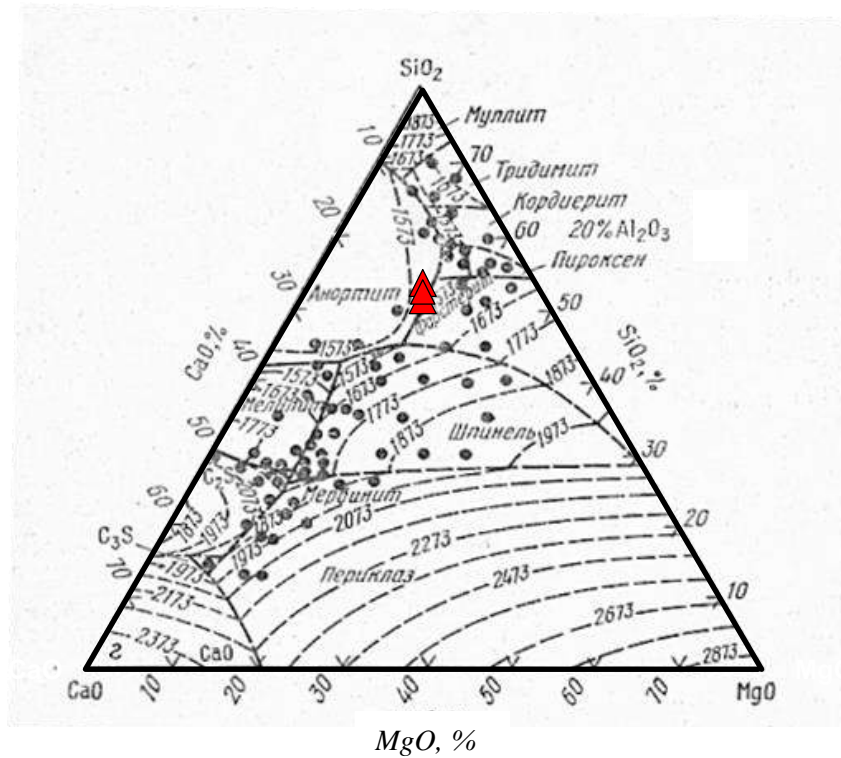
Исследование природного сырья показывает, что его отобранные разновидности являются перспективными для получения литых изделий, поскольку их состав обеспечивает формирование пироксеновых и шпинельных фаз при неравновесных условиях, а технологические характеристики их расплавов позволяют заполнять литейные формы.

3.2. Исследование химических превращений при плавлении техногенного сырья

Из выделенных ранее разновидностей техногенного сырья (см. приложение 5) для подробного мониторинга были выбраны отходы ОАО «ПЗГО» (см. приложение 6) и доменные шлаки ОАО «ЧМЗ» (см. приложение 7). Выбор этих разновидностей сырья обоснован так же, как и выбор природного, а именно тем, что они отвечают требованиям пригодности для камнелитых материалов и их химический состав является постоянным. Общим преимуществом техногенного сырья перед природным является то, что оно уже подвергнуто переплаву и дроблению, поэтому его коэффициент вариации в целом ниже, чем у природного.

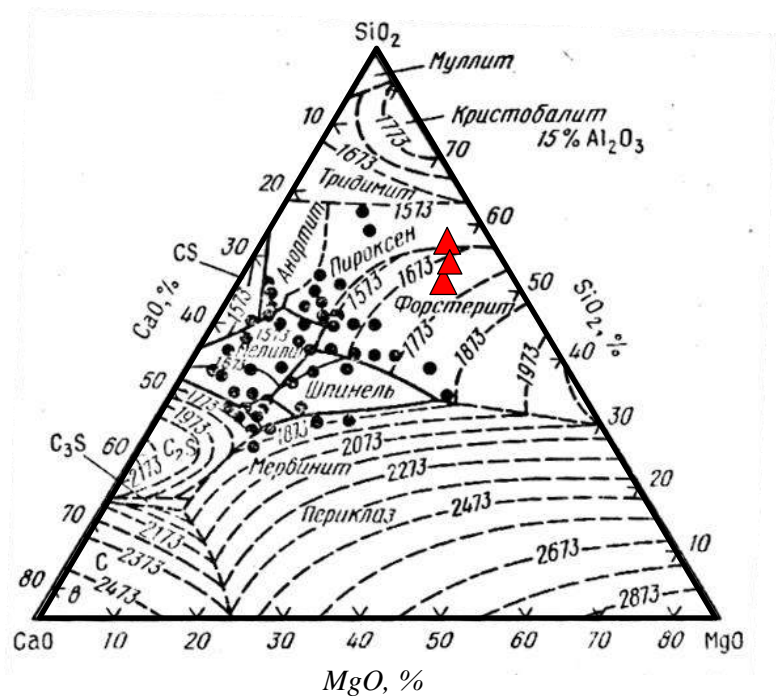
Составы указанных разновидностей сырья стабильны по содержанию SiO_2 и CaO , при этом они отличаются друг от друга содержанием Al_2O_3 и MgO . Положение на диаграмме $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: для отходов ОАО «ПЗГО» находится в разрезе с содержанием Al_2O_3 12%, а для доменных шлаков ОАО «ЧМЗ» с содержанием Al_2O_3 15 % (рис. 3.9). Фигуративные точки находятся в полях кристаллизации пироксена, форстерита и анортита. Присутствует вариативность минерального состава, которая обусловлена наличием и различным содержанием Cr_2O_3 , V_2O_5 , что указывает на вероятное смещение в область кристаллизации шпинелей.

Наличие в составе техногенного сырья Na_2O , K_2O снижает температуру плавления и обеспечивает формирование плагиоклаза и смещение в область анортита. Наличие в составе FeO , Fe_2O_3 и S , способствует снижению вязкости и поверхностного натяжения расплава, увеличивая активность его компонентов [158, 231, 311, 332].



MgO, %

а



MgO, %

б

Рисунок 3.9 – Положение фигуративных точек на диаграмме CaO–MgO–SiO₂–Al₂O₃ в сечениях для 20 и 15 % Al₂O₃ составов: а – отходов ОАО «ПЗГО»; б – доменных шлаков ОАО «ЧМЗ»

При анализе положения фигуративных точек техногенного сырья на диаграмме $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ построены кривые плавкости (рис. 3.10). По установленному аналитически минеральному составу было определено положение фигуративных точек на диаграмме «форстерит – диопсид (пироксен) – SiO_2 » (рис. 3.11, табл. 3.6).

Положение фигуративных точек на диаграммах состояния $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ в разрезе содержания Al_2O_3 15 и 20 %, в условиях 2%-ного, содержания S отражает величину вязкости, температуру ликвидуса и величину поверхностного натяжения [9, 89, 115, 141, 153, 154, 165, 212, 226, 250, 314, 345]. Аналитические данные о свойствах расплавов представлены в табл. 3.6.

Петрографическим анализом изображений прозрачных микрошлифов отходов ОАО «ПЗГО» (рис. 3.12) и доменных шлаков ОАО «ЧМЗ» (рис. 3.13) с применением компьютерного анализа установлено, что их минеральные фазы представлены либо фазами, характерными для кристаллизации безводных расплавов, либо фазами закалки. Для всех изученных образцов основной фазой является авгит, относящийся к амфиболам, с характерным углом погасания $30\text{--}32^\circ$ также присутствуют магнетит, пирит, сфен и стеклофаза. Для изученных разновидностей характерно то, что часть массы образцов имеет мелкозернистую, а часть крупнозернистую структуру.

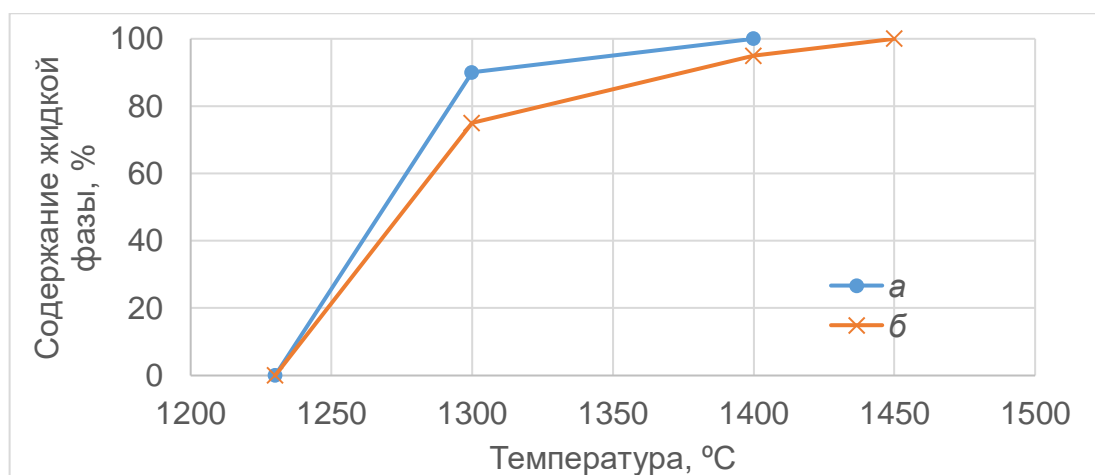


Рисунок 3.10 – Кривые плавкости: *а* – для расплава отходов «ПЗГО»; *б* – для расплава доменного шлака ОАО «ЧМЗ»

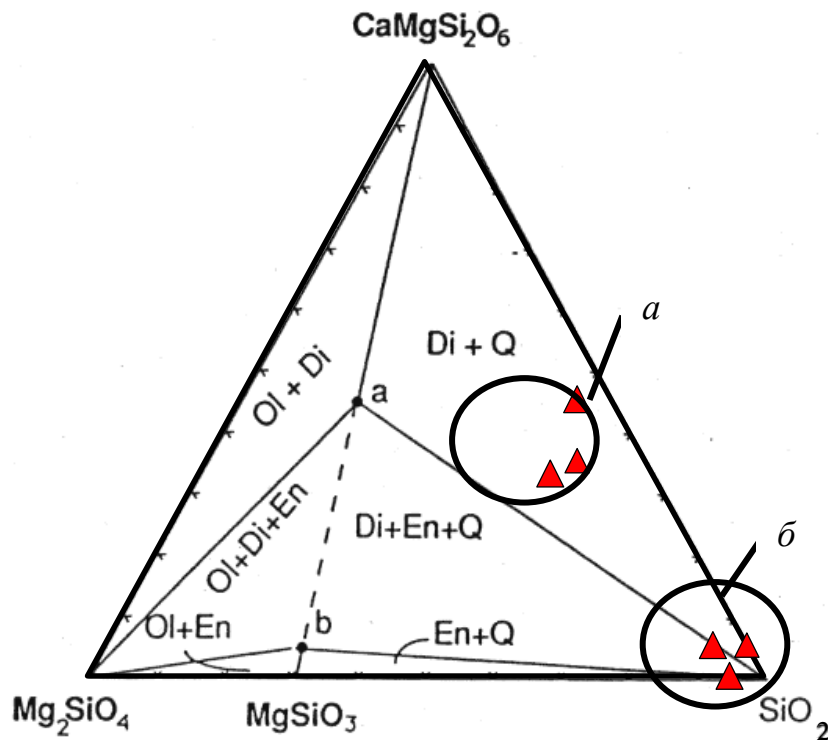


Рисунок 3.11 – Положение фигуративных точек составов на диаграмме «форстерит–диопсид (пироксен)– SiO_2 »: *a* – отходов «ПЗГО»; *б* – доменного шлака ОАО «ЧМЗ»

Таблица 3.6 – Характеристика техногенного сырья по диаграммам состояния

Вид сырья	Минеральный состав, мас. %			Свойства расплава		
	диопсид	форстерит	SiO_2	Вязкость при температуре 1500 °С, Па·с	Температура ликвидуса, °С	Поверхностное натяжение при температуре 1500 °С σ , мН/м
Отходы ОАО «ПЗГО»	50–55	33–45	5–15	30–35	1480	430
Доменный шлак ОАО «ЧМЗ»	5–10	90–95	0–5	35–40	1480	410

Для отходов ОАО «ПЗГО» размер зерен варьируется в диапазоне 0,01 до 3,6 мм и более, а для доменных шлаков ОАО «ЧМЗ» от 0,01 до 5 мм, хотя зерна максимального размера скорее являются одиночными включениями, чем

равномерно распределёнными элементами структуры. Неравновесные условия образования техногенного сырья выражены в минеральном строении несколькими проявлениями: образование каемок на границах фаз (см. рис. 3.13 б, в), слабый плеохроизм амфиболов (см. рис. 3.12, г и 3.13, а, б), радиальные сростки и выраженные дендритные кристаллы (см. рис. 3.12, в и рис. 3.13), копьевидная форма зерен, приплюснутая к центру (см. рис. 3.12, а, б). Присутствуют включения реликтового оливина и пироксена, что указывает на неполноту протекания реакций минералообразования при закалке расплава в процессе образования техногенного сырья.

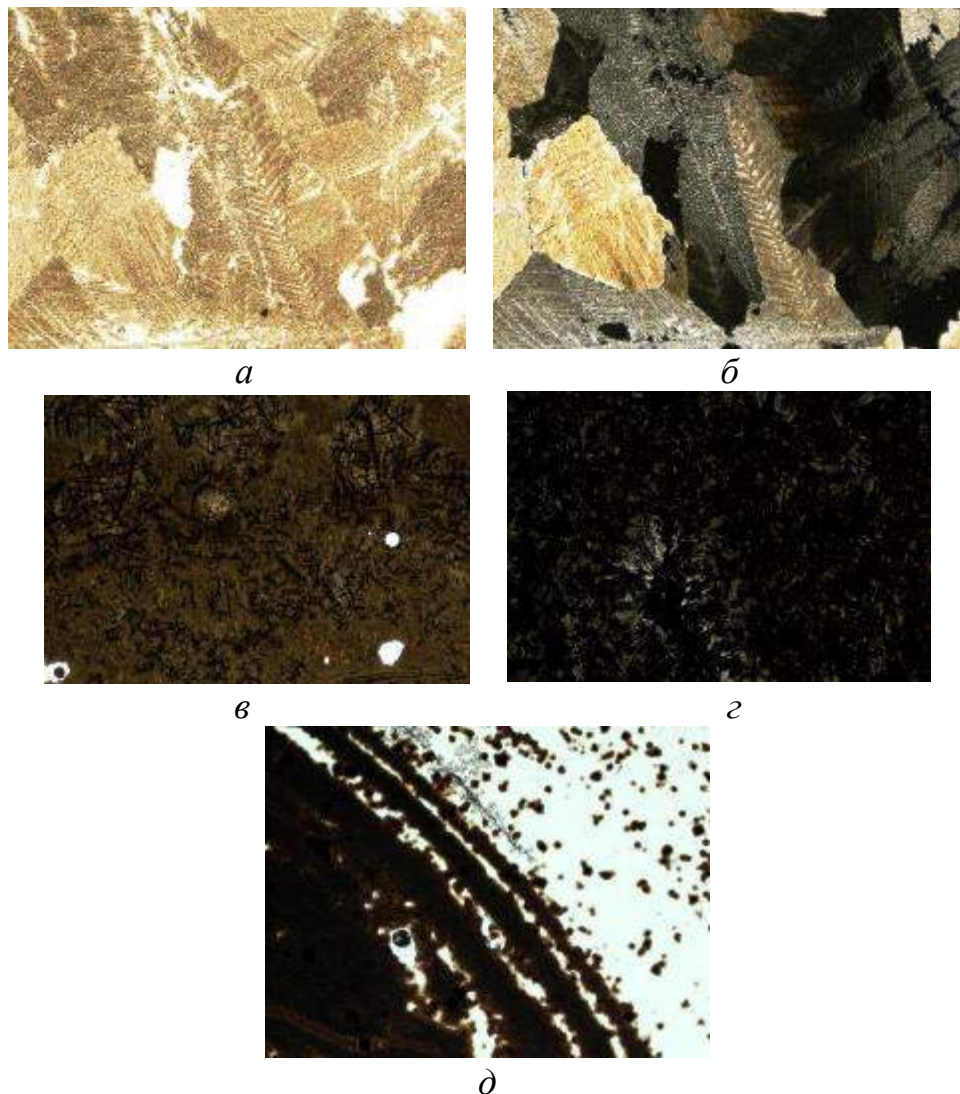


Рисунок 3.12 – Микроструктура пироксеновых петруггических отходов ОАО «ПЗГО» (оптическая микроскопия, проходящий свет): а, в, д – без анализатора; б, г – с анализатором ($\times 100$)

Окрас основных минеральных фаз отходов ОАО «ПЗГО» меняется от светло-коричневого до бурого, что указывает на наличие оксидов железа в их составе. Текстура образцов однородная и локально пористая. Для остеклованных образцов структуры в шлифе наблюдается аморфное вещество с полосчатой текстурой, что вероятно объясняется присутствием компонентов амфибола в стеклофазе.

В структуре образцов отходов ОАО «ПЗГО» фиксирован момент ликвационного расслоения (см. рис. 3.12, д), в этом случае в шлифе чередуются полосы разной размерности и степени окрашенности, в центральной части полос с кристаллическим строением характерна мелкозернистая структура, по периферии – среднезернистая. В кристаллической части присутствуют кристаллы магнетита. Средний размер пор 0,4 мм. Дифференциация выражается в чередовании стекловатой массы со скоплениями зерен, образованных радиальными сростками, принявшими форму сферолитов. В сферолитах кристаллы расположены в соответствии с радиальной симметрией и имеют метельчатую форму.

При изучении минерального состава и строения образцов доменного шлака ОАО «ЧМЗ» установлено, что они представлены двумя разновидностями: кристаллизованными и остеклованными (см. рис. 3.12). Причем и в кристаллических, и в стеклофазных шлаках среди минеральных фаз присутствуют включения металлического сплава. В стеклофазных образцах при наблюдении шлифа в отраженном свете, обнаружено наличие металлического блеска (рис. 3.13, д). Форма самих металлических включений сферическая, что объясняется формированием восстановленного железа в шлаке под действием термических процессов.

В кристаллических образцах включения имеют вид обломочных образований с четкими углами. По основным признакам металлическая составляющая шлифов близка к пириту. Исследование концентрации железа методами аналитической химии показало, что количество железа в кристаллическом образце составило 23,64 %, а в стеклофазном – 9,98 %.

В рамках исследования доменных шлаков ОАО «ЧМЗ» наиболее подробно исследовали морфологию и распределение по фракциям частиц металлической основы Fe в отвалах шлаков доменного производства. Установлено, что железо в отвалах присутствует в виде вкраплений размером от 5 до 35 мкм, основная часть, то есть 47 % представлена вкраплениями 10–15 мкм. Представленные рентгенограммы РФА были приготовлены без металлической составляющей.

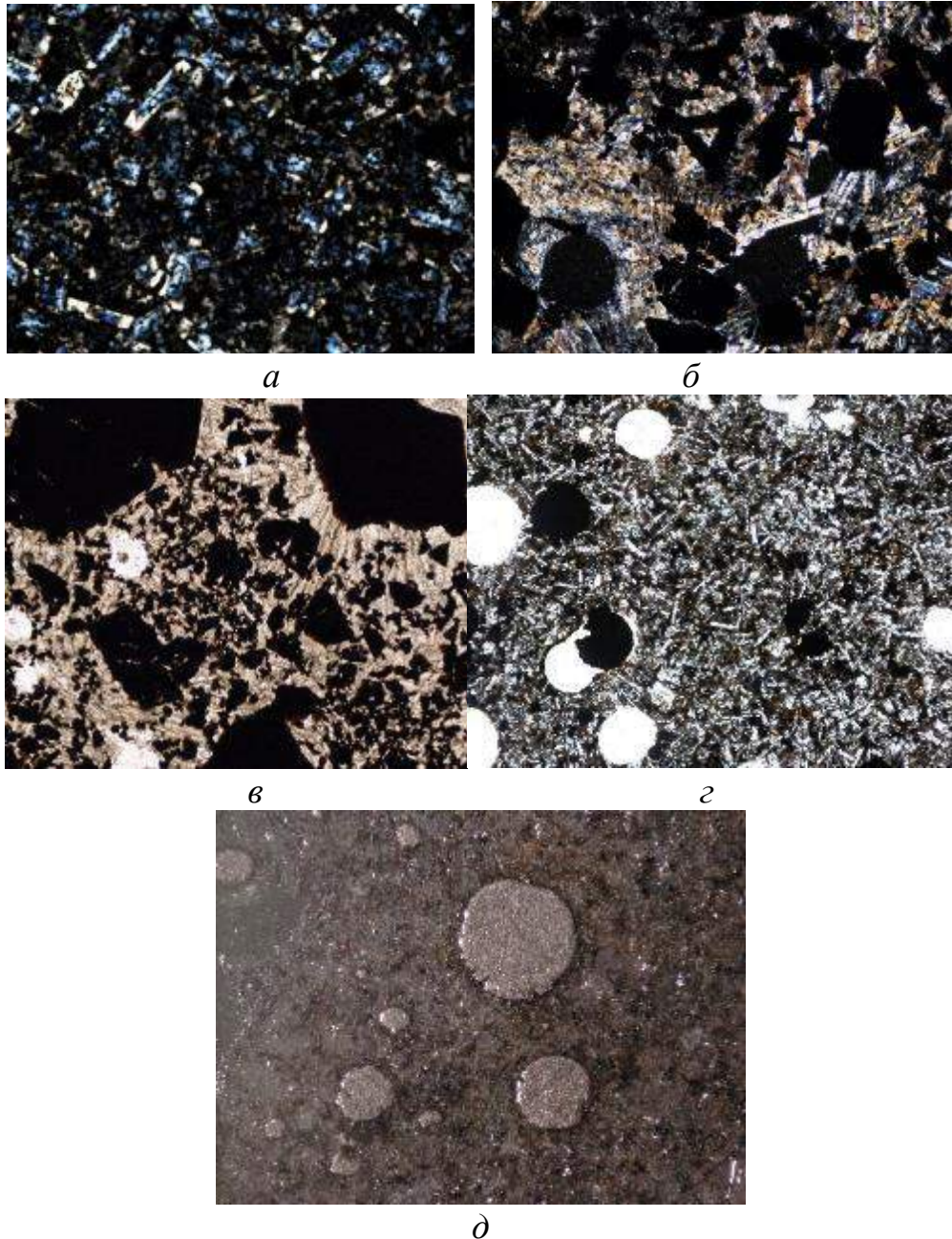
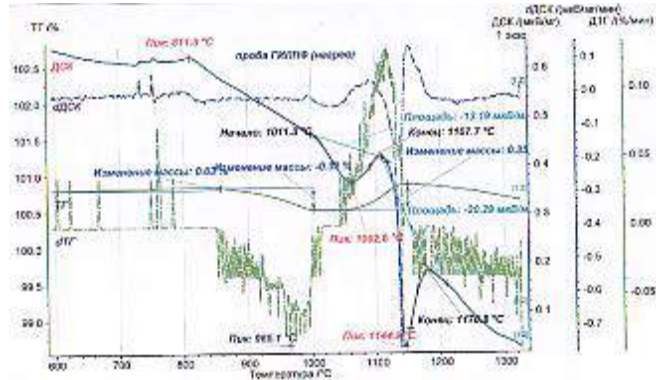


Рисунок 3.13 – Микроструктура доменного шлака ОАО «ЧМЗ»: *a* – $\times 50$ (с анализатором); *b* – $\times 100$ (с анализатором); *v* – $\times 100$ (без анализатора); *z* – остеклованный, $\times 50$ (без анализатора); *d* – $\times 50$, отражённый свет

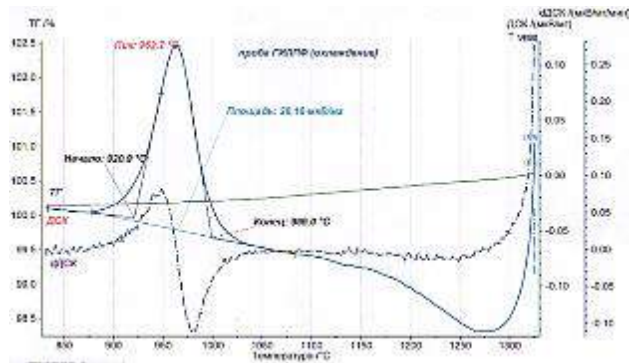
Методом ДТА установлено, что техногенное сырье содержит достаточно большое количество компонентов, содержащих углерод и фосфор (табл. 3.7). Компоненты, содержащие углерод и, как показывает РФА, (табл. 3.8) серу, в большем количестве содержатся в доменном шлаке, о чем свидетельствуют ранние термические эффекты при температуре 356, 430 и 780 °С (табл. 3.8), сопровождающиеся уменьшением массы на 0,8 %. Скачок на диаграмме при температуре 780 °С, указывает на окисление пирита (FeS_2) с образованием гематита (Fe_2O_3), так как сопровождается увеличением массы пробы на 0,4 %.

Выделение летучих соединений, при нагреве отходов ОАО «ПЗГО» зафиксировано при 600 °С. Высокотемпературный эффект при нагревании отходов ОАО «ПЗГО» зафиксирован при 811 °С (рис. 3.14), этому эффекту соответствует потеря массы 0,03 %, что указывает на окисление железа в оливине ($(\text{Mg,Fe,Mn})_2\text{SiO}_4$), и распад легкоплавких фаз ($\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, $\text{Na}_{0,499}\text{Ca}_{0,491}\text{K}_{0,031}\text{Al}_{1,488}\text{Si}_{2,506}\text{O}_8$), наличие которого подтверждает РФА (см. табл. 3.8).

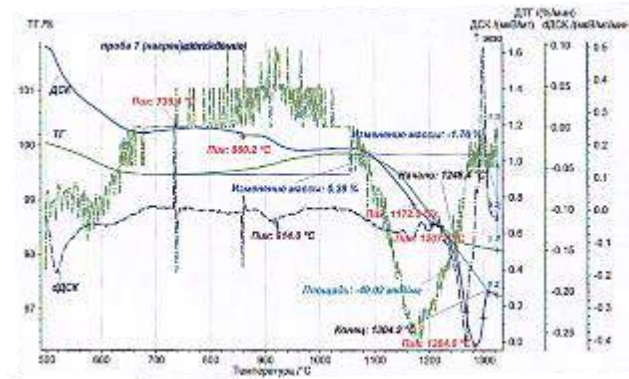
Эндотермические эффекты зафиксированы при температуре 1063 (потеря массы 0,32 %) и 1145 °С (изменение массы 0,35 %), они указывают на разложение авгита ($\text{Ca}_{0,76}\text{Na}_{0,19}\text{Mg}_{0,71}\text{Fe}_{0,34}\text{Ti}_{0,04}\text{Al}_{0,37}\text{Si}_{1,73}\text{O}_6$) и других амфиболов с образованием диопсида ($\text{Ca}_{0,8}\text{K}_{0,073}\text{Na}_{0,023}\text{Mg}_{0,95}\text{Fe}_{0,06}\text{Cr}_{0,07}\text{Al}_{0,02}\text{Si}_2\text{O}_7$), плагиоклаза и шпинелей ($[\text{Mg}_{2,63}\text{Fe}_{0,27}\text{Ca}_{0,09}\text{Mn}_{0,01}][\text{Al}_{1,34}\text{Cr}_{0,57}\text{Fe}_{0,09}]\text{Si}_3\text{O}_{12}$). Наличие амфиболов, а также шпинелидов, SiO_2 и тугоплавких фаз (Cr_2SiO_4), которые не обеспечили термических эффектов, подтверждено РФА. Перегиб кривой ДТА при 1170 °С указывает на начало плавления новообразованных фаз, реликты которых фиксированы РФА. Конец плавления при 1320 °С, интервал плавления составил 150 °С. При охлаждении фиксируется два экзотермических процесса – при температурах 1026 и 964 °С. Первый, вероятно, обусловлен образованием кристаллических составляющих, а второй – застыванием аморфной составляющей, температура начала кристаллизации 1090 °С, температура конца кристаллизации 964 °С, интервал кристаллизации составил 126 °С.



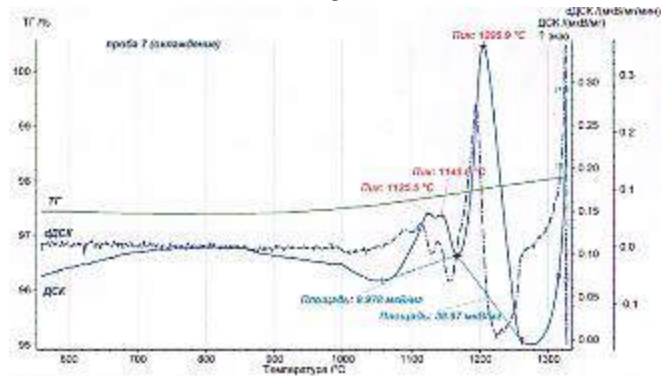
a



б

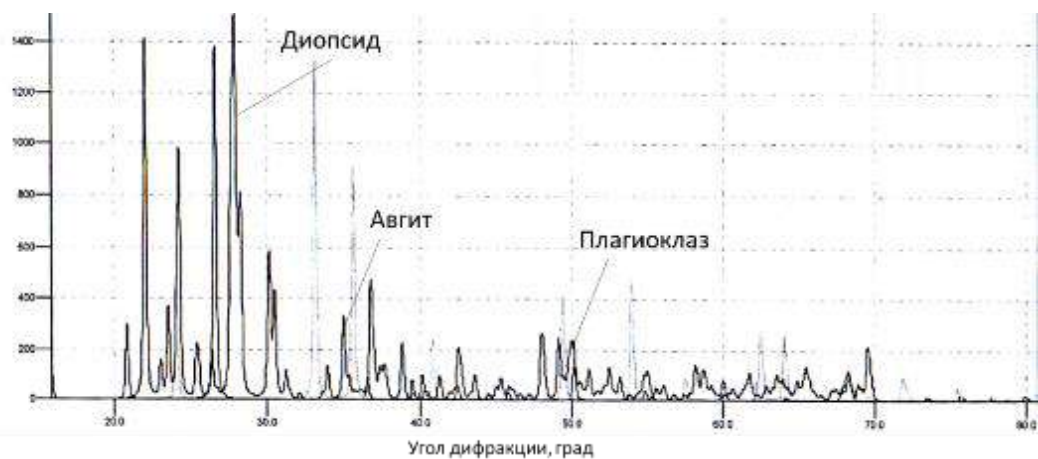


в

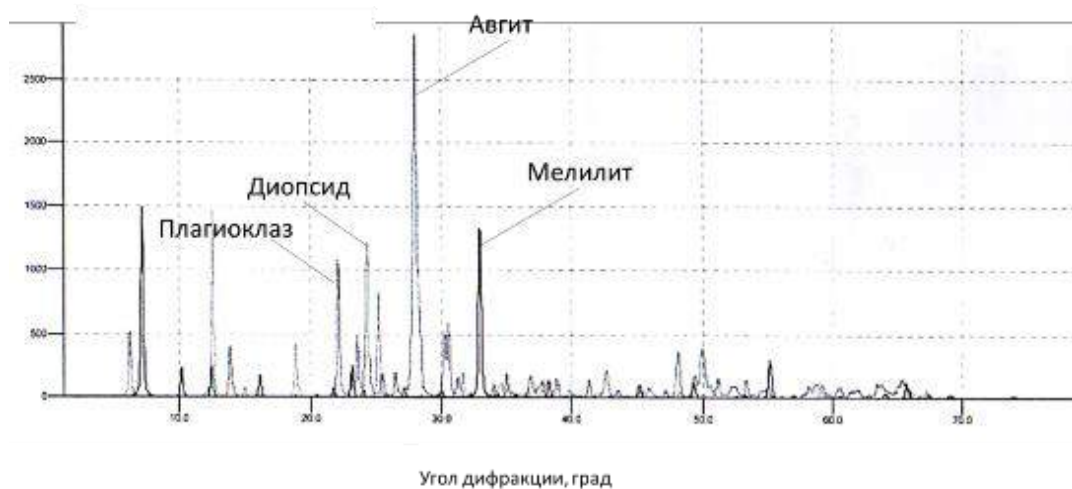


z

Рисунок 3.14 – Кривая ДТА: *a* – отходов ОАО «ПЗГО» (нагрев); *б* – отходов ОАО «ПЗГО» (охлаждение); *в* – доменного шлака ОАО «ЧМЗ» (нагрев); *z* – доменного шлака ОАО «ЧМЗ» (охлаждение)



а



б

Рисунок 3.15 – Рентгенограммы техногенного сырья: а – отходов ОАО «ПЗГО»;
б – доменного шлака ОАО «ЧМЗ»

Таблица 3.7 – Состав летучей составляющей техногенного сырья при нагреве до 1300 °С

Статистический показатель	Компонент летучей составляющей, об. %	
	CO ₂	P ₂ O ₅
Отходы ОАО «ПЗГО»		
Среднее значение	0,92	0,04
Среднеквадратичное отклонение	0,15	0,02
Средний коэффициент вариации	16,12	62,83
Минимальное значение	0,70	0,00
Максимальное значение	1,10	0,06
Доменный шлак ОАО «ЧМЗ»		
Среднее значение	0,51	0,83
Среднеквадратичное отклонение	0,25	0,18
Средний коэффициент вариации	48,59%	21,55%
Минимальное значение	0,09	0,65
Максимальное значение	0,70	1,10

Таблица 3.8 – Характеристика техногенного сырья по экспериментальным данным

Данные по ДТА		Формула соединений	Данные по РФА		
Температура, °С	Изменение массы навески, %		Относительная интенсивность	Угол дифракции, град	Межплоскостное расстояние, 10 ⁻¹⁰ м
1	2	3	4	5	6
Отходы ОАО «ПЗГО»					
811	-0,03	(Mg,Fe,Mn) ₂ SiO ₄ (оливин)	10	31,866	2,8060
			12	37,445	2,3998
			13	54,865	1,6720
			12	68,044	1,3767
			9	69,583	1,3500
1063	-0,32	Ca _{0,76} Na _{0,19} Mg _{0,71} Fe _{0,34} Ti _{0,04} Al _{0,37} Si _{1,73} O ₆ (авгит)	20	34,463	2,6003
			16	39,471	2,2811
			15	42,454	2,1275
			6	52,229	1,7500
			11	53,221	1,7197
1145	-0,35	Ca _{0,8} K _{0,073} Na _{0,023} Mg _{0,95} Fe _{0,06} Cr _{0,07} Al _{0,02} Si ₂ O ₇ (диопсид)	127	26,650	3,3422
			103	27,924	3,1925
			19	30,103	2,9662
			15	30,519	2,9267
			15	35,402	2,5334
			24	35,425	2,5318
			16	36,673	2,4484
			15	45,709	1,9833
			17	49,487	1,8403
			22	54,013	1,6963
			11	62,495	1,4849
			15	63,890	1,4558
-	-	[Mg _{2,63} Fe _{0,27} Ca _{0,09} Mn _{0,01}][Al _{1,34} Cr _{0,57} Fe _{0,09}]Si ₃ O ₁₂ (шпинель)	16	31,192	2,8651
			10	31,866	2,8060
-	-	Cr ₂ SiO ₄ (силикат хрома)	9	19,586	4,5287
-	-	K[AlSi ₃ O ₈] (ортоклаз)	19	20,808	4,2653
-	-	Na _{0,499} Ca _{0,491} K _{0,031} Al _{1,488} Si _{2,506} O ₈ (плагиоклаз)	24	22,011	4,0349
			13	23,498	3,7829
			48	24,227	3,6706
			9	25,447	3,4973
			25	50,12	1,8186
-	-	SiO ₂	8	51,154	1,7842
			12	47,996	1,8939
			6	71,982	1,3107
			6	79,971	1,1987
			6	92,953	1,1630
			4	85,069	1,1394

Продолжение табл. 3.8

1	2	3	4	5	6
Доменный шлак ОАО «ЧМЗ»					
–	–	$\text{Na}_{0,499}\text{Ca}_{0,491}\text{K}_{0,031}\text{Al}_{1,488}\text{Si}_{2,506}\text{O}_8$ (плагиоклаз)	22	7,170	12,3193
			23	12,444	7,1073
			47	22,048	4,0282
–	–	SiO_2	5	77,996	1,2240
845	–0,5	V_2O_3	24	24,356	3,6515
			12	58,959	1,5653
			CaV_3O_7	35	25,205
1186	–0,38	$[\text{Ca}_{1,53}\text{Na}_{0,47}][\text{Mg}_{0,52}\text{Fe}^{3+}_{0,49}]\text{Si}_2\text{O}_7$ (мелилит)	24	32,884	2,7214
			32	35,126	2,5527
			16	37,482	2,3975
			19	48,076	1,8910
			17	50,020	1,8220
			12	50,630	1,8014
			11	51,132	1,7849
			27	64,348	1,4466
			7	72,510	1,3025
1200– 1230	–1,76	$\text{Ca}_{0,76}\text{Na}_{0,19}\text{Mg}_{0,71}\text{Fe}_{0,34}\text{Ti}_{0,04}\text{Al}_{0,37}\text{Si}_{1,73}\text{O}_6$ (авгит)	7	13,872	6,3786
			76	27,942	3,1905
			55	34,526	2,5957
			18	38,293	2,3485
			8	53,292	1,7175
			9	55,139	1,6593
		$[\text{Ca}_{0,75}\text{K}_{0,23}\text{Mg}_{0,02}][\text{Mg}_{0,73}\text{Al}_{0,27}][\text{Si}_{1,97}\text{Al}_{0,03}]\text{O}_6$ (диопсид)	9	18,901	4,6911
			26	26,518	3,3584
			34	28,461	3,1334
			17	30,294	2,9479
			12	31,664	2,8234
			11	36,675	2,4483
			14	39,547	2,2769
			25	41,608	2,1687
			11	42,702	2,1157
			15	44,970	2,0141
			12	49,281	1,8475
			9	52,256	1,7491
			9	55,956	1,6416
			8	61,087	1,5157
7	65,678	1,4204			
9	67,071	1,3943			

Для доменного шлака ОАО «ЧМЗ» характерно наличие плагиоклаза ($\text{Na}_{0,499}\text{Ca}_{0,491}\text{K}_{0,031}\text{Al}_{1,488}\text{Si}_{2,506}\text{O}_8$). Высокотемпературный эффект присутствует при $845\text{ }^\circ\text{C}$ (см. рис. 3.14), этот эффект указывает на наличие в материале соединений V_2O_3 , CaV_3O_7 (см. табл. 3.7).

Эндотермическая реакция при $1180\text{ }^\circ\text{C}$ указывает на распад фаз группы мелилита ($[\text{Ca}_{1,53}\text{Na}_{0,47}][\text{Mg}_{0,52}\text{Fe}^{3+}_{0,49}]\text{Si}_2\text{O}_7$), который зафиксирован методом РФА, на более простые минеральные составляющие, включая SiO_2 . При температуре $1200\text{--}1230\text{ }^\circ\text{C}$ происходит плавление авгита ($\text{Ca}_{0,76}\text{Na}_{0,19}\text{Mg}_{0,71}\text{Fe}_{0,34}\text{Ti}_{0,04}\text{Al}_{0,37}\text{Si}_{1,73}\text{O}_6$) с выделением диопсида ($[\text{Ca}_{0,75}\text{K}_{0,23}\text{Mg}_{0,02}][\text{Mg}_{0,73}\text{Al}_{0,27}][\text{Si}_{1,97}\text{Al}_{0,03}]\text{O}_6$) в качестве продукта реакции, их наличие также подтверждено РФА (см. рис. 3.15, табл. 3.8). Начало плавления зафиксировано при $1230\text{ }^\circ\text{C}$, конец при $1320\text{ }^\circ\text{C}$, интервал плавления составил $90\text{ }^\circ\text{C}$. При охлаждении были зафиксированы экзотермические эффекты при 1250 , 1145 и $1125\text{ }^\circ\text{C}$, что указывает на образование авгита и рентгеноаморфных фаз закалки. Начало кристаллизации при $1250\text{ }^\circ\text{C}$, конец при $1128\text{ }^\circ\text{C}$, интервал кристаллизации составил $122\text{ }^\circ\text{C}$. Методом анализа летучих компонентов при нагревании до $1300\text{ }^\circ\text{C}$ установлено их количественное содержание в доменных шлаках.

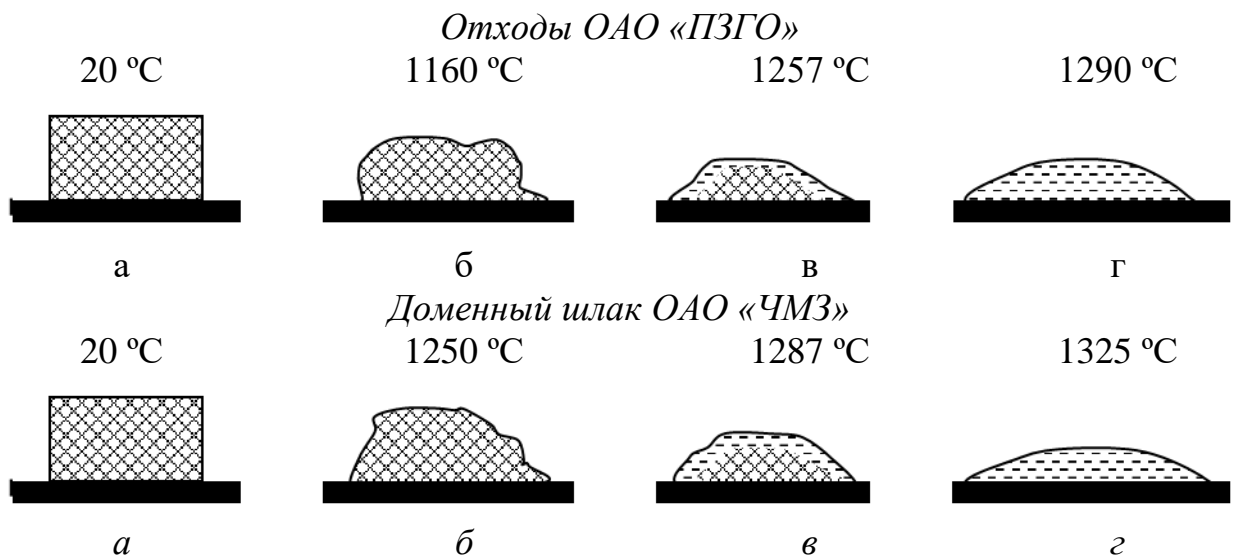


Рисунок 3.16 – Плавкость техногенного сырья: *а* – начало испытаний; *б* – начало плавления; *в* – переход в вязко-подвижное состояние; *г* – растекание

Экспериментальное исследование плавкости техногенного сырья показало, что температура начала плавления составляет 1116 и 1250 °С, температура перехода в вязко-подвижное состояние составляет 1257 и 1287 °С, температура растекания составляет 1290 и 1325 °С соответственно (рис. 3.16, табл. 3.9). У доменных шлаков интервал перехода от начала плавления до перехода в вязко-подвижное состояние значительно короче.

Таблица 3.9 – Термодинамическая характеристика техногенного сырья

Вид сырья	Температура, °С			Вязкость при температуре 1200–1500 °С, Па·с
	Начало плавления	Вязко-подвижное состояние	Растекание	
Отходы ОАО «ПЗГО»	1116	1257	1290	23,23–132,80
Доменный шлак ОАО «ЧМЗ»	1250	1287	1325	9,45–34,70

Величина вязкости расплавов отходов обогащения и доменных шлаков была установлена по тем же методикам, что и для расплавов природного сырья [277].

По результатам расчетов получены кривые, представляющие величины вязкости расплавов при температуре 1200–1500 °С (рис. 3.17).

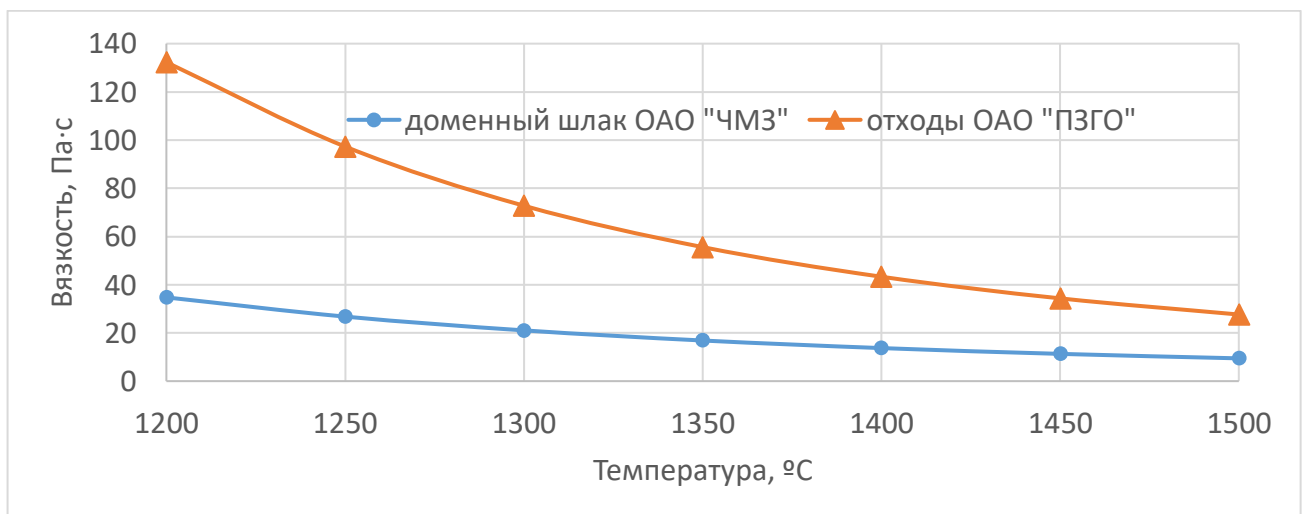


Рисунок 3.17 – Вязкость расплавов техногенного сырья

Мониторинг техногенного сырья показывает, что его отобранные разновидности так же, как и природные, обеспечивают формирование пироксеновых и шпинельных фаз при неравновесных условиях, однако состав этих фаз имеет особенности, в частности, они склонны к формированию реликтовых фаз, таких как оливин, и фаз, содержащих титан и ванадий. Более высокое содержание оксидов щелочных металлов при этом не позволяет расплавам за счет тугоплавких фаз иметь чрезмерную вязкость, поэтому технологические характеристики расплавов техногенного сырья позволяют заполнять литейные формы так же эффективно, как при использовании природного сырья.

3.3. Разработка регламента оценки пригодности природного и техногенного сырья

При проведении экспериментальных и аналитических исследований минеральных природных и техногенных источников петругического сырья Урала применялись известные методики (см. табл. 1.4).

Наиболее распространённый метод оценки пригодности по пироксеновому модулю предполагает вычисление по количеству основных оксидов в составе сырья (CaO , MgO , Na_2O , K_2O). Недостатки этого подхода и других подобных ему заключаются в том, что: отсутствует возможность определения количественного показателя технологических свойств расплава оцениваемого сырья, в частности вязкости; не учитывается разница в роли основных оксидов Na_2O , K_2O , которые, как известно из анализа диаграмм CaO-MgO-SiO_2 , не способствуют формированию мономинерального состава по пироксену (их наличие способствует вторичной кристаллизации плагиоклаза и снижает температуры плавления до 1260–1300 °С); не предусмотрена коррекция состава сырья.

Указанные недостатки известных методов позволяют сформулировать уточненный и ускоренный алгоритм [106, 122, 126, 230, 237, 246, 279, 280, 328, 338] (рис. 3.18). Анализ диаграмм состояния тройных силикатных систем указывает на то, что формирование пироксена при кристаллизации расплава обеспечивается при определенных количествах SiO_2 и оксидов RO ($\text{CaO}+\text{MgO}$) и общем уровне однородности от 78 до 100 % (степень однородности 0,78–1,00).

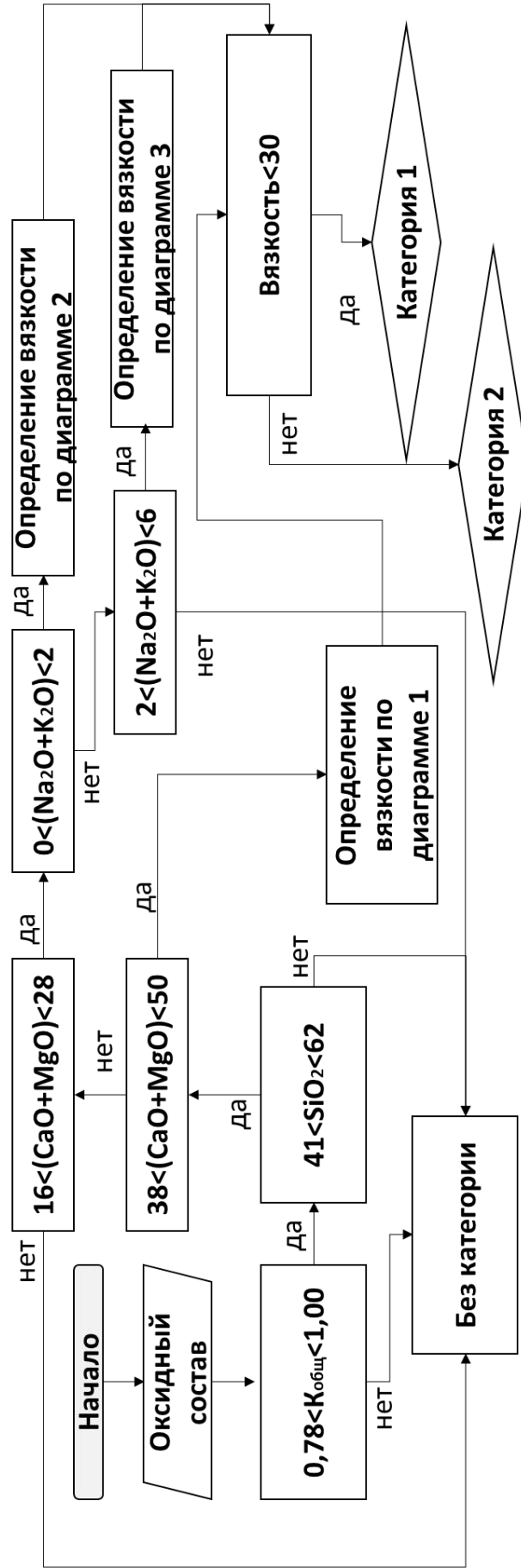


Рисунок 3.18 – Алгоритм экспресс-оценки пригодности сырья для получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава (диаграммы 1, 2, 3 см. на рис. 3.19)

Для того чтобы при кристаллизации расплава из оцениваемого сырья образовался мономинеральный состав по пироксену необходимо, чтобы содержание SiO_2 составляло 41–62 %, CaO 19–32 %, MgO 9–24 %, при чем таким образом, чтобы выполнялось условие равенства соотношения $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{MgO})$ величине 1 до 1,6. Такое соотношение обеспечивается при суммарном содержании $(\text{CaO}+\text{MgO})$ – 38–50 %. Температура плавления сырья с такими параметрами находится в диапазоне 1320–1370 °С.

Согласно анализу диаграммы состояния $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ формирование структуры пироксен+плаггиоклаз при содержании пироксена 60–95% от всех составляющих возможно при содержании $(\text{CaO}+\text{MgO})$ – 16–36 % и $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ 2–6 %.

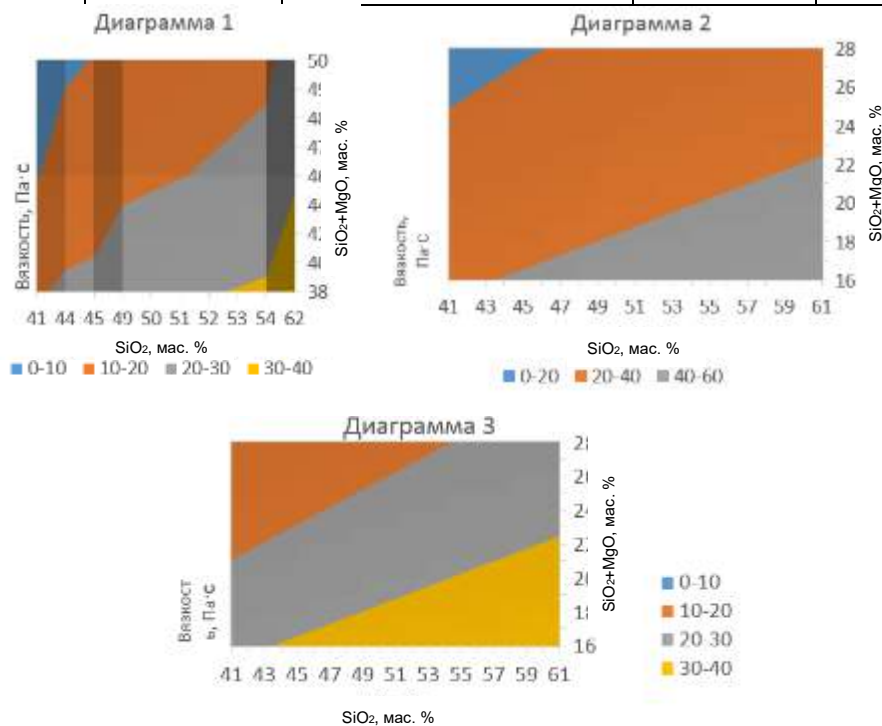
Указанные выкладки по диаграммам обеспечивают получение расплавов, обладающих вязкостью до 30 Па·с, а именно 9–18 Па·с. Диаграммы, предлагающиеся к алгоритму, составлены по справочным и расчетным данным (рис. 3.19).

Обобщив аналитические и экспериментальные данные, полученные при исследовании минерального и техногенного сырья Урала (табл. 3.10) выявлено, что устойчивое формирование мономинерального состава возможно при содержании основных оксидов $(\text{CaO}+\text{MgO})$ в количестве 38–50 % и SiO_2 41–62 % и количестве добавок не более 15–20 %. В случае наличия в сырье $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ в количестве 2–6 % и $(\text{CaO}+\text{MgO})$ – 16–36 %, при содержании SiO_2 41–62 % количество добавок может достигать 20–30 % при том условии, что они не будут смещать баланс шихты в сторону кислотных оксидов. Установленный диапазон количества добавок позволяет разделить возможные варианты сырьевых основ на две категории.

В качестве добавок рассматриваются компоненты, которые будут обеспечивать формирование нужного вида пироксена (диопсид, геденбергит, авгит и др.): основные MgO , CaO и FeO , кислые SiO_2 и Fe_2O_3 , а также тугоплавкие оксиды Al_2O_3 , Cr_2O_3 , которые будут выполнять роль модификаторов и обеспечивать формирование шпинелидных фаз.

Таблица 3.10 – Оценочные показатели минерального и техногенного сырья Урала

Характеристика	Вид сырья					
	Габбро-долерит Ломовского месторождения	Отходы Качкарнарского ГОКа	Отходы ПЗГО	Доменный шлак ЧМЗ	Рекомендованные значения для мономинерального состава	
$K_{общ}$	0,78	0,9	0,82	0,79	0,78–1,00	
$SiO_2, \%$	46–51	45–50	38–42	42–47	41–62	
$SiO_2/(CaO+MgO)$	2–3	1,6–1,8	1,7–4,25	1,5–1,8	1,7–2	
$CaO+MgO, \%$	13–18	25–31	8–22	23–31	16–36	
$Na_2O+K_2O, \%$	0,5–2,1	1,2–2,3	6–11	–	<2	
$T_{ликв}, ^\circ C$	1350	1356	1320	1320	1250–1400	
Вязкость, Па·с	23	14	18	19,5	<30	
Минеральный состав, мас. %	Силикаты	23–47	45–60	30–45	<5	
	Оксиды	5–9	1–3	1,5–9	<5	
	Пироксен	60–65	48–50	50–60	40–50	90–100
	Шпинелид	–	1–3	1–5	–	<5
Категория	1	2		1	1–2	
Род добавки	Основные, кислые, тугоплавкие	Основные и тугоплавкие		Основные, кислые, тугоплавкие	Основные, кислые, тугоплавкие	
Количество добавки, мас. %	15–20	20–30		15–20	15–20	

Рисунок 3.19 – Диаграммы для экспресс-алгоритма (при $T = 1370 ^\circ C$)

По предложенному алгоритму проведена оценка других известных разновидностей сырья [72, 77, 88, 204, 210, 227, 228, 239, 245, 249, 306, 316, 329, 340,] для получения литых стеклокристаллических материалов (табл. 3.11). Полученные результаты позволяют утверждать, что предложенный алгоритм адекватно оценивает сырьевые материалы и обладает преимуществами перед известными методами, что указывает на его новизну.

Таблица 3.11 – Оценочные показатели минерального и техногенного сырья России

Характеристика	Вид сырья				
	Габбро-породы Карелии	Габбропороды и базальты Мурманской и Архангельской областей	Габбропороды и диабазы Свердловской области	Траппы восточной Сибири	Базальты Украины
$K_{общ}$	0,81	0,83	0,78	0,78	0,92
$SiO_2, \%$	43–50	48–50	39–56	46–50	43–50
$SiO_2/(CaO+MgO)$	2,6–3,9	1,8–4,3	2,1–4,3	1,6–3,8	3,9–2,5
$CaO+MgO, \%$	11–19	11–27	9–26	12–31	11–20
$Na_2O+K_2O, \%$	2,1–5,7	2,4–4,5	1,2–7,5	3,6–5,4	2,4–9,2
$T_{ликв}, ^\circ C$	1350	1370	1390	1400	1320
Вязкость, Па·с	20–30	30–40	20–30	30–40	10–20
Категория	1	2	2	2	1
Род добавки	Основные, кислые, тугоплавкие	Основные, тугоплавкие	Основные, тугоплавкие	Основные, тугоплавкие	Основные, кислые, тугоплавкие
Количество добавки, мас. %	15–20	20–30	20–30	20–30	15–20

Выводы по главе 3

1. Расширены представления о процессах плавления и кристаллизации многокомпонентных расплавов в системах $SiO_2-Al_2O_3-RO-R_2O$ ($RO-CaO, MgO, FeO; R_2O-Na_2O, K_2O$).
2. Установлено, что для получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава пригодны:
 - габбродолерит базальтового типа Ломовского месторождения Сарановского комплекса ($K_{общ} = 1,96...2,01; M_n = 2,86...2,88$; степень однородности 0,78;

- степень однородности по SiO_2 – 0,96; степень однородности по CaO – 0,78; $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ – 0,70; $T_{\text{пл}} = 1150 \dots 1400$ °С, $\eta = 130 \dots 250$ П);
- отходы мокрой магнитной сепарации Качканарского ГОКа ($K_{\text{общ}} = 1,45 \dots 1,55$; $M_n = 3,17 \dots 3,26$; степень однородности по SiO_2 – 0,97; степень однородности по CaO – 0,91; Fe_2O_3 – 0,88; $T_{\text{пл}} = 1200 \dots 1350$ °С; $\eta = 350 \dots 400$ П);
 - техногенные образования ОАО «Первоуральский завод горного оборудования» ($K_{\text{общ}} = 1,60 \dots 2,16$; $M_n = 2,80 \dots 3,14$; степень однородности по SiO_2 – 0,96; степень однородности по CaO – 0,81; Fe_2O_3 – 0,81; FeO – 0,34; $T_{\text{пл}} = 1145 \dots 1280$ °С; $\eta = 350 \dots 400$ П);
 - доменные шлаки ОАО «Чусовской металлургический завод» после дробления и магнитной сепарации ($K_{\text{общ}} = 1,62 \dots 2,93$; $M_n = 2,80 \dots 3,11$; степень однородности по SiO_2 – 0,95; степень однородности по CaO – 0,94; FeO – 0,70; $T_{\text{пл}} = 1284 \dots 1350$ °С, $\eta = 50 \dots 250$ П).
3. Выявлено, что соединения серы и фосфора при плавлении сложных многокомпонентных минеральных силикатных систем влияют на величину их вязкости через ионный баланс расплава, который характеризуется отношением количества ионных групп, содержащих серу и фосфор, к количеству ионных групп, содержащих алюминий, ванадий, хром и железо (III).
 4. Разработан алгоритм экспресс-оценки пригодности минерального природного и техногенного сырья для получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава с возможностями определения категорий пригодности и дозировки в шихте.

Глава 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В РАСПЛАВАХ ШПИНЕЛИД-ПИРОКСЕНОВОГО СОСТАВА

Научные результаты, изложенные в данной главе, опубликованы в работах [16, 109, 110, 118, 123, 125, 135, 136, 137, 140, 147, 152, 157, 159, 163].

Физико-химические процессы в расплавах тугоплавких неметаллических материалов с высоким содержанием оксида кремния рассматриваются в различных дисциплинах. Так, шлаковые расплавы рассматриваются в металлургии и технологии силикатов, расплавы горных пород - в геохимии, петрологии, технологии получения стекла и ситаллов и т.п. Особенности физико-химических процессов в расплавах литых стеклокристаллических материалов, полученных в топливных и дуговых печах, рассматривались в работах предшественников [11, 61, 98, 322].

В работе проанализированы особенности физико-химических процессов в расплавах литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава при плавлении в электродуговых печах с графитовым электродом.

Характерным свойством силикатных расплавов с высоким содержанием диоксида кремния является склонность к ликвационному расслоению на две жидкие фазы (дифференциация). Применительно к литым стеклокристаллическим материалам в работах предшественников данное явление рассматривается исключительно как нежелательное [16, 84, 109, 110, 135, 136, 137, 140, 157, 152, 201, 313, 330]. Однако в работах автора отмечаются практические аспекты использования эффекта ликвационной текстуры литых стеклокристаллических материалов и рассматриваются некоторые принципы управления этим явлением для достижения декоративности материала [123, 163].

В этой главе рассматриваются вопросы вязкости, фазообразования, затвердевания и кристаллизации и расплавов на основе сырьевых композиций, предложенных в третьей главе настоящей работы. Отдельные разделы главы посвящены физико-химическим процессам, обуславливающим формирование

структурных составляющих литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава на основе экспериментальных составов в условиях электродуговой плавки в установках с графитовым электродом.

4.1. Исследование вязкости расплава из природного и техногенного сырья

В практике получения литых стеклокристаллических материалов наиболее значимыми технологическими характеристиками являются температура плавления и вязкость расплава [5, 38, 159, 312]. Опыт предшественников показал, что существуют достоверные методики аналитического определения этих показателей, использующие в качестве исходных данных оксидный состав сырьевой композиции [196, 234, 342] (см. приложение 3, 10–21).

Поскольку величина вязкости зависит от температуры, прежде всего следует определить оптимальный диапазон температур для обработки расплава, начальное значение которого соответствует температуре ликвидуса. Из существующего разнообразия методик определения температуры ликвидуса для систем, компонентами которых являются сложные минеральные соединения, предпочтительнее использовать метод Шрёдера–Ле-Шателье [218]. Этот метод позволяет определить температуру эвтектики системы. Минеральные фазы, входящие в состав шихтовых композиций, известны (см. табл. 3.1, 3.6) – диопсид, форстерит и энстатит. Используя оксидный состав, метод Шрёдера–Ле-Шателье, а также программное обеспечение «КОМАГМАТ 3.0» [59], установили температуры ликвидуса для экспериментальных составов (табл. 4.1). Минимальная температура ликвидуса составляет 1313,89 °С и соответствует составу с добавлением к габбродолериту отходов Качканарского ГОКа в количестве 20 %. Верхняя граница диапазона температур для определения величины вязкости была установлена по диаграммам состояний как начало образования купола ликвации, в результате диапазон температур для определения вязкости был установлен как 1300–1500 °С.

Величина вязкости была определена по методу Э.С. Персикова [277], который также использовался в параграфах 3.1 и 3.2. На рис. 4.1 и 4.2 графически

представлены зависимости характера изменения величины вязкости от температуры для экспериментальных составов.

Для составов на основе габбродолерита Ломовского месторождения с добавлением отходов обогащения Качканарского ГОКа (приложения 9–12) величина вязкости при температуре 1300–1500 °С составляет 20,64–8,72 Па·с (см. рис. 4.1, *а*); с добавлением отходов ОАО «ПЗГО» (см. приложения 13–16) составляет 24,63–8,98 Па·с (рис. 4.1, *б*); с добавлением доменного шлака ОАО «ЧМЗ» (см. приложения 17–20) величина вязкости составляет 21,13–8,86 Па·с (см. рис. 4.2, *а*); с добавлением хромита Сарановского месторождения (см. приложение 21) величина вязкости составляет 20,40–9,10 Па·с (рис. 4.2, *б*). Для состава на основе габбродолерита с добавкой хромового концентрата характерно повышение вязкости по сравнению с расплавом габбродолерита без добавок (см. рис. 3.8), что объясняется действием оксида хрома, входящим в состав хромитового концентрата.

Для составов с комплексными добавками с увеличением их количества относительно основы темп нарастания величины вязкости является неравномерным, что наглядно демонстрирует изменение углового коэффициента графической зависимости вязкости от температуры (чем больше величина углового коэффициента функции, тем ниже величина вязкости при одной и той же температуре) (см. табл. 4.1).

В целом диапазон значений вязкости при одной температуре, но разном составе шихты достаточно узкий. На рис. 4.1 область диапазона вязкостей расплавов на основе экспериментальных составов выделена темно-серым цветом, а жирной линией и светло-серым цветом отмечена граница участка зависимости, в пределах которого значения вязкости ниже 20 Па·с, что является приемлемым для получения литых материалов.

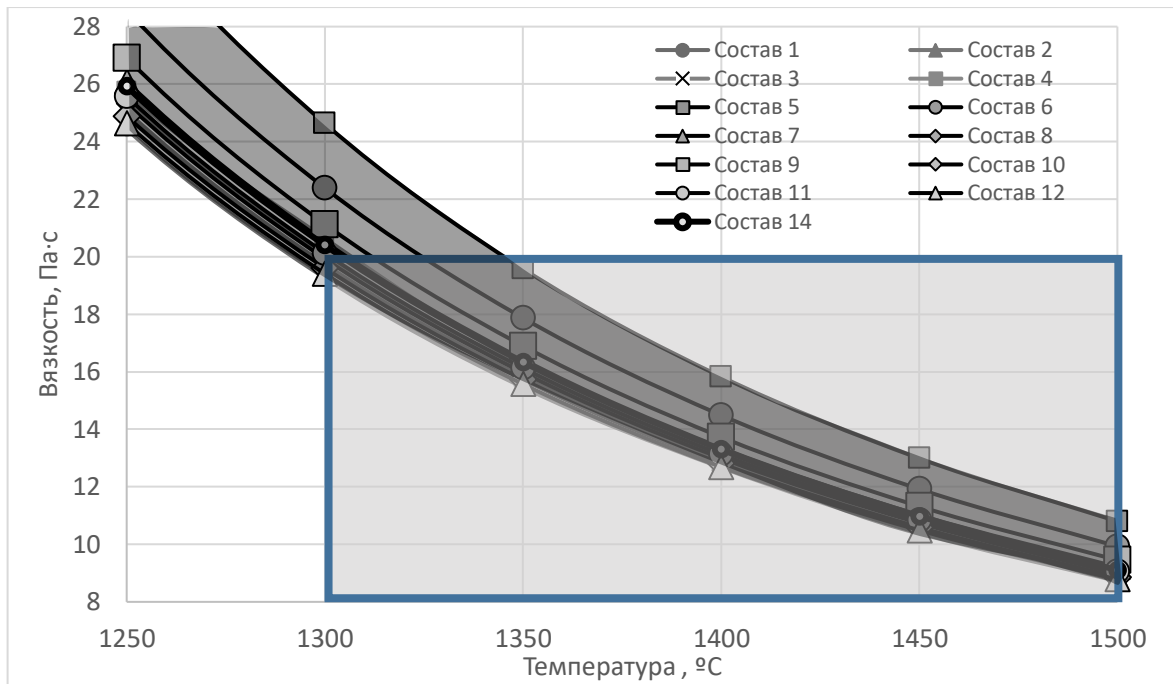


Рисунок 4.1 – Зависимость величины вязкости расплавов литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава на основе экспериментальных составов от температуры

Изменение углового коэффициента графических зависимостей не находится в прямой взаимосвязи с количеством добавки, влияние добавки на вязкость расплава следует оценивать не только с позиции количества тугоплавкого компонента и диоксида кремния в ее составе, как это было сделано в работах В.П. Чернова [331, 333, 332], но и с точки зрения совокупного влияния всех компонентов добавки на величину вязкости расплава. Наиболее успешный опыт по комплексной оценке влияния компонентов шихты на вязкость расплава представлен в работах Б.Х. Хана [325, 331]. Однако его работы обращаются в основном к соотношению кислорода и щелочных металлов расплава и не учитывает роли серы и оксида фосфора, о воздействии которых на вязкость силикатных расплавов известно из работ [6, 22, 25, 26, 32, 34, 35, 42, 46, 65, 66, 118, 125, 147, 186, 202, 205, 235, 236, 248, 292, 307, 328]. В составах 1–12, рассмотренных в работе в качестве экспериментальных, использована одна основа, для того чтобы оценить влияние различных добавок, использована величина отношения грамм-ионов серы и оксида фосфора (N_{SP}) к

количеству грамм-ионов Al^{3+} , Fe^{3+} , V^{5+} , Cr^{3+} ($N_{ХМе}$) в расплаве. Интерес представляют именно эти компоненты, поскольку из работ [2, 10, 19, 23, 24, 28, 29, 30, 43, 49, 50, 68, 104, 289, 310, 341] известно, что они увеличивают вязкость силикатных расплавов в значительной степени за счет активного образования комплексных ионов, которые в процессе охлаждения становятся центрами кристаллизации.

Таблица 4.1 – Температура ликвидуса и угловой коэффициент зависимостей вязкости от температуры экспериментальных составов

Номер состава	Температура ликвидуса, °С	Угловой коэффициент
1	1344,55	-0,0738
2	1328,80	-0,0759
3	1313,89	-0,0775
4	1323,07	-0,0785
5	1361,73	-0,0980
6	1346,10	-0,0879
7	1328,40	-0,0794
8	1347,99	-0,0768
9	1344,55	-0,0822
10	1349,33	-0,0753
11	1334,33	-0,0777
12	1358,49	-0,0745
13	1352,81	-0,0738
14	1350,57	-0,0789

Для сырьевой основы габбродолерит Ломовского месторождения величина $N_{SP}/N_{ХМе}$ составляет $0,3 \cdot 10^{-3}$, для отходов ОАО «ПЗГО» – $0,9 \cdot 10^{-2}$, для отходов обогащения Качканарского ГОКа – $3,1 \cdot 10^{-2}$, для доменного шлака ОАО «ЧМЗ» – $5,9 \cdot 10^{-2}$, что является удовлетворительными показателями.

На рис. 4.3 представлена зависимость, характеризующая логнормальное распределение величины логарифма вязкости расплава при температуре 1300–1500 °С от величины $N_{SP}/N_{ХМе}$ использованной добавки. Характер логнормального

распределения показывает, что при добавлении к основе с показателем N_{SP}/N_{Xme} от $0,3 \cdot 10^{-2}$ компонентов со значением величины N_{SP}/N_{Xme} от $0,9 \cdot 10^{-2}$ до $5,9 \cdot 10^{-2}$ величина вязкости понижается по мере увеличения соотношения N_{SP}/N_{Xme} добавочного компонента. Следовательно, использование добавок с соотношением N_{SP}/N_{Xme} большим, чем у основы, в 20 раз способствует общему снижению вязкости в среднем на 10 %.

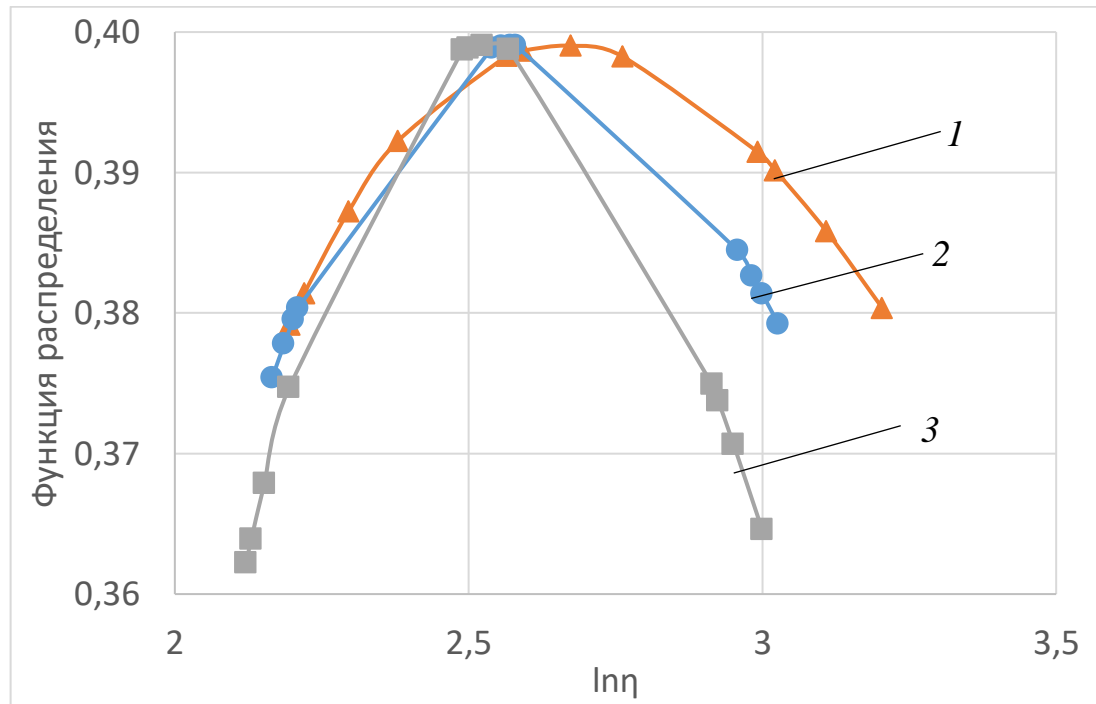


Рисунок 4.2 – Логнормальное распределение $\ln(\eta)$ величины вязкости расплава при температуре 1300–1500 °С для композиций из габбродолерита Ломовского месторождения и добавок с соотношением N_{SP}/N_{XMe} равным:

$$1 - 0,9 \cdot 10^{-2}; 2 - 3,1 \cdot 10^{-2}; 3 - 5,9 \cdot 10^{-2}$$

Таким образом, были установлены величины температур ликвидуса для экспериментальных составов и определен диапазон температур с оптимальным значением вязкости ниже 20 Па·с. Установлен характерный угловой коэффициент зависимостей вязкости от температуры для экспериментальных составов.

Минимальная температура ликвидуса 1313,89 °С у состава с добавлением к габбродолериту Ломовского месторождения отходов Качканарского ГОКа в количестве 20 %.

Установлено, что на стадии проектирования состава сырьевой композиции влиять на величину вязкости можно через количество добавки и отношение количества грамм-ионов серы и фосфора (N_{SP}) к количеству грамм-ионов Al^{3+} , Fe^{3+} , V^{5+} , Cr^{3+} (N_{XMe}) в используемой добавке. В экспериментальных составах использование добавок с соотношением N_{SP}/N_{Xme} большим, чем у основы, в 3–20 раз способствовало общему снижению вязкости в среднем на 10 %. На технологическом этапе получения расплава влиять на величину вязкости возможно только через температуру расплава.

4.2. Исследование ликвационной дифференциации жидкой фазы

Структура литых стеклокристаллических материалов включает кристаллические фазы и стеклофазу. Их соотношение определяет технологические и эксплуатационные свойства, состав стеклофазы определяет теплофизические характеристики и свойства литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава (термическую стойкость, коэффициент термического расширения). Особенности фазообразования этих составляющих представляют как практический интерес для поиска оптимальных технологических режимов, так и теоретический для поиска закономерностей, обеспечивающих управление свойствами материала.

С помощью программного обеспечения «КОМАГМАТ 3.6» были произведены расчеты по определению последовательного изменения количества жидкой фазы в расплавах на основе экспериментальных составов в процессе переохлаждения. Полученные зависимости показывают количество жидкой фазы (рис. 4.3) от степени переохлаждения ($\Delta T = T_{лик} - T_{1,2...n}$) при постоянной скорости охлаждения 10 °С/ч. Для всех экспериментальных составов характер развития зависимостей является единым. В интервале температур 1360–1230 °С ($\Delta T = 0...130$ °С) количество жидкой фазы с понижением температуры на 1 °С сокращается в среднем на 0,12 % (рис. 4.4, а). После того как количество жидкой фазы сокращается до уровня 80–90 %, в интервале температур 1230–1170 °С ($\Delta T = 120...160$ °С), понижение температуры на 1 °С приводит к сокращению количества жидкой фазы на 1,6 % (рис. 4.4, б). Установленная

особенность такого характера изменения количества жидкой фазы в интервале температур 1360–1230 °С и 1230–1170 °С указывает на то, что продуктами кристаллизации и охлаждения в разных интервалах являются разные фазы.

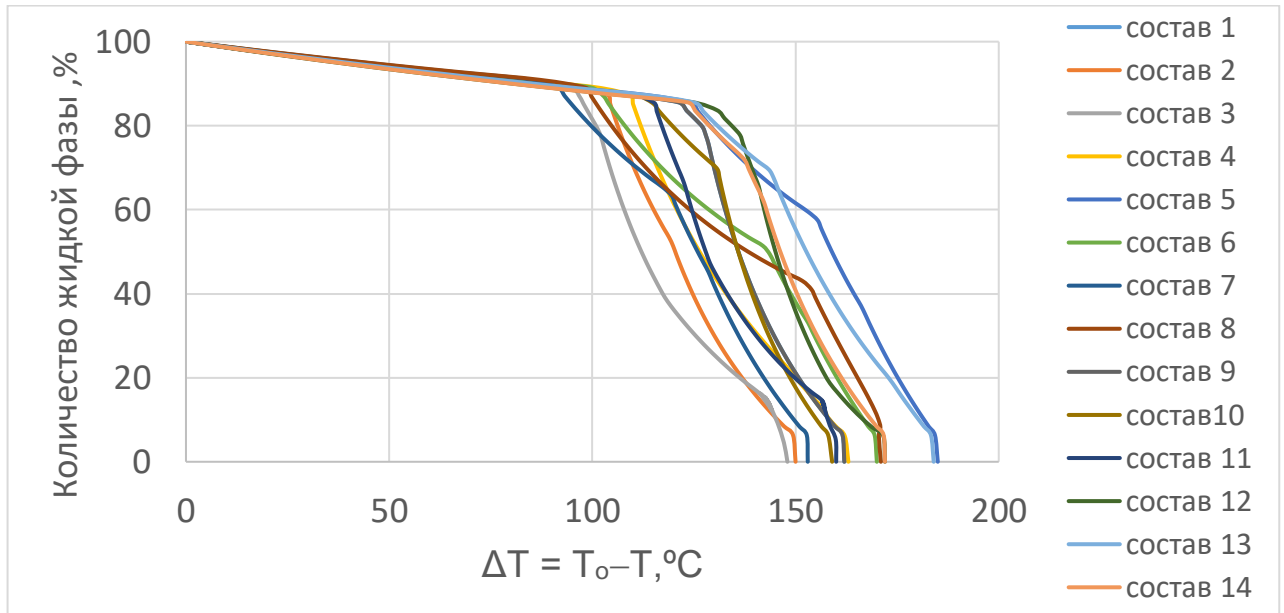


Рисунок 4.3 – Зависимость изменения количества жидкой фазы от переохладения расплава

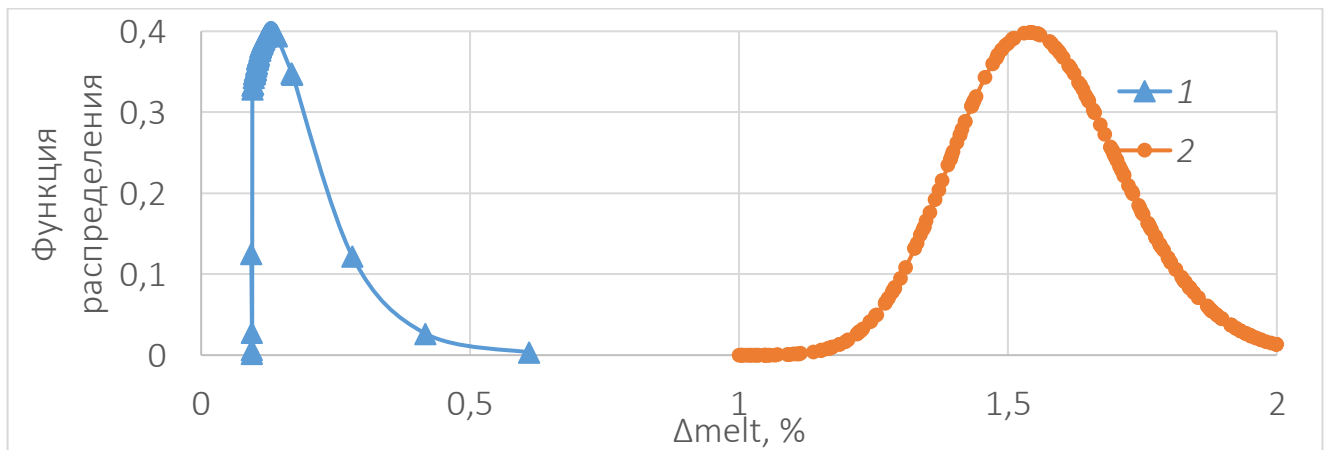


Рисунок 4.4 – Логнормальное распределение количества убывания жидкой фазы с охлаждением на один градус: 1 – в интервале температур 1360–1230 °С ($\Delta T = 0 \dots 120$ °С); 2 – в интервале температур 1230–1170 °С ($\Delta T = 120 \dots 160$ °С)

При охлаждении расплава стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава в интервале температур 1360–1170 °С формируются

кристаллические фазы. При последующем охлаждении при температуре ниже 1170 °С формируется стеклофаза, в строении которой преобладает ближний порядок. Количество стеклофазы у материалов на основе экспериментальных составов различное и изменяется в диапазоне от 4,5 до 6,3 % (табл. 4.2).

Аналитическим методом определена последовательность изменения состава (рис. 4.5–4.11) и вязкости той части расплава, из которого формируется стеклофаза (табл. 4.2). Температура начала формирования стеклофазы определена по графическим зависимостям, отражающим изменение количества оксидного компонента расплава в процессе затвердевания и кристаллизации по характерным точкам перегиба кривых (см. рис. 4.5–4.11, табл. 4.2). Графическая зависимость на рис. 4.5–4.11 соответствуют общим физическим закономерностям [97, 109, 116, 147, 163, 168, 189, 293]. Характер графических зависимостей в целом делится на два вида: с перегибом и с петлей. Перегиб, указывающий на переход к затвердеванию стеклофазы, смещается в область более низких температур при наличии оксида натрия Na_2O . Наличие петли характерно для расплавов на основе шихты с 20%-ным содержанием отходов Качканарского ГОКа (состав 3) и шихты с 20%-ным содержанием доменного шлака ОАО «ЧМЗ» (состав 11), что указывает на наличие ликвационной дифференциации.

Температурный диапазон существования в расплаве расслоения относительно небольшой 1185–1175 °С, количество жидкой фазы при такой температуре изменяется в диапазоне 10–26 % от общей массы, такое явление можно отнести к микроликвации. Краевые точки петель на графических зависимостях показывают содержание компонента каждой из двух жидких фаз. Схожесть характеристик зависимостей динамики изменения состава жидкой фазы для расплавов с ликвацией указывает на единство механизма физико-механических процессов, обуславливающих ликвацию расплавов этих составов. Поскольку состав жидких фаз различный, в них устанавливается различная кислотность и основность, которая комплексно характеризуется через фугитивность кислорода $\log f_{\text{O}_2}$, что увеличивает кислотность расплава.

Нелинейный характер изменения фугитивности кислорода $\log f_{O_2}$ (рис. 4.12) формируется в результате колебаний температуры расплава при расслоении. В целом особенности процессов формирования стеклофазы в условиях ликвации приводят, к тому, что количество стеклофазы после затвердевания ниже медиального количества стеклофазы для составов без ликвации, равного 6,3 % (рис. 4.13). Отличия заключаются в том, что при наличии ликвации содержание стеклофазы ниже, чем при затвердевании в расплавах без ликвации (см. табл. 4.2).

Таблица 4.2 – Характеристика стеклофазы экспериментальных составов

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

Таким образом, при формировании кристаллических составляющих и стеклофазы литых стеклокристаллических материалов из расплавов экспериментальных составов установлено, что при постоянной скорости охлаждения в разных температурных диапазонах изменение количества жидкой фазы при охлаждении на 1 °С является различным. Так, в интервале температур 1360–1230 °С ($\Delta T = 0...120$ °С) при переходе от 100 % жидкой фазы к 85–95 % ее количество

сокращается при охлаждении на 1 °С в среднем на 0,12 %. В интервале 1230–1170 °С ($\Delta T = 120 \dots 160$ °С) сокращения жидкой фазы с 85–95 % до 4–7 % с понижением температуры на 1 °С количество жидкой фазы сокращается на 1,6 %.

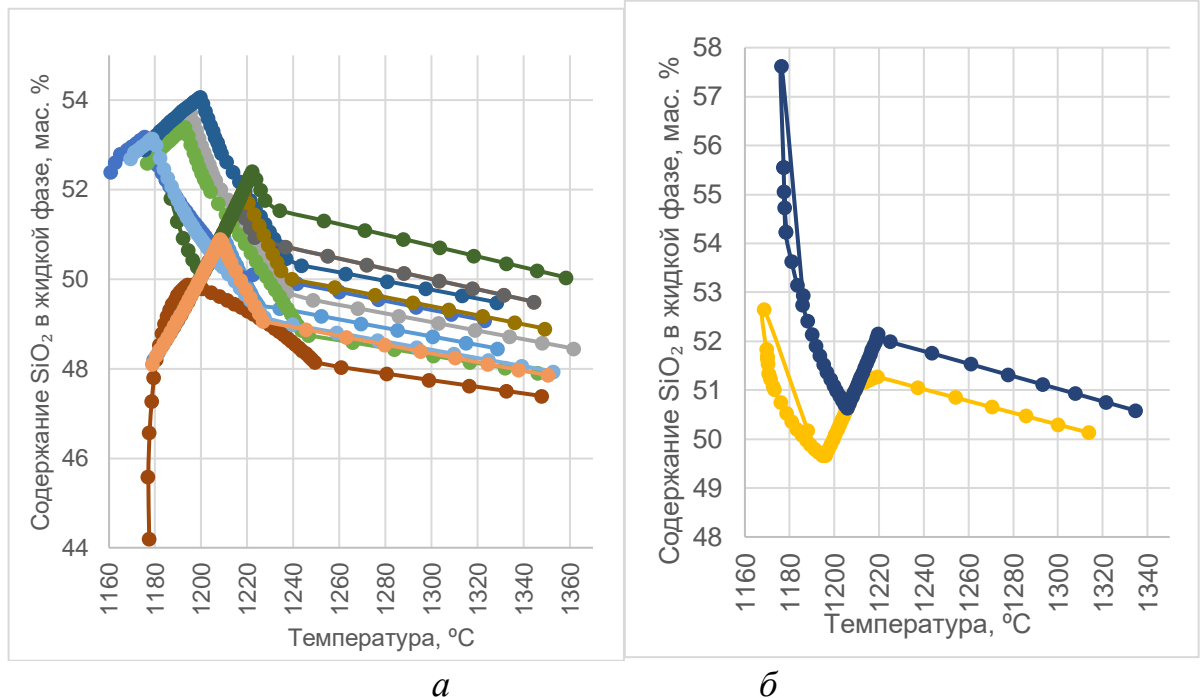


Рисунок 4.5 – Зависимость содержания SiO_2 в жидкой фазе расплава от температуры: *a* – составы без ликвации; *б* – составы с ликвацией

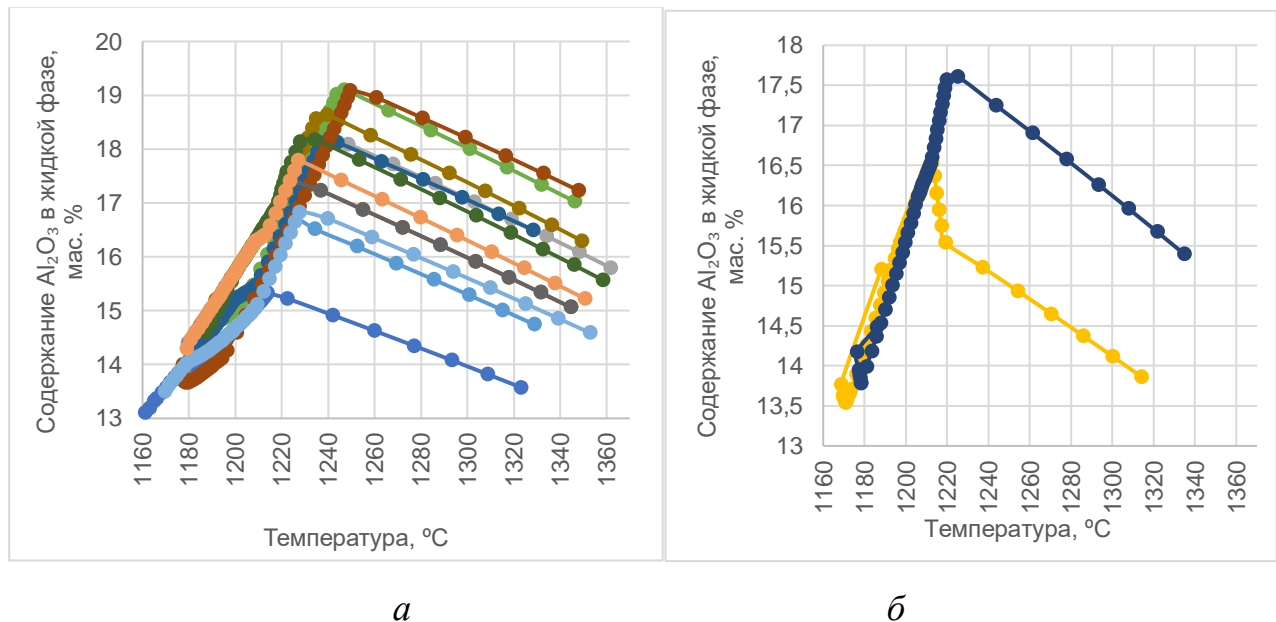


Рисунок 4.6 – Зависимость содержания Al_2O_3 в жидкой фазе расплава от температуры: *a* – составы без ликвации; *б* – составы с ликвацией

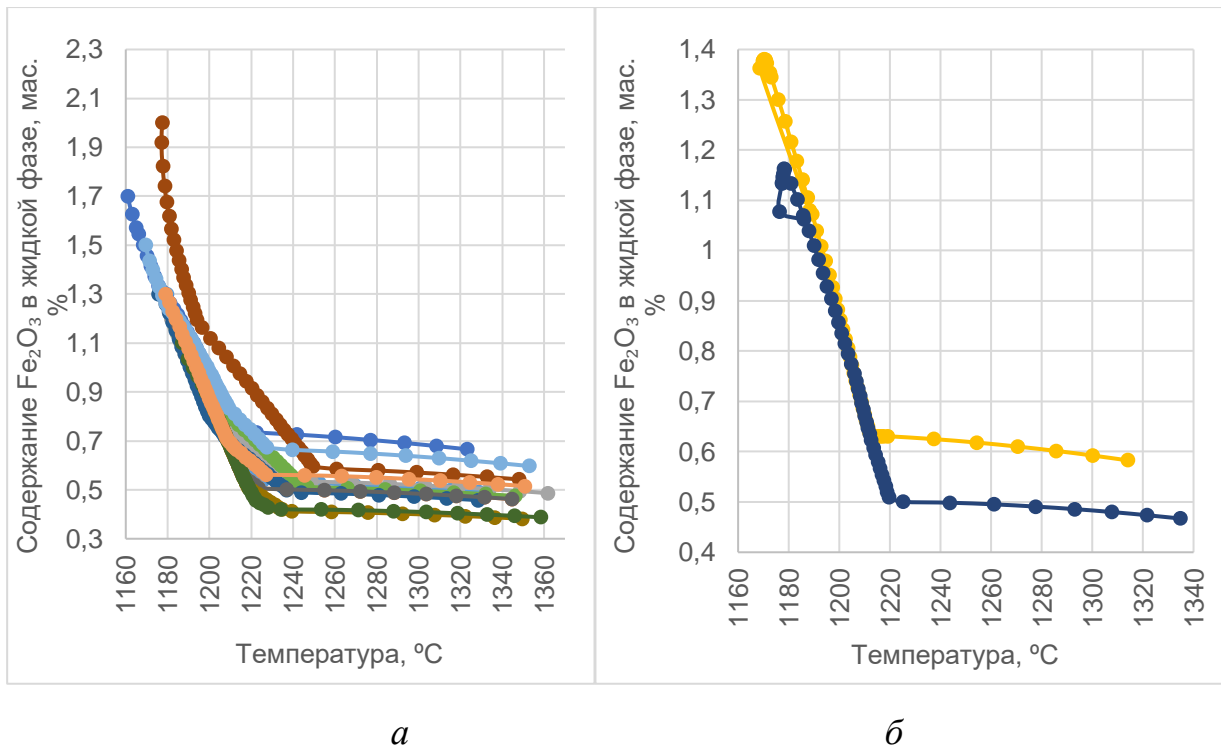


Рисунок 4.7 – Зависимость содержания Fe_2O_3 в жидкой фазе расплава от температуры: *а* – составы без ликвации; *б* – составы с ликвацией

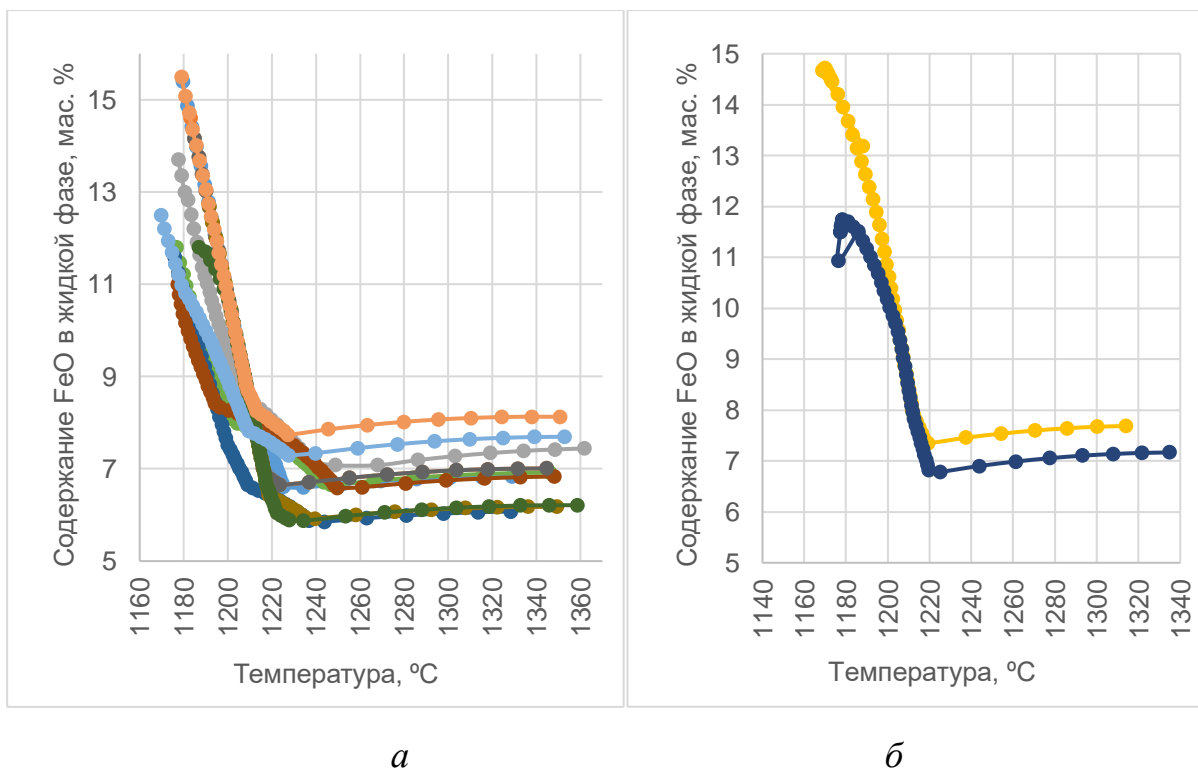


Рисунок 4.8 – Зависимость содержания FeO в жидкой фазе расплава от температуры: *а* – составы без ликвации; *б* – составы с ликвацией

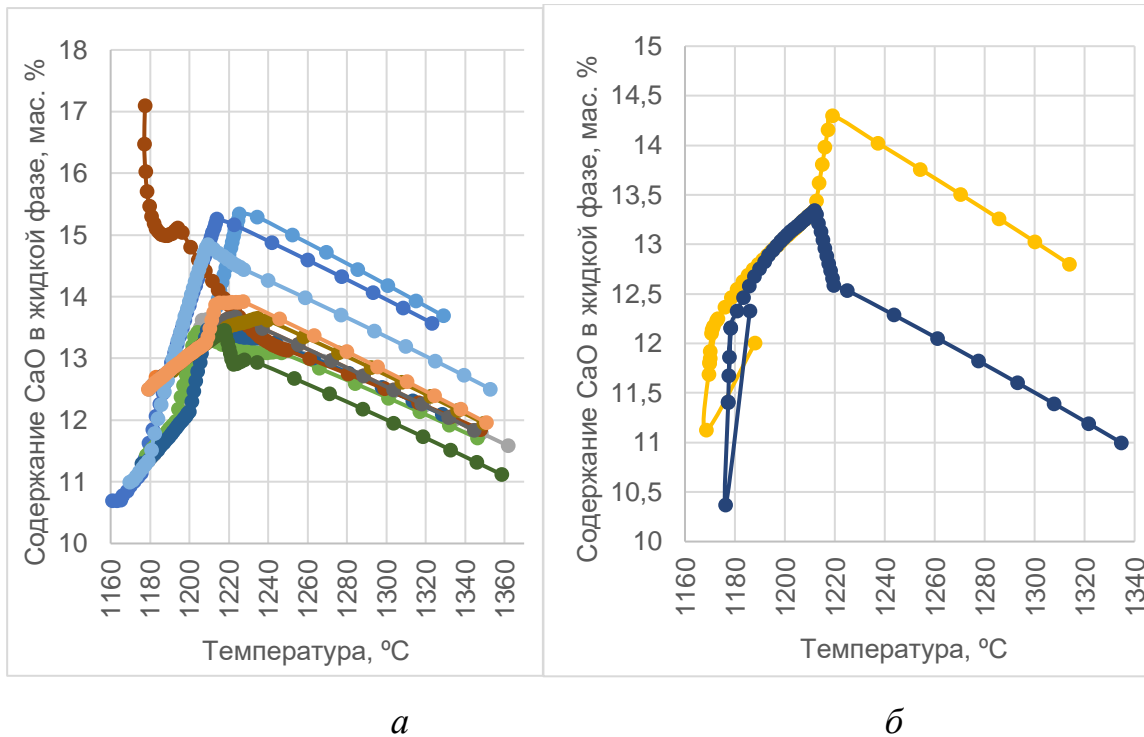


Рисунок 4.9 – Зависимость содержания СаО в жидкой фазе расплава от температуры: *а* – составы без ликвации; *б* – составы с ликвацией

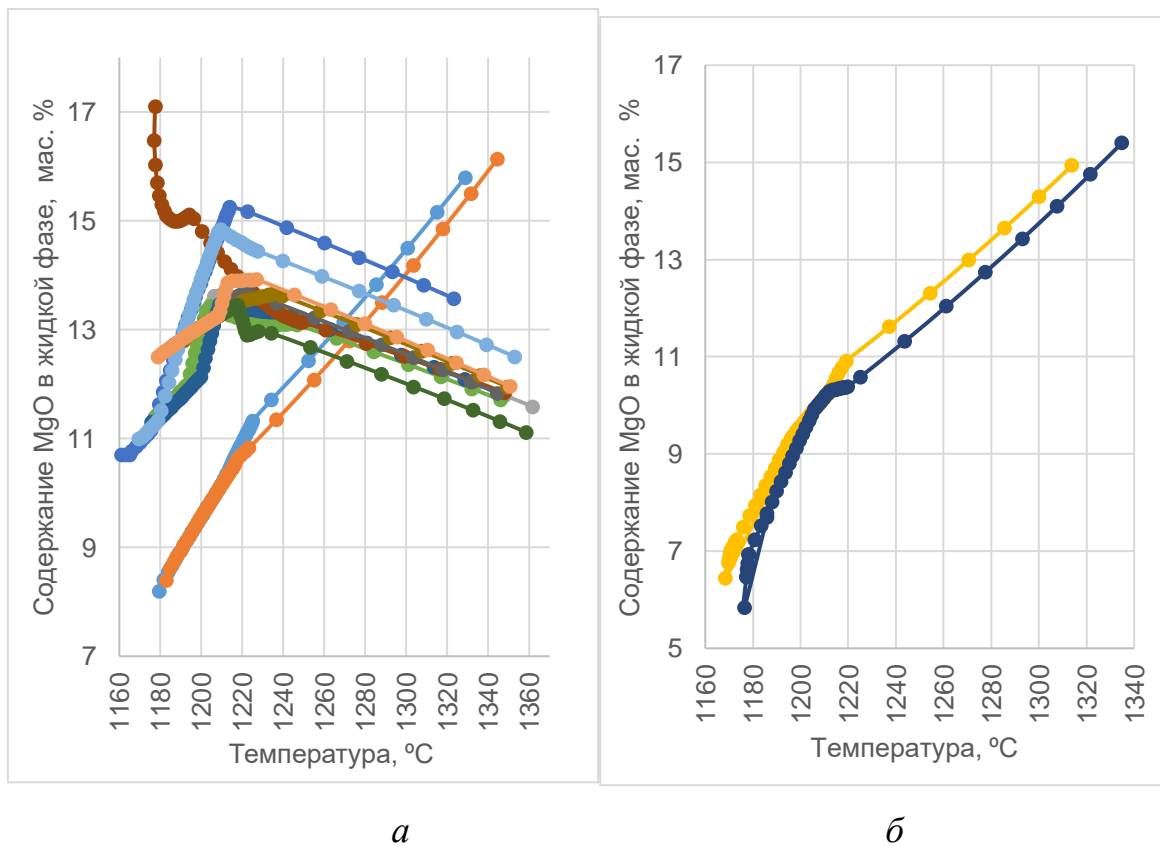


Рисунок 4.10 – Зависимость содержания MgO в жидкой фазе расплава от температуры: *а* – составы без ликвации; *б* – составы с ликвацией

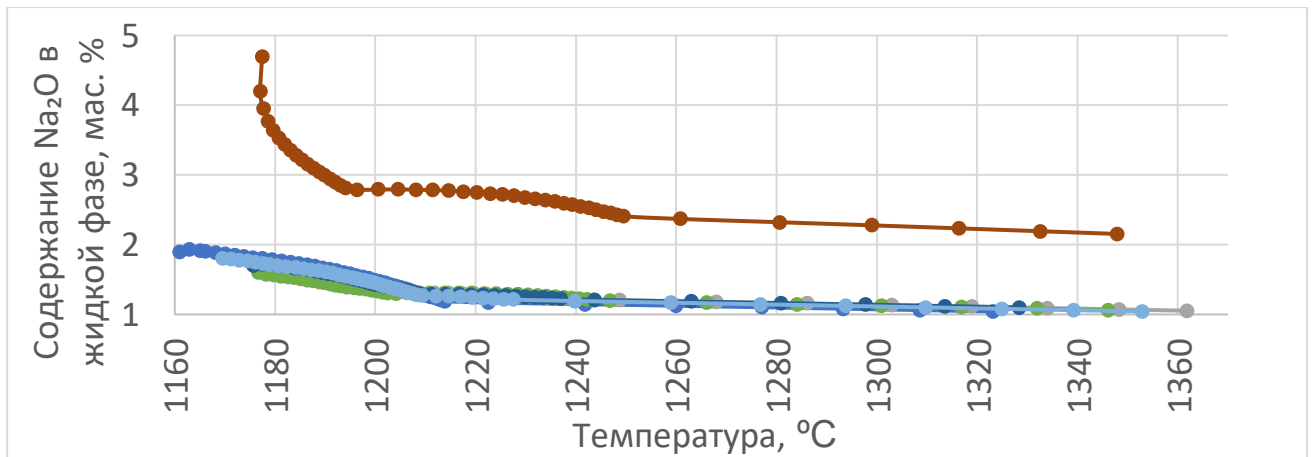


Рисунок 4.11 – Зависимость содержания Na_2O в жидкой фазе расплава от температуры

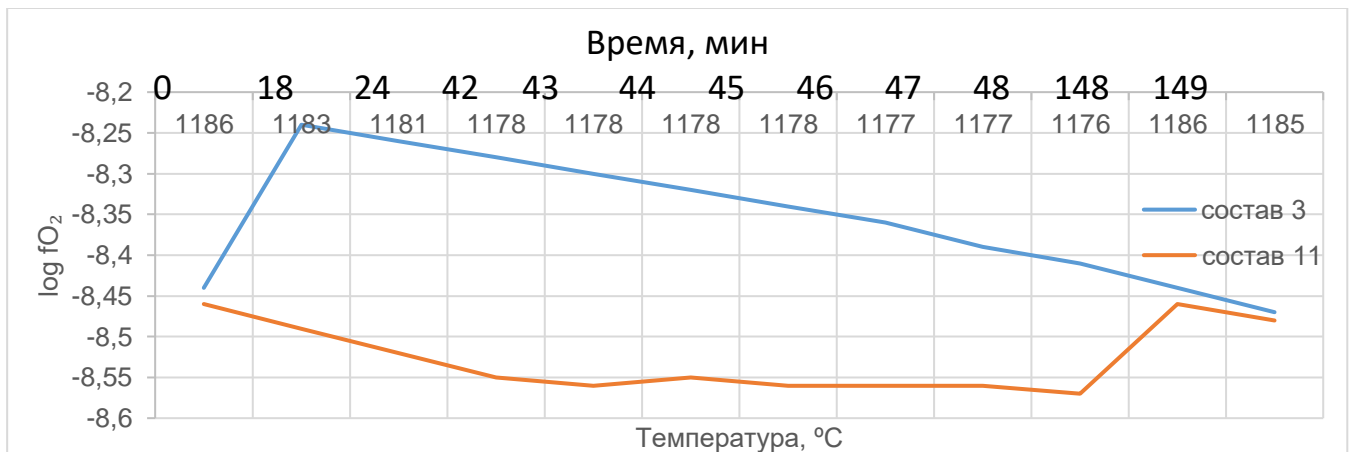


Рисунок 4.12 – Изменение фугитивности кислорода и температуры в расплаве с микроликвацией

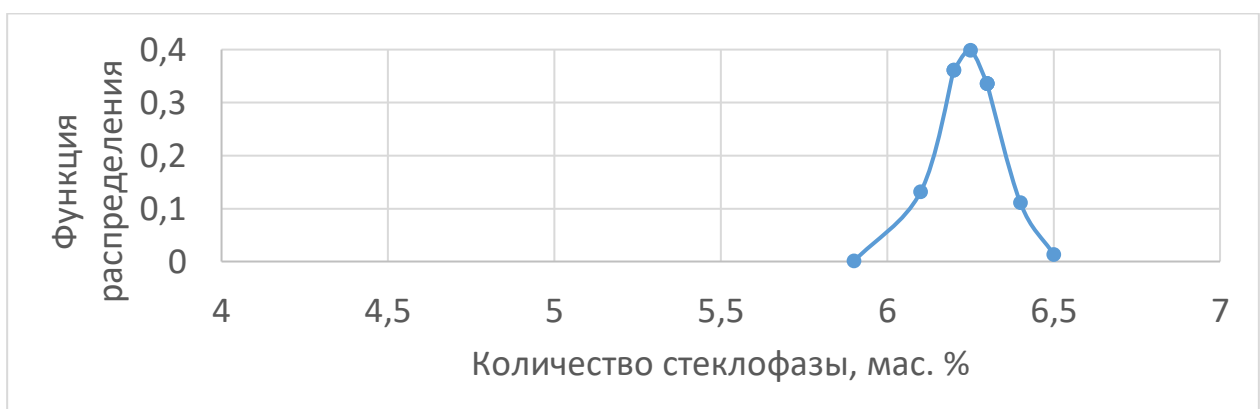


Рисунок 4.13 – Логнормальное распределение количества стеклофазы после затвердевания в расплавах без ликвации

Определено, что количество стеклофазы у экспериментальных составов различное и изменяется в диапазоне от 4,5 до 6,3 %.

Установлено, что составы с 20%-ным содержанием отходов Качканарского ГОКа (состав 3) и расплавов на основе шихты с 20%-ным содержанием доменного шлака ОАО «ЧМЗ» (составы 11 и 12) при плавлении образуют две ликвационные фазы в интервале температур 1185–1175 °С.

Наличие ликвации приводит к уменьшению количества стеклофазы относительно аналогичных условий в расплавах без микроликвации. Повышению количества кристаллической фазы в результате ликвации способствует разница в величине фугитивности кислорода в двух образующихся несмешивающихся жидкостях, что приводит к обмену кислородом между жидкостями и способствует росту кристаллических образований.

4.3. Исследование зависимости содержания оксидов в жидкой фазе в зависимости от степени переохлаждения расплава

Показателями, характеризующими процесс кристаллизации расплавов литых стеклокристаллических материалов, являются количество центров кристаллизации и скорость их роста при определенной степени переохлаждения расплава [50, 59, 68, 110, 135, 189, 202]. В работе [29] представлена методика, которая позволяет определить количество центров кристаллизации в силикатном расплаве в зависимости от температуры (степени переохлаждения) и скорости образования центров кристаллизации. В этой методике используется формула

$$I = C \exp(-\Delta G_c/RT), \quad (4.1)$$

где I – скорость образования зародышей в расплаве, шт/мм³·мин; C – константа, зависящая от свойств вещества [341]; ΔG_c – энергия образования зародыша при заданном переохлаждении системы, кДж; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, °С.

Для определения количества центров кристаллизации при определенной температуре использован экспериментальный метод Таммана [321]. Этот метод

заключается в подсчете числа зародышей N , образовавшихся при определенной температуре расплава в известном объеме V , мм³ за время τ , мин.:

$$I = \frac{N}{V \cdot \tau}. \quad (4.2)$$

Для проведения эксперимента по установлению числа центров кристаллизации достаточно расплавить небольшое количество шихты и быстро охладить полученный расплав до температуры экспозиции T_9 . Проведение такого эксперимента позволяет определять количество центров кристаллизации и зависимость от величины скорости зарождения центров кристаллизации (I) и степени переохлаждения расплава $\Delta T = T_0 - T_9$.

Скорость роста центров кристаллизации S мм/мин определяется увеличением размера кристаллического образования, например радиуса сферолита r в расплаве, за определенный период времени τ :

$$S = \frac{\Delta r}{\Delta \tau}. \quad (4.3).$$

Образцы для определения скорости зарождения центров кристаллизации были получены для всех составов при степени переохлаждения $\Delta T = 0 \dots 160$ °С с шагом 40 °С, скорость охлаждения 10 °С/мин. Для подсчета центров кристаллизации микроструктура образцов была проанализирована методом анализа изображений с помощью программного обеспечения ImageJ (рис. 4.14). Полученные данные были использованы в расчете по формулам (4.1) и (4.2). Кроме того, анализ изображений позволил установить, что с увеличением размера центров кристаллизации они приобретают форму сферолитов, что позволяет определить, что скорость роста центров кристаллизации может оцениваться с позиции увеличения диаметра или радиуса сферолитов.

При снижении температуры расплава в интервале 1360–1230 °С ($\Delta T = 0 \dots 130$ °С), количество жидкой фазы сокращается до уровня в 80–90 % (см. рис. 4.3), скорость зарождения центров кристаллизации достигает максимума, после чего с дальнейшим переохлаждением снижается до нуля, поскольку диффузия в расплаве замедляется из-за роста вязкости (см. рис. 4.1). Снижение скорости появления

центров кристаллизации изменяется пропорционально изменению вязкости расплава. Интерес представляет зависимость максимального количества центров кристаллизации от величины переохлаждения расплава (рис. 4.15). Эта графическая зависимости показывают схожую тенденцию в присутствии тугоплавких оксидов. Минимальная величина центров кристаллизации при прочих равных условиях обнаружена у габбродолеритов Ломовского месторождения, а максимальная у состава 14. В целом тенденция такова, что при $\Delta T < 10$ °C количество центров кристаллизации не превышает $800 \text{ шт./мм}^3 \cdot \text{мин}$, а при $\Delta T > 110$ °C достигает уровня $(1,7 \dots 3,5) \cdot 10^5 \text{ шт./мм}^3 \cdot \text{мин}$.

Используя установленные ранее данные о зависимости количества прироста кристаллической фазы от степени переохлаждения и экспериментальных данных, провели расчет скорости роста зародышей кристаллизации (рис. 4.16). Расчет показал, что изменение скорости роста центров кристаллизации от степени переохлаждения для всех составов находятся в одном диапазоне. Следовательно, можно утверждать, что состав определяет скорость зарождения центров кристаллизации и их количество в объеме в зависимости от степени переохлаждения, а скорость роста является общим параметром экспериментальных составов. Для того чтобы определить зависимость размера кристаллических образований от скорости их образования (v_z) и скорости их роста (v_p) в совокупности, был произведен расчет соотношения показателя скорости роста центров к скорости их образования для рассмотренных составов и установлена взаимосвязь этого отношения с размером кристаллитов (рис. 4.17). Согласно установленным закономерностям прослеживается тенденция, что при росте значения соотношения v_p/v_z размер кристаллов увеличивается, а функция, описывающая этот процесс, имеет экспоненциальный характер (см. рис. 4.17).

Таким образом, установлено, что основными физико-химическими параметрами процесса фазообразования литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава из расплава являются скорости зарождения центров кристаллизации, их количество в расплаве при разной степени переохлаждения и скорость их роста. Показано, что состав сырьевых композиций определяет скорость

зарождения центров кристаллизации и их количество в объеме в зависимости от степени переохлаждения, а скорость роста является общим параметром для всех экспериментальных составов.

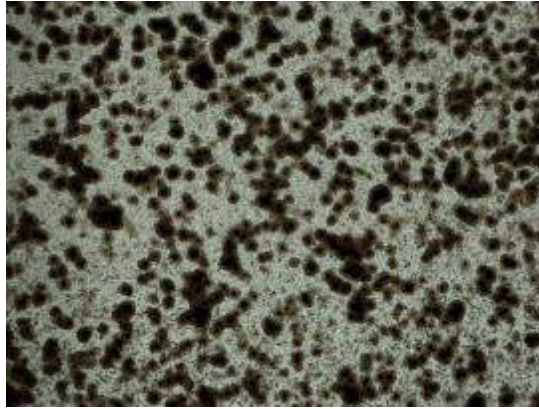


Рисунок 4.14 – Центры кристаллизации в расплаве 14 (ув. 300)

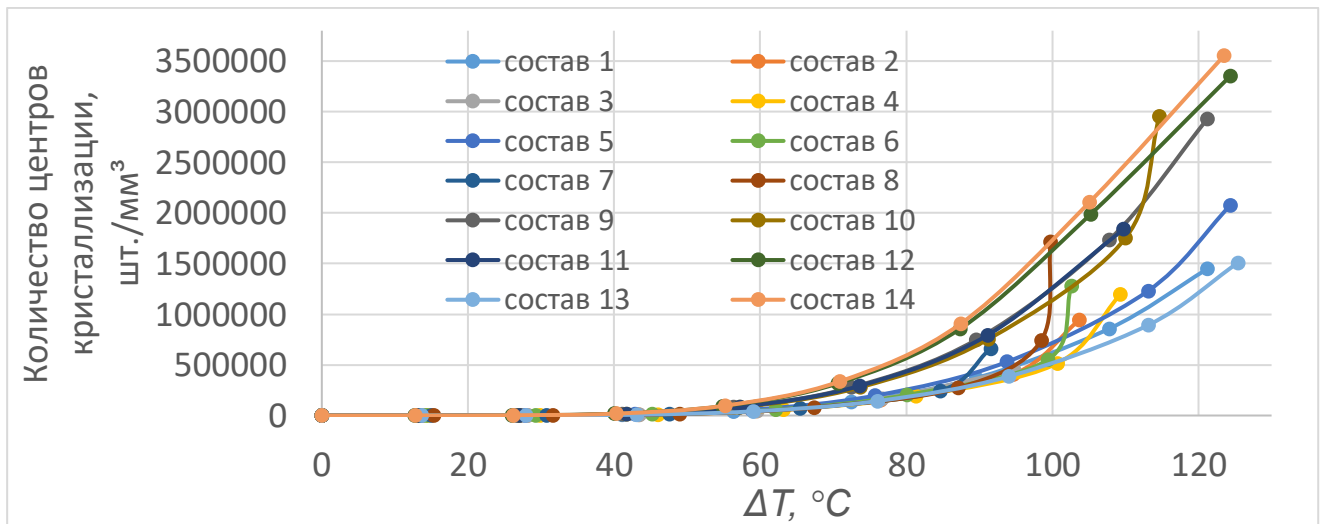


Рисунок 4.15 – Зависимость изменения количества центров кристаллизации от степени переохлаждения

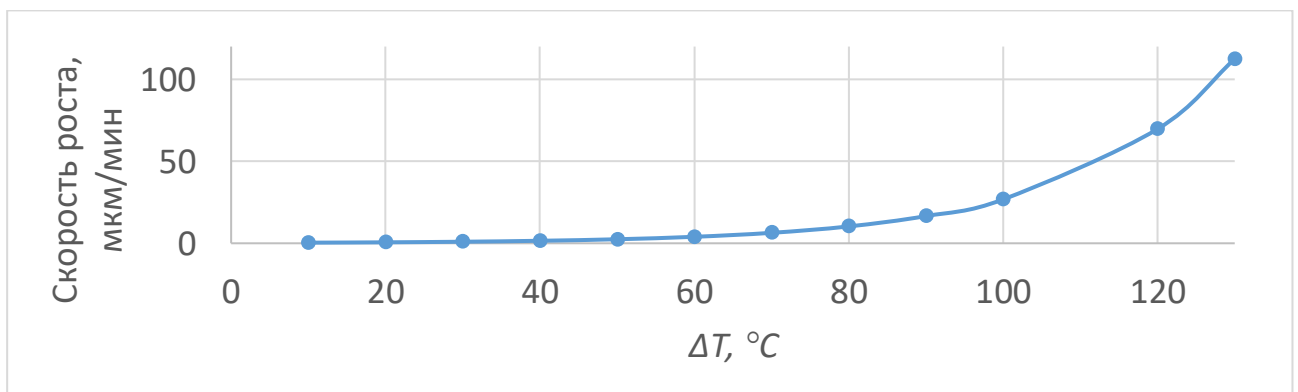


Рисунок 4.16 – Зависимость изменения скорости роста сферолитов от степени переохлаждения

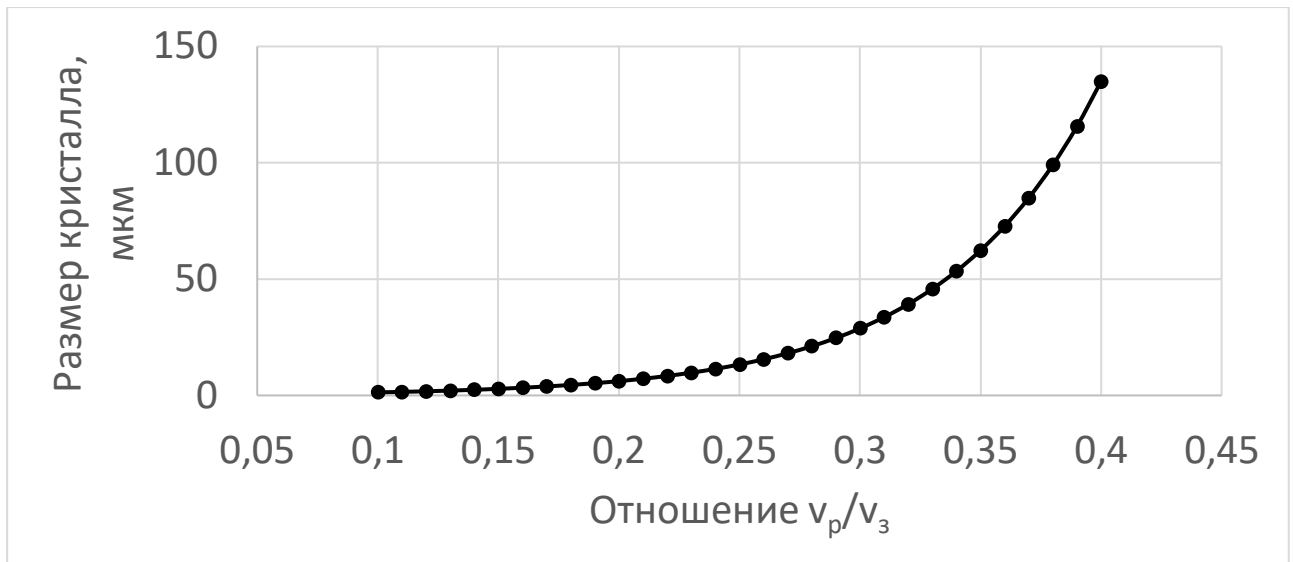


Рисунок 4.17 – Зависимость изменения размера кристаллов от соотношения скоростей роста центров кристаллизации к скорости их образования

При степени переохлаждения $\Delta T < 10$ °С, когда количество жидкой фазы достигает 80–95 %, количество центров кристаллизации не превышает 800 шт./мм³·мин, а при $\Delta T > 110$ °С с уменьшением количества жидкой фазы до 40–59 % скорость зарождения центров кристаллизации возрастает до $(1,7 \dots 3,5) \cdot 10^5$ шт./мм³·мин. Экспериментально доказано, что процесс роста зародышей кристаллизации приводит к образованию сфероидов. Отношение скорости роста центров кристаллизации к скорости зарождения центров кристаллизации v_p/v_3 определяет размер сфероидов; функция, описывающая этот процесс, имеет экспоненциальный характер. Это позволяет утверждать, что с помощью заданной степени переохлаждения расплава можно управлять размером кристаллических образований в расплаве.

4.4. Взаимосвязь состава жидкой и твердой фаз с показателями соотношения кислых и основных оксидов, фугитивностью кислорода и скоростями образования центров кристаллизации и их роста в расплаве

Экспериментальные составы с точки зрения номенклатуры оксидов и их соотношения достаточно близки между собой, поэтому и номенклатура фаз, входящих в их состав, мало отличается друг от друга, в то время как соотношение

фаз и распределение компонентов между ними отличается, что и определяет свойства литых стеклокристаллических материалов после кристаллизации и затвердевания.

Все кристаллические составляющие литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава формируются из расплава, содержащего ионные комплексы с кислородными связями, которые являются «подвижной составляющей» силикатного расплава [26, 46, 69, 94]. Распределение компонентов между фазами зависит прежде всего от степени активности этого подвижного компонента.

В настоящей работе для получения расплава использованы электродуговые плавильные установки с графитовыми электродами. Кислородные ионные комплексы максимально подвижны в плавильных агрегатах такого типа, поэтому диффузия кислорода интенсивно реализуется в двух направлениях: первое – из атмосферы в расплав через поверхностный слой, второе – внутренняя диффузия кислорода в массе расплава. Внутренняя диффузия кислорода при наличии графитового электрода реализуется также и в порах электрода [40, 147], в результате такого взаимодействия расплав насыщается растворенными газами: CO – в глубинных слоях и CO₂ – в слое, контактирующем с атмосферой. Кроме того, при электродуговом процессе всегда возникает градиент температур, который влияет на скорость диффузии, а следовательно, и на активность кислорода в расплаве. Оценить скорость диффузии на разных участках плавильного пространства, отличающихся между собой по температуре, можно используя формулу коэффициента диффузии [34], поскольку градиент температур в плавильном пространстве известен из работы [68]:

$$D = \frac{r^2 c R T}{8 \eta}, \quad (4.4)$$

где D – коэффициент диффузии, м²/с; r – радиус пор графита, м ($6,6 \cdot 10^{-11}$); c – молярная концентрация газа, моль/л; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,31$ Дж/(моль·К)); T – температура расплава, К; η – вязкость расплава, Па·с.

Результаты расчета коэффициента диффузии, полученные с использованием экспериментальных данных по определению температуры в разных частях плавильного пространства, взяты из работ предшественников [325] (рис. 4.18), представлены в виде зависимости (рис. 4.19).

Установлено, что изменение коэффициента диффузии в зависимости от расстояния до электрода варьируется в диапазоне $(7...8) \cdot 10^6$ м²/с. Установленная величина коэффициента диффузии указывает на то, что в расплаве достаточно ресурсов для ионного обмена и что дальнейшее рассмотрение реакций с перераспределением компонентов между фазами обосновано.

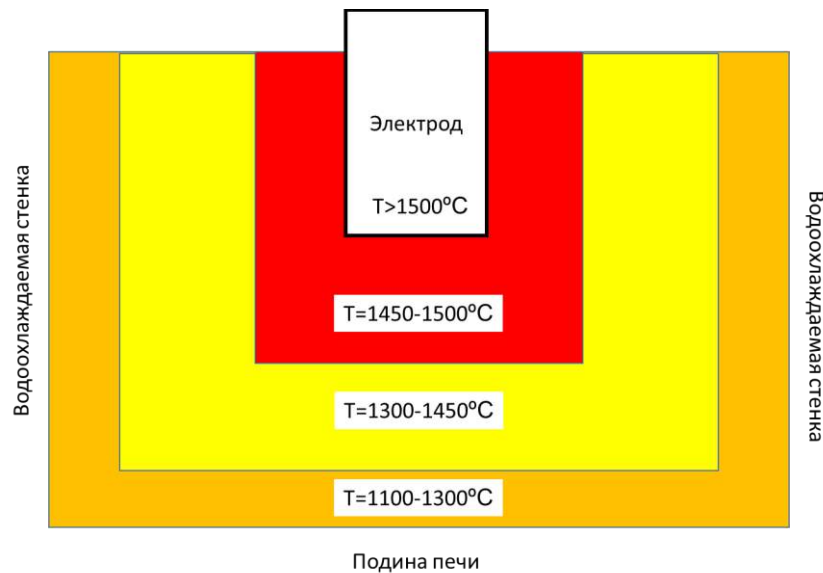


Рисунок 4.18 – Распределение температуры в плавильном пространстве печи

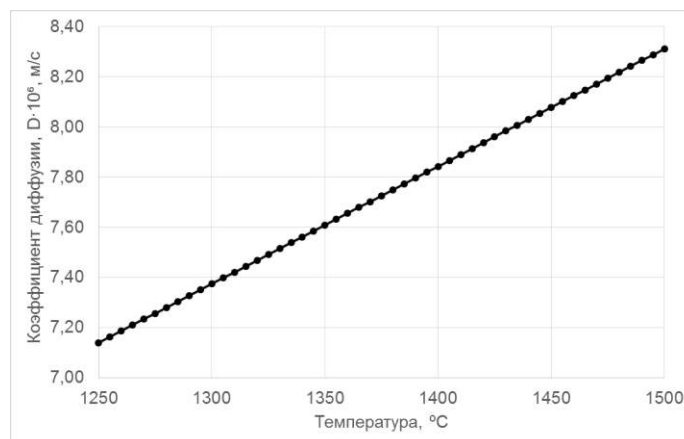


Рисунок 4.19 – Изменение коэффициента диффузии кислорода (D , м²/с) в зависимости от температуры

Оценка фугитивности кислорода $\log f_{\text{O}_2}$ проводилась аналитически с помощью кислородных буферов (вюстит/магнетит – WM, железо/вюстит – IW, кварц/фаялит/магнетит – QFM, магнетит/гематит – MH, никель/оксид никеля – NNO и др.), отвечающих определенному окислительно-восстановительному состоянию системы. По величине $\log f_{\text{O}_2}$ можно косвенно оценить, находится ли исследуемая система выше, ниже или между буферными равновесиями, и охарактеризовать ее состояние относительно кислородных буферов, то есть сказать о том, какая среда – окислительная или восстановительная и тем самым определить характер фазообразующих процессов в расплаве, а именно какой тип реакций протекает (первичная или вторичная). Важным моментом является то, что по величине фугитивности можно установить, могут ли в расплаве образоваться шпинелиды.

По существующим представлениям [22, 35] силикатные расплавы сложены в различной степени ионизированными оксидами, поэтому вероятность образования тех или иных минеральных фаз зависит от окислительной способности оксида и кислорода.

Особенно важно учитывать фугитивность в расплавах по составам 5-8 и 14, где окислительная способность Cr(VI) выше, чем молекулярного кислорода. Это означает, что кислород не может окислить Cr(III) до Cr(VI). Значит, что хром в виде оксида хрома (Cr_2O_3) в силикатном расплаве в присутствии кислорода переходит в комплексы типа $(\text{CrO}_2)^-$, из которых формируются шпинели. При этом также известно [28], что рост фугитивности кислорода создает условия, благоприятные для кристаллизации шпинелидов [2, 23, 43]. Условием кристаллизации шпинели является наличие определенного количества кислорода, то есть определенный уровень его фугитивности f_{O_2} . В работах [29, 60, 95, 291] указывается, что при величине $\log f_{\text{O}_2}$ (окислительности) расплава выше -10 , за счет флюидонасыщения создаются благоприятные условия для массовой кристаллизации хромшпинелидов.

Расчет величины $\log f_{\text{O}_2}$ был произведен в кислородном буфере QFM (кислородный буфер кварц/ фаялит/магнетит) с помощью программного

обеспечения «КОМАГМАТ 3.0». Зависимость изменения фугитивности кислорода от температуры для рассматриваемых в работе экспериментальных составов представлены на рис. 4.20 (не представлены составы 3 и 11, так как они отдельно рассмотрены как расплавы с ликвацией в параграфе 4.2). Установленные зависимости изменения фугитивности кислорода показывают, что для всех составов без ликвации среда в процессе плавки изменяется равномерно без пиков или скачков, вначале является окислительной, а при приближении к температуре кристаллизации сменяется восстановительной. Этапы фазообразования при этом определяются оксидным составом расплава, выраженным через отношение в расплаве $\text{SiO}_2/\text{RO} = \sum \text{RO} + \text{R}_2\text{O} + \text{R}_2\text{O}_3$ и летучестью кислорода ($\log f\text{O}_2 = -9,6 \dots -5,5$). Изменение состава жидкой фазы сопровождается изменением фугитивности кислорода (см. рис. 4.20). Для формирования шпинельной фазы необходимо $\text{SiO}_2/\text{RO} = 0,91 \dots 0,96$, ($\log f\text{O}_2 = -8,00 \dots -6,76$); формированию пироксеновой фазы соответствует $\text{SiO}_2/\text{RO} = 0,96 \dots 1,03$, ($\log f\text{O}_2 = -8,21 \dots -8,00$); началу формирования стеклофазы соответствует $\text{SiO}_2/\text{RO} = 0,92$, ($\log f\text{O}_2 = -8,54$); расслоению расплава на две жидкие фазы соответствует $\text{SiO}_2/\text{RO} = 1,08 \dots 1,15$, ($\log f\text{O}_2 = -8,52 \dots -8,08$).

Для состава с добавлением хромитовой руды, отходов ОАО «ПЗГО» и доменных шлаков ОАО «ЧМЗ» характер изменения фугитивности кислорода является благоприятным для формирования шпинелидов [10, 24]. Для расплава составов с добавлением отходов Качканарского ГОКа характерна наиболее низкая окисленность среды и более высокая скорость нарастания ее величины на протяжении всего процесса плавки, что позволяет говорить о том, что шпинелиды в таких условиях не образуются.

По причине того, что в плавильном пространстве печи устанавливается градиент температур и, как следствие, градиент по активности кислорода, реакции фазообразования в расплаве протекают с разными скоростями. Кроме того, несмотря на то что обменные и окислительные реакции преобладают в расплаве,

на подине за счет снижения температуры создаются условия для восстановления, в этой зоне, как правило, скапливается расплав восстановленного железа.

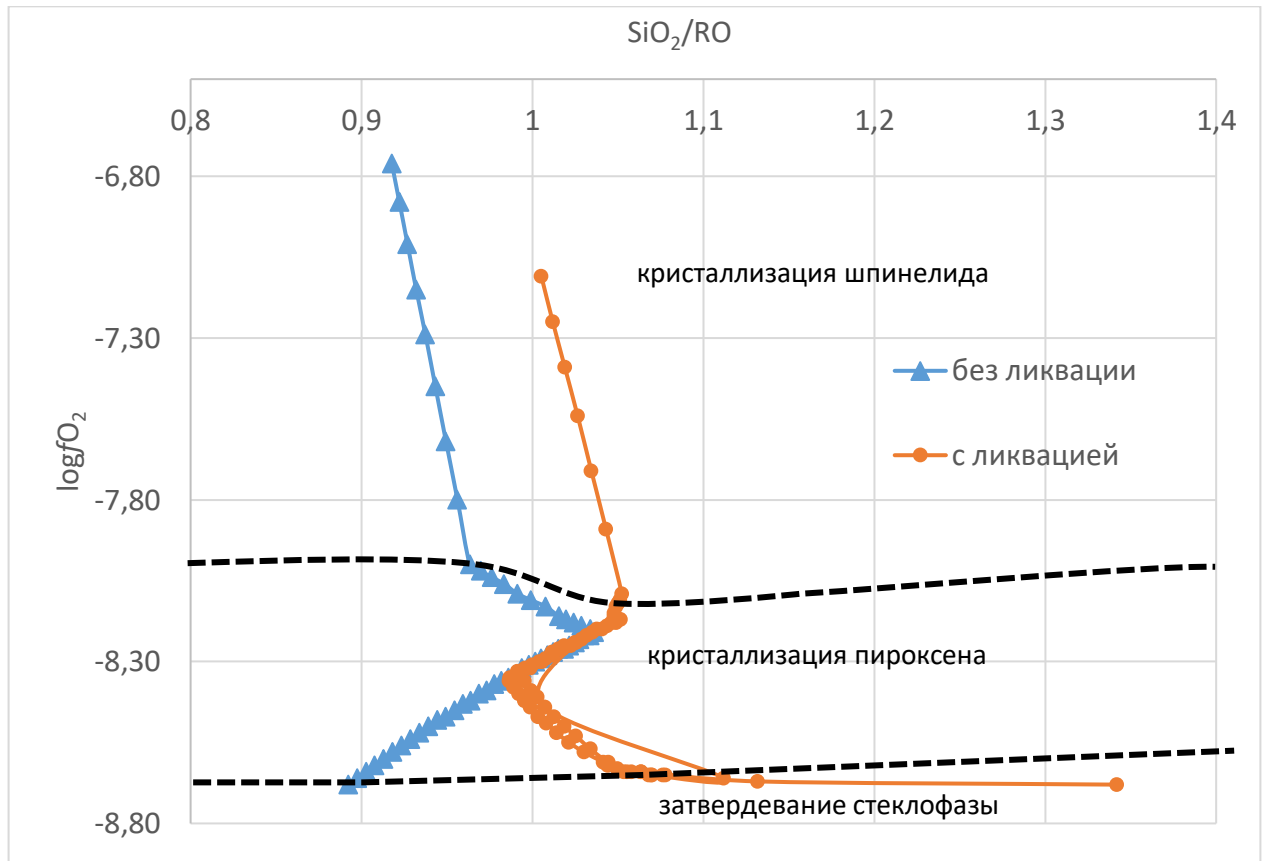


Рисунок 4.20 – Зависимость величины летучести (фугитивности) кислорода от соотношения в жидкой фазе SiO_2/RO , пунктиром обозначены границы по точкам перехода

Реакция образования кристаллов шпинелида протекает в плавильном пространстве в зоне близости от электрода и является переломным событием в фазообразовании, поскольку влияет на динамику изменения содержания оксидов в жидкой фазе [6].

Шпинелиды являются первыми кристаллизующимися фазами, их зарождение и рост продолжается ростом основных кристаллических фаз, которые были идентифицированы методом РФА (рис. 4.21–4.23, табл. 4.3–4.5).

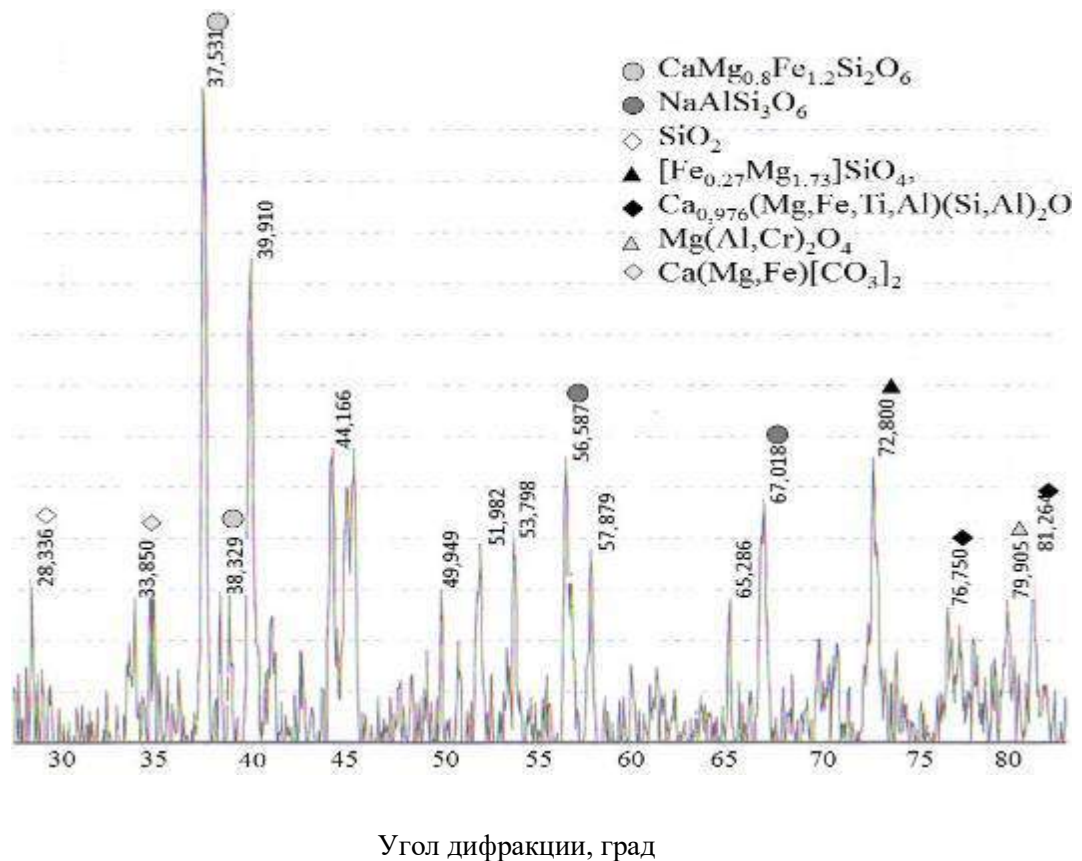


Рисунок 4.21 – Диффрактограмма камнелитового материала на основе составов 1-4
 Таблица 4.3 – Расшифровка диффрактограммы камнелитового материала на основе составов 1-4

Фаза	Относительная интенсивность отражений*	Межплоскостное расстояние $d \cdot 10^{-10}$, м
SiO ₂	118	3,9547
Клинопироксены		
CaMg _{0,8} Fe _{1,2} Si ₂ O ₆	462	3,0090
	102	2,9486
	238	1,2442
Ca _{0,976} (Mg,Fe,Ti,Al)(Si,Al) ₂ O ₆	131	1,5592
	136	1,4865
Шпинелид		
Mg(Al,Fe) ₂ O ₄	321	2,8363
	122	1,4138
	94	1,5074
Оливин		
[Fe _{0,27} Mg _{1,73}]SiO ₄	238	1,5132
	212	1,6312
Плагиоклаз		
NaAlSi ₃ O ₆	207	2,0422
	164	1,7534

*Интенсивность самого яркого пика принимают за 100, интенсивность остальных пиков оценивают в долях от него. Относительная интенсивность равна отношению пика исследуемой фазы к самому яркому (I/I_0)

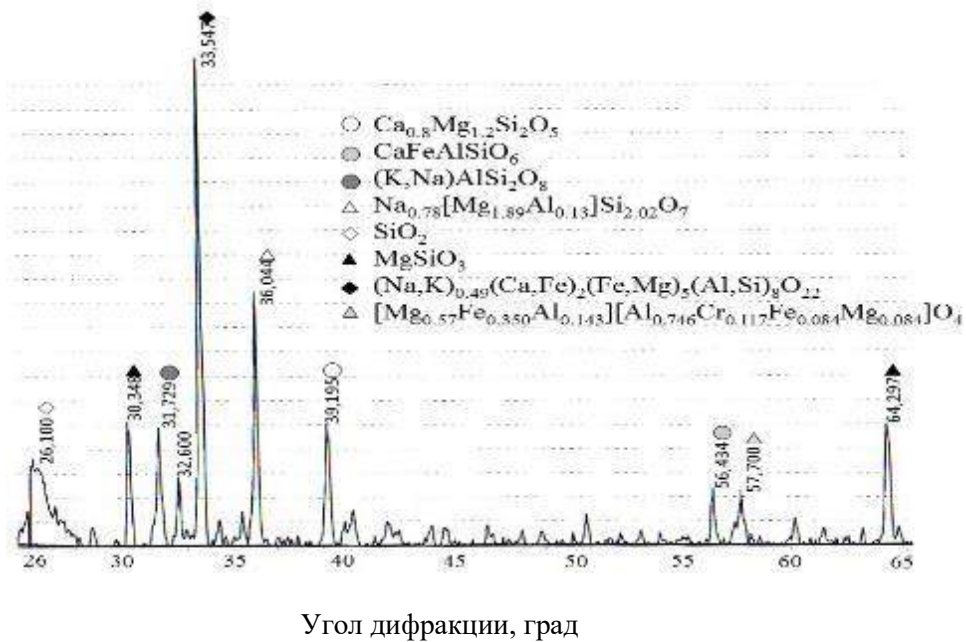


Рисунок 4.22 – Дифрактограмма камнелитового материала на основе составов 5–8,14
 Таблица 4.4 – Расшифровка дифрактограммы камнелитового материала на основе составов 5–8, 14

Фаза	Относительная интенсивность отражений	Межплоскостное расстояние $d \cdot 10^{-10}$, м
SiO ₂	608	4,2869
	290	1,2416
	264	1,1924
	591	1,1506
Ортопироксен		
MgSiO ₃	408	1,1539
	910	1,8191
	627	3,5410
Плагиоклазы		
(K,Na)AlSi ₂ O ₈	463	3,4489
Na _{0,78} [Mg _{1,89} Al _{0,13}] Si _{2,02} O ₇	1581	3,1288
	383	1,2464
(Na,K) _{0,49} (Ca,Fe) ₂ (Fe,Mg) ₅ (Al,Si) ₈ O ₂₂	3405	3,3542
Клинопироксен		
Ca _{0,8} Mg _{1,2} Si ₂ O ₅ ,	714	2,8860
	280	1,2540
CaFeAlSiO ₆	98	1,6380
	360	2,0473
Шпинелид		
[Mg _{0,57} Fe _{0,350} Al _{0,143}] [Al _{0,746} Cr _{0,117} Fe _{0,084} Mg _{0,084}]O ₄	328	1,8191
	137	1,3830
	256	1,2816
	253	1,3756

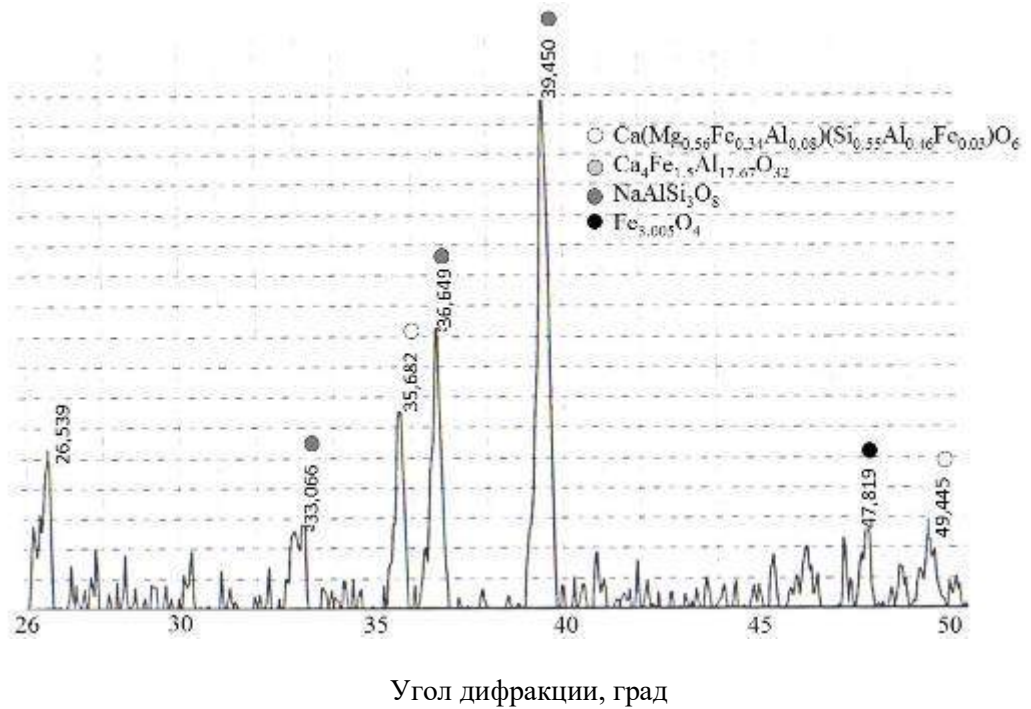


Рисунок 4.23 – Дифрактограмма камнелитового материала на основе составов 9–12
 Таблица 4.5 – Расшифровка дифрактограммы камнелитового материала на основе составов 9–12

Фаза	Относительная интенсивность отражений	Межплоскостное расстояние $d \cdot 10^{-10}$, м
Клинопироксены		
$\text{Ca}(\text{Mg}_{0,56}\text{Fe}_{0,34}\text{Al}_{0,08})(\text{Si}_{0,55}\text{Al}_{0,16}\text{Fe}_{0,03})\text{O}_6$	226	3,1595
	102	2,3145
	134	1,4515
$\text{Ca}_4\text{Fe}_{1,5}(\text{Al},\text{Si})_{17,67}\text{O}_{32}$	613	2,8681
	214	1,7589
Плагиоклаз		
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	91	3,4017
	335	3,0788
Магнетит		
$\text{Fe}_{3,005}\text{O}_4$	99	2,3883
	366	1,2832

Согласно результатам РФА основными фазами литых стеклокристаллических материалов, полученных из экспериментальных составов, являются клинопироксен, ортопироксен, оливин и плагиоклаз. На дифрактограммах также присутствуют пики кварца, указывающие на локальную упорядоченность в стеклофазе.

По данным полученным, методом РФА, а также по динамике изменения содержания оксидов в составе жидкой и твердой фаз (с помощью программного обеспечения «КОМАГМАТ 3.0») были получены зависимости, характеризующие состав твердой фазы литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава в процессе затвердевания и кристаллизации (рис. 4.24) до температуры экспозиции T_9 (степень переохлаждения $\Delta T = T_0 - T_9$).

Согласно установленным зависимостям, процесс кристаллизации начинается с образования шпинелидов, по мере их роста в расплаве протекают процессы образования малых количеств оливина и плагиоклаза, по достижении температуры 1300–1350 °С в расплаве вокруг шпинелидов образуются вначале клинопироксены, а затем ортопироксены. В расплавах на основе составов 3 и 11 по причине ликвационной дифференциации кристаллические фазы на разной стадии переохлаждения содержание ортопироксена попеременно сначала высокое, а затем низкое, что указывает на процессы перекристаллизации при $\Delta T = 100...150$ °С. Последовательное образование фаз в процессе затвердевания и кристаллизации и высокая активность подвижного составляющего – миналов, содержащих кислород, указывает на необходимость оценки распределения компонентов между фазами.

Показателем, позволяющим определить распределение оксидных составляющих между фазами, является коэффициент распределения (K_p), его используют для построения диаграмм соответствия. Диаграммы соответствия представляют собой графическую зависимость в координатах x_b^N/x_c^N , где N и M – фазы, между которыми распределяются компоненты b и c , а x – количество компонента в фазе, % [19, 25].

Эти зависимости представляют собой кривые, проходящие через начало координат. Угол кривой, описывающей эту зависимость, по отношению к началу координат зависит от величины распределения оксидных компонентов между фазами. Такие диаграммы позволяют определить содержание компонентов фазы относительно друг друга. Если $K_p > 1$, то фаза M всегда содержит больше

компонента b , чем N , и наоборот, если $Kp < 1$, то фаза M всегда содержит меньше компонента b , чем N .

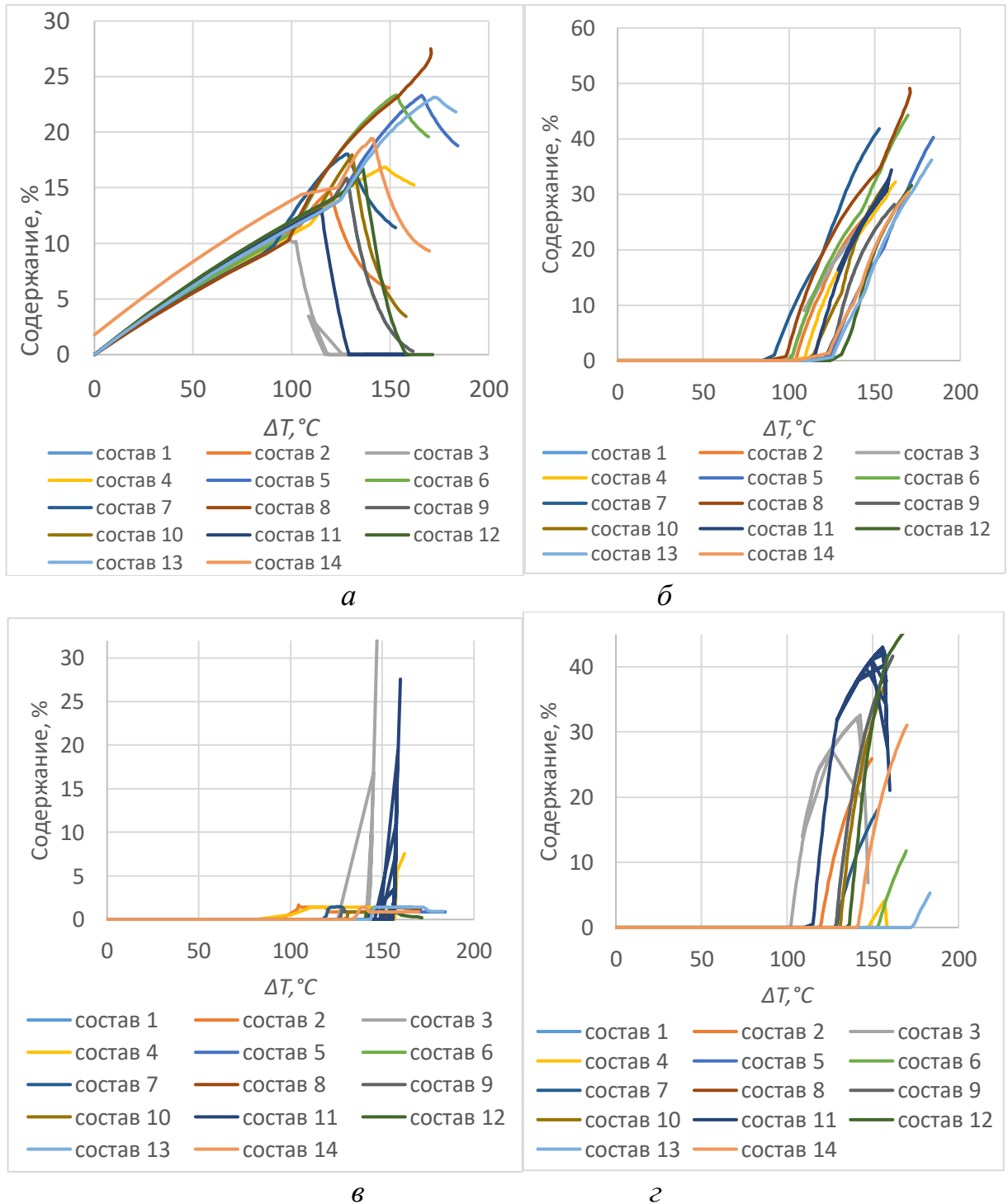


Рисунок 4.24 – Изменение содержания основных фаз в твердой составляющей литых стеклокристаллических материалов в процессе затвердевания: *а* – оливин; *б* – плагиоклаз; *в* – ортопироксен; *г* – клинопироксен

Применительно к литым стеклокристаллическим материалам диаграммы соответствия (рис. 4.25) позволяют определить тип и характер реакции, который обуславливает установленное распределение компонента. Для каменного литья характерны реакции первого порядка «клинопироксен–ортопироксен» и второго порядка «оливин–ортопироксен».

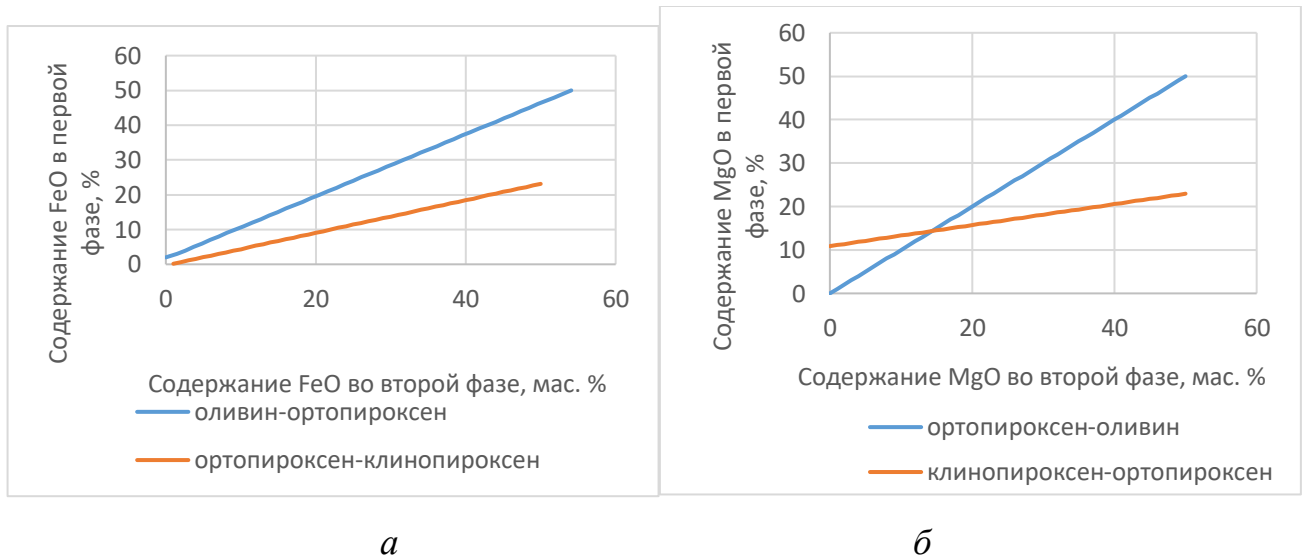
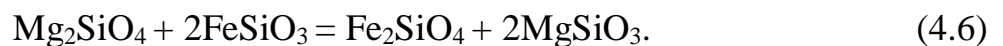
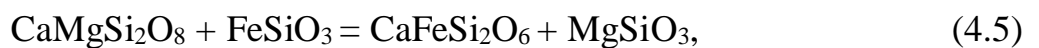


Рисунок 4.25 – Распределение оксидов железа и магния между фазами

Распределение компонентов фаз выражается обменными реакциями:



Коэффициент распределения железа для ортопироксена и клинопироксена составляет 1,86–2,35, это означает, что в экспериментальных составах ортопироксен всегда содержит железа больше, чем клинопироксен. Коэффициент распределения для оливина и ортопироксена составляет 0,03–0,2, а это означает, что оливин содержит больше железа, чем ортопироксен. Содержание магния в продуктах указанных реакций изменяется обратно пропорционально содержанию железа.

Таким образом, установлено, что внутренняя и внешняя диффузии кислорода в расплавах на основе экспериментальных составов в условиях электродуговой

плавки с графитовым электродом в зависимости от расстояния до электрода и, соответственно, температуры изменяется в диапазоне $(7...8) \cdot 10^6$ м²/с. Это указывает на то, что в расплаве ионные комплексы, содержащие кислород, участвуют в обменных реакциях.

Фугитивность кислорода в рассмотренных расплавах в процессе плавки изменяется равномерно, от окислительной к восстановительной. Формирование шпинелидов характерно для состава с добавлением хромитовой руды, отходов ОАО «ПЗГО» и доменных шлаков ОАО «ЧМЗ», но не для составов с добавлением отходов Качканарского ГОКа. Согласно установленным зависимостям, процесс кристаллизации начинается с образования шпинелидов, и по мере их роста, параллельно, в расплаве протекают процессы образования малых количеств оливина и плагиоклаза, и по достижении температуры 1300–1350 °С в расплаве вокруг шпинелидов образуются сначала клинопироксены, а затем ортопироксены. В ликвационных составах фазы несмесимости отличаются содержанием орто- и клинопироксенов. Для рассмотренных составов литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава характерны обменные реакции «клинопироксен–ортопироксен» и «оливин–ортопироксен», которые выражены в перераспределениях ионных групп, содержащих магний и железо. Установлены коэффициенты распределения магния и железа между фазами и получены диаграммы соответствия.

4.5. Реакции фазообразования в зонах плавильного пространства электродуговых печей

В предыдущем параграфе рассмотрена диффузия кислорода в материал электрода, которая сопровождается переходом продукта взаимодействия материала электрода и кислорода – диоксида углерода в расплав. Диффузия диоксида углерода осуществляется на нескольких фронтах – на поверхности электрода и графитовой подины, на поверхности контакта расплава с атмосферой и внутри расплава между областями, находящимися на разном расстоянии от

электрода, то есть между областями с разной скоростью теплоотвода, а значит, и различной скорости диффузии. В исследованиях установлено, что в расплаве при плавлении в электродуговой установке можно выделить четыре характерные зоны (рис. 4.26), отличающихся по величине температуры [147]. 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. Наконец, характерной зоной для электродугового переплава является подовый слой, в котором концентрируются восстановленное железо и кремний.

С точки зрения фазообразования в практике получения литых стеклокристаллических материалов наибольший интерес представляют процессы, происходящие в зонах с различной скоростью теплоотвода 2 и 3 (см. рис. 4.26).

Основным компонентом расплава является диоксид кремния, причем кремнекислородные тетраэдры в расплаве имеют тенденцию к разной форме мотивов соединений кремнекислородных тетраэдров характерных для силикатов.

В зоне 1 углерод от электрода частично переходит в расплав, в результате чего реализуются реакции



В результате представленных реакций вокруг электрода образуется область высокой концентрации CO, учитывая вязкость расплава, это приводит к тому, что в зоне около электрода возникает вспененный слой.

Наличие вторичного оксида углерода предполагает постоянную и высокую концентрацию газа в верхних слоях расплава, что является фактором, поддерживающим зонированность расплава.

В зоне 2 преобладают процессы восстановления оксидов железа, а в зоне 3 – окисления – образование шпинелидов и последующие реакции образования пироксенов и силикатов, разнообразие которых обеспечивается при ионном обмене между двумя этими зонами.

Оксид хрома взаимодействует с компонентами расплава [235, 236, 292, 310], в результате образуется шпинелид $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MgO} = \text{MgCr}_2\text{O}_4$, состав которого формируется при изоморфных замещениях $\text{Cr}^{3+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$; $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$; $\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow (\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})\text{O}_4$ и взаимодействии с оксидом углерода $\text{Mg}(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4 + \text{CO} \rightarrow [\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}][\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mg}]_2\text{O}_4 + \text{CO}_2$.

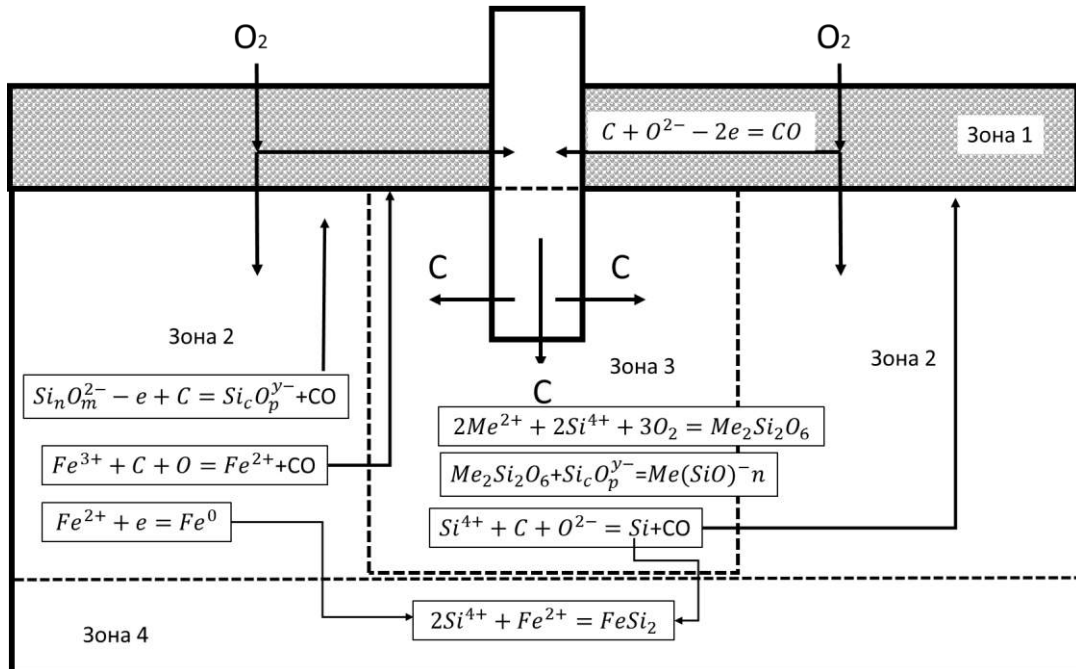


Рисунок 4.26 – Зоны плавильного пространства при электродуговом переплаве с графитовым электродом: зона 1 – вспененный поверхностный слой, насыщенный флюидной фазой; зона 2 – расплав, контактирующий со стенками печи, интенсивный теплоотвод; зона 3 – расплав, контактирующий с электродом, максимальная ионная диссоциация; зона 4 – подовый слой, в котором концентрируются восстановленное железо и кремний

При отсутствии оксида хрома шпинелеобразование начинается между оксидами кальция и кремния $\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3$, состав шпинелида формируется при изоморфизме $\text{Ca}^{2+} + \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Al}^{3+}$; $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Ca}_2\text{FeAl}_9\text{O}_{16}$.

С понижением окисленности среды формируются пироксеновые фазы и силикаты при реализации следующих реакций $2\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = \text{MgSiO}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$; $\text{CaSiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{MgO} + \text{SiO}_2 = \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2 = (\text{Na,K})(\text{Ca,Fe})_2(\text{Fe,Mg})_4(\text{Al,Si})_8\text{O}_{22}$ с участием изоморфных замещений $\text{Si}^{4+} + \text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Ca}^{2+}$; $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$; $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{Al}^{3+}$; $\text{Ca}^{2+} + \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Al}^{3+}$; $\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Al}^{3+}$; $3\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{вакансия} + 2\text{Fe}^{3+}$.

По мере снижения окисленности среды в зоне 4 на подине реализуются следующие восстановительные процессы $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + \text{O}_2 \uparrow = 2\text{FeO} + 3\text{CO} \uparrow$; $\text{FeO} + 3\text{C} + \text{O}_2 \uparrow = \text{Fe} + 3\text{CO} \uparrow$; $\text{SiO}_2 + 4\text{C} + \text{O}_2 \uparrow = \text{Si} + 4\text{CO} \uparrow$.

В табл. 4.6 и на рис. 4.27 указаны все изоморфные замещения, реализуемые в процессе плавки камнелитых расплавов.

Таким образом, определена номенклатура процессов в расплаве литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава при плавлении в электродуговых установках с графитовым электродом.

Таблица 4.6 – Изоморфные замещения в кристаллических фазах литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава

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

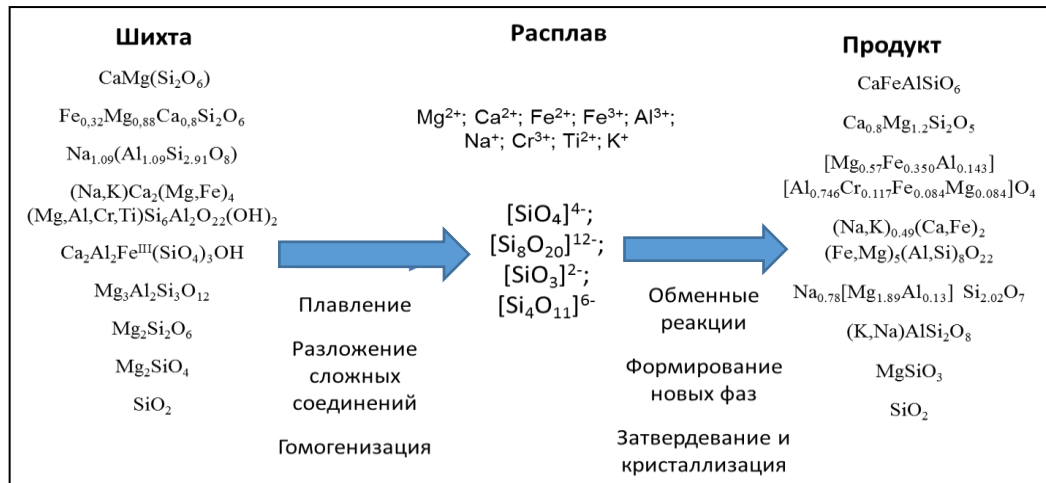


Рисунок 4.27 – Схема процесса формирования продукта кристаллизации расплава для получения износостойкого литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава

Выводы по главе 4

1. Определены угловые коэффициенты для зависимостей изменения вязкости экспериментальных составов от температуры и определен диапазон температур с оптимальным значением вязкости ниже 20 Па·с.
2. Установлено, что в интервале температур 1360–1230 °С ($\Delta T = 0...120$ °С) при переходе от 100 % жидкой фазы к 85–95 % ее количество сокращается при охлаждении на 1 °С в среднем на 0,12 %, а в интервале 1230–1170°С ($\Delta T = 120...160$ °С) при количестве жидкой фазы 85–95 % до 4–7 % с понижением температуры на 1 °С количество жидкой фазы сокращается на 1,6 %.
3. Определено, что количество стеклофазы в экспериментальных составах от 4,5 до 6,3 %.
4. Установлено, что составы с 20%-ным содержанием отходов Качканарского ГОКа (состав 3) и расплавов на основе шихты с 20%-ным содержанием доменного шлака ОАО «ЧМЗ» (составы 11 и 12) при плавлении образуют две ликвационные фазы в интервале температур 1185–1175 °С.
5. Установлено, что при степени переохлаждения $\Delta T < 10$ °С, когда количество жидкой фазы достигает 80–95 %, количество центров кристаллизации

не превышает $800 \text{ шт./мм}^3 \cdot \text{мин}$, а при $\Delta T > 110 \text{ }^\circ\text{C}$, с уменьшением количества жидкой фазы до 40–59 %, скорость зарождения центров кристаллизации возрастает до $(1,7 \dots 3,5) \cdot 10^5 \text{ шт./мм}^3 \cdot \text{мин}$. Экспериментально доказано, что процесс роста зародышей кристаллизации приводит к образованию сферолитов.

6. Установлено, что в зависимости от расстояния до электрода и, соответственно, температуры диффузия кислорода в расплаве изменяется в диапазоне $(7 \dots 8) \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{с}$.

7. Определена номенклатура процессов в расплаве при плавлении в электродуговых установках с графитовым электродом.

8. Формирование шпинелидов характерно для состава с добавлением хромитовой руды, отходов ОАО «ПЗГО» и доменных шлаков ОАО «ЧМЗ», но не для составов с добавлением отходов Качканарского ГОКа.

9. Управлять величиной вязкости расплавов стеклокристаллических материалов возможно при использовании добавок с определённым количественным отношением грамм-ионов серы и фосфора к грамм-ионам Al^{3+} , Fe^{3+} , V^{5+} , Cr^{3+} . Если указанное соотношение в добавке выше аналогичного соотношения основы в 3–20 раз, то величина вязкости снижается на 10 %.

10. Выявлено, что, если в процессе формирования структуры литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава с понижением температуры в расплаве присутствует ликвационная дифференциация, это приводит к уменьшению количества стеклофазы относительно аналогичных условий в расплавах без ликвации.

11. При ликвации расплава на две жидкие фазы в каждой из них возникает свой уровень фугитивности кислорода, что приводит к интенсификации обменных реакций и способствует росту кристаллических образований.

12. Отношение скорости роста центров кристаллизации к скорости зарождения центров кристаллизации v_p/v_z определяет размер кристаллических образований – сферолитов, функция, описывающая этот процесс, имеет экспоненциальный характер.

13. Установлено, что состав фаз кристаллических составляющих литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава определяется фугитивностью кислорода в миналах, присутствующих в расплаве, и типом обменных реакций с их участием. Величина фугитивности в процессе плавки изменяется равномерно, сначала фугитивность является окислительной, а по мере охлаждения становится всё более восстановительной. Для рассмотренных составов сырьевых композиций характерны обменные реакции «клинопироксен–ортопироксен» и «оливин–ортопироксен», которые выражены в перераспределениях оксидных миналов, содержащих магний и железо. Установлены коэффициенты распределения магния и железа между фазами и получены диаграммы соответствия.

14. Установлено, что процесс кристаллизации литых стеклокристаллических материалов на основе рассмотренных составов начинается с образования шпинелидов, и по мере их роста, параллельно, в расплаве протекают процессы образования малых количеств оливина и плагиоклаза, и по достижении температуры 1300–1350 °С в расплаве вокруг шпинелидов образуются сначала клинопироксены, а затем ортопироксены.

Глава 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ЛИТЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ШПИНЕЛИД-ПИРОКСЕНОВОГО СОСТАВА

Научные результаты, изложенные в данной главе, опубликованы в работах [3, 4, 7, 12, 17, 18, 19, 21, 76, 105, 107, 111, 112, 116, 119, 121, 128, 129, 130, 132, 138, 139, 142, 144, 145, 146, 148, 155, 167, 168, 169, 171, 174, 175, 180, 181, 182, 183, 200, 222, 240, 247, 320].

В пятой главе рассматриваются материаловедческие характеристики литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава, полученных на природной и техногенной сырьевой основе.

В параграфе 5.1 показано, что структурные особенности, обеспечивающие функциональные характеристики материалов, формируются при внедрении в базовую основу компонентов, содержащих ионы и ионные комплексы, образующие изоморфные замещения. Во параграфе 5.2 устанавливаются характеристики отдельных структурных составляющих, а также предлагается рассмотреть структуру литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава как композитную, а свойства отдельных составляющих использовать для определения и прогнозирования характеристик материала в совокупности. В параграфах 5.3 и 5.4 рассматриваются результаты исследований механических свойств литых стеклокристаллических материалов, полученных из экспериментальных составов, при статических и ударно-волновых нагрузках. В параграфе 5.5 описываются выявленные взаимосвязи морфометрических параметров структуры литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава и его функциональных свойств.

Установки и методы исследований, с помощью которых получены изложенные в пятой главе результаты, как стандартные, так и модернизированные, а также предложенные автором, подробно описаны в параграфах 2.3 и 2.4.

5.1. Исследование составляющих и морфометрических параметров структуры литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава на основе природного и техногенного сырья

Наиболее наглядно оценить характеристики структуры литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава в контексте диссертационной работы представляется возможным через сравнение и сопоставление данных материаловедческих исследований. Для этого в параграфе сначала рассматриваются характеристики фазового состава и отдельных структурных составляющих материалов, полученных из экспериментальных составов.

Структура литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава из габбродолерита Ломовского месторождения с добавками отходов Качканарского ГОКа включает: шпинелид, пироксен (ортопироксен и клинопироксен), плагиоклаз и стеклофазу (рис. 5.1, табл. 5.1). Автоматизированными средствами анализа изображений и статистической обработкой данных было определено соотношение и размер структурных составляющих.

Составляющие шпинелида имеют четырехгранное сечение (см. рис. 5.1, *з*). Форма сечения оценивалась через приведенный коэффициент сферичности [305]. Согласно работе [8] четырёхгранникам соответствует коэффициент сферичности приблизительно равный 0,89. Согласно функции логнормального распределения кристаллов шпинелида по коэффициенту сферичности (рис. 5.2, *а*) медиальный коэффициент сферичности составляет 0,85, пик логнормального распределения достаточно узкий, что говорит о небольшом разбросе значений коэффициента сферичности. Логнормальное распределение кристаллов шпинелида по размеру представлено на рис. 5.2, *в*, величина медиального размера составляет 0,5 мкм. Кристаллы шпинелида встречаются в структуре нерегулярно (рис. 5.2, *б*), в среднем один кристалл шпинелида встречается на 70 мкм² площади поверхности.

Оптической микроскопией установлено, что характер структуры в центральной и периферической зонах различен. В сердцевине литых образцов (до 10 % от объема

материала) обнаружены крупные веретенообразные зерна пироксена с характерным симметричным рисунком в сердцевине (см. рис. 5.1, *в*).

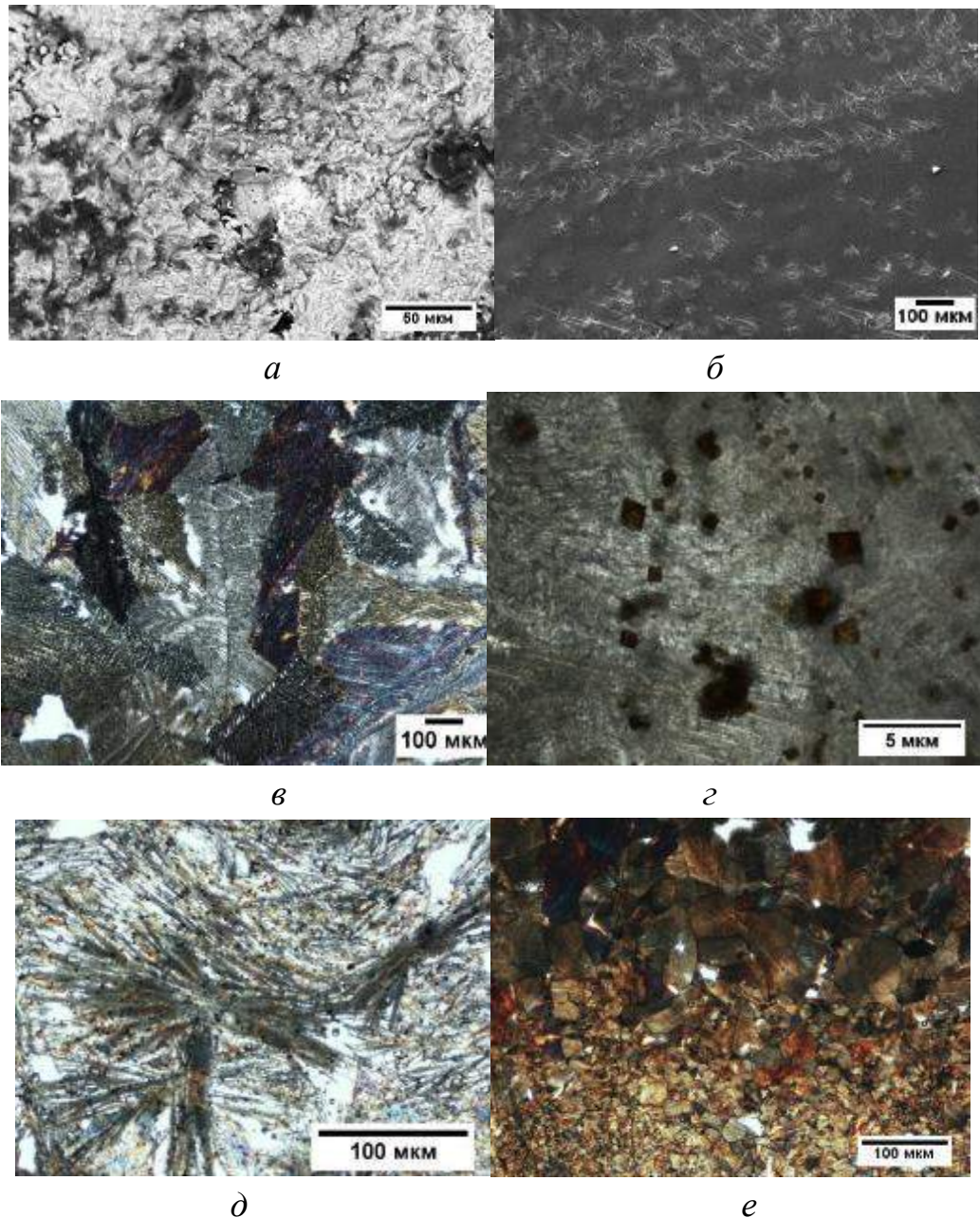


Рисунок 5.1 – Структура литого стеклокристаллического материала на основе составов из габбродолерита Ломовского месторождения с добавками отходов Качканарского ГОКа: *а* – кристаллические фазы без расслоения, РЭМ; *б* – кристаллические фазы с расслоением, РЭМ; *в* – кристаллические фазы, центральная зона, оптическая микроскопия; *г* – шпинелиды, оптическая микроскопия; *д* – расщепление сферолитов, оптическая микроскопия; *е* – периферическая зона отливки, сферолиты, оптическая микроскопия

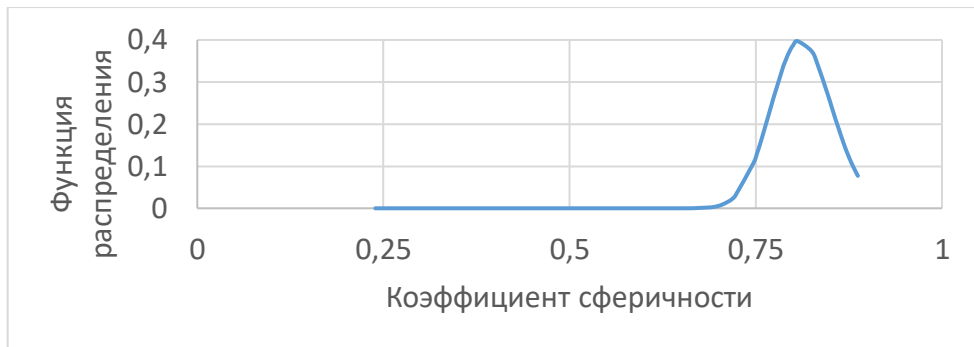
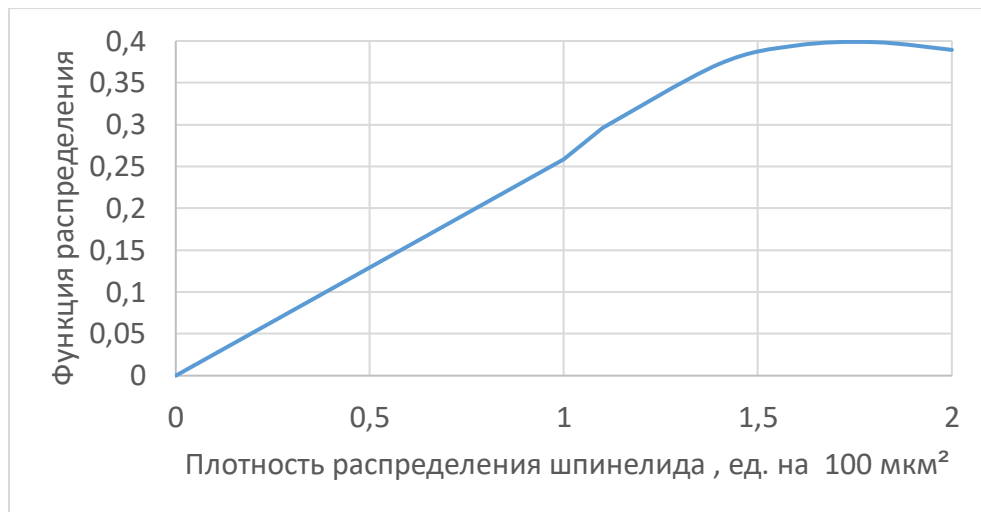
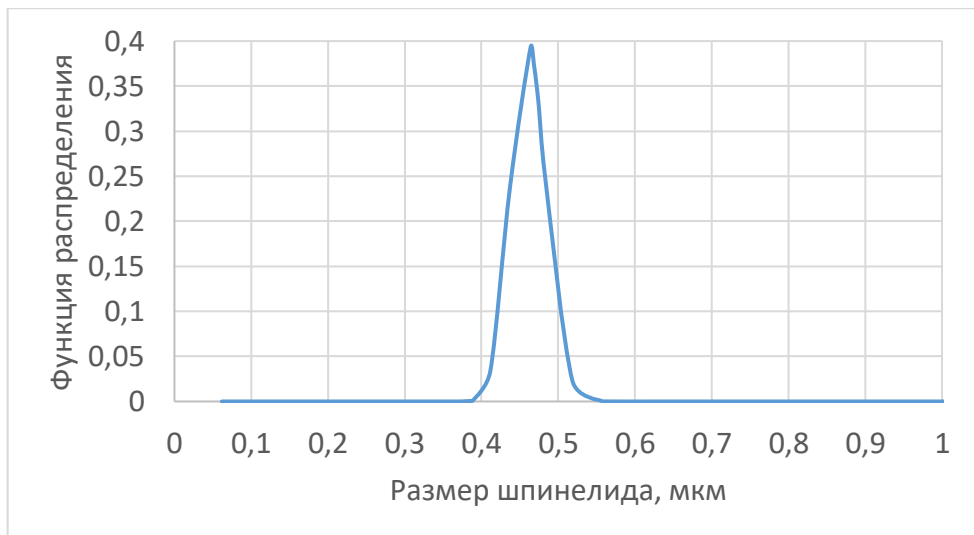
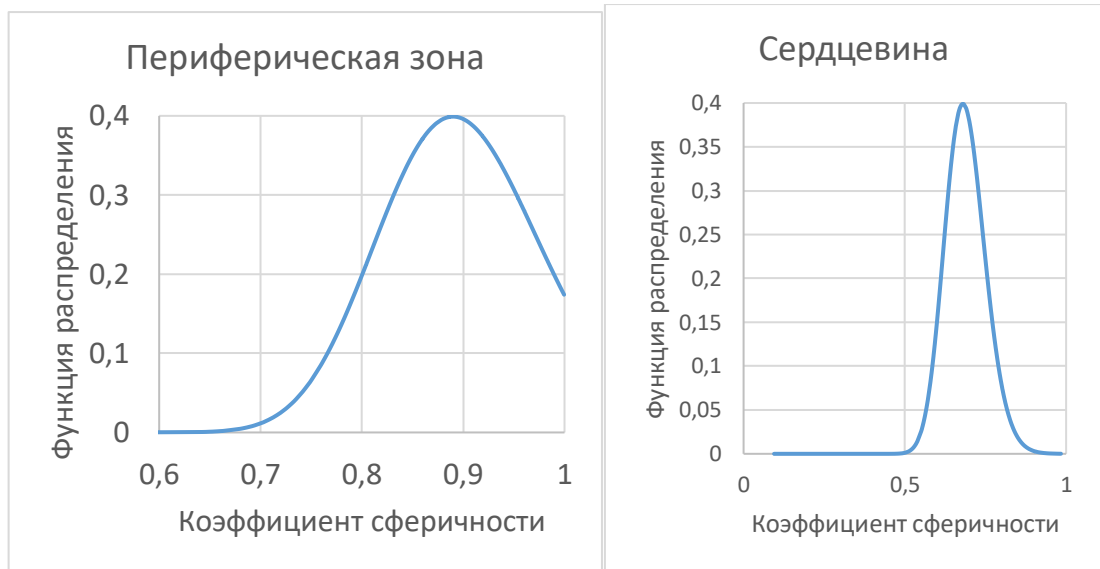
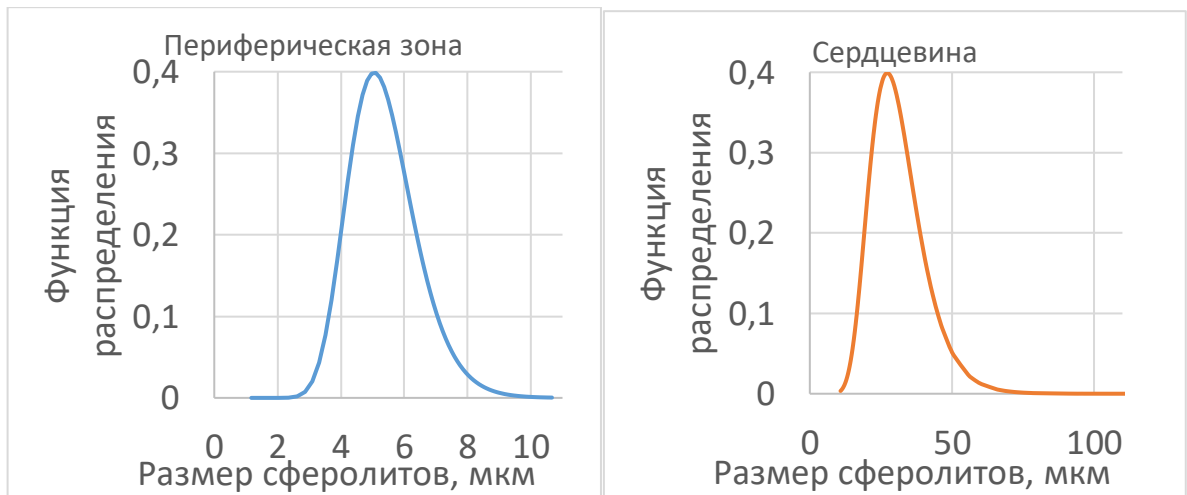
*a**б**в*

Рисунок 5.2 – Логнормальное распределение характеристик шпинелида: *a* – по коэффициенту сферичности; *б* – по количеству на 1 мкм²; *в* – по размеру



а



б

Рисунок 5.3 – Логнормальное распределение характеристик кристаллических составляющих: а – по коэффициенту сферичности; б – по размеру

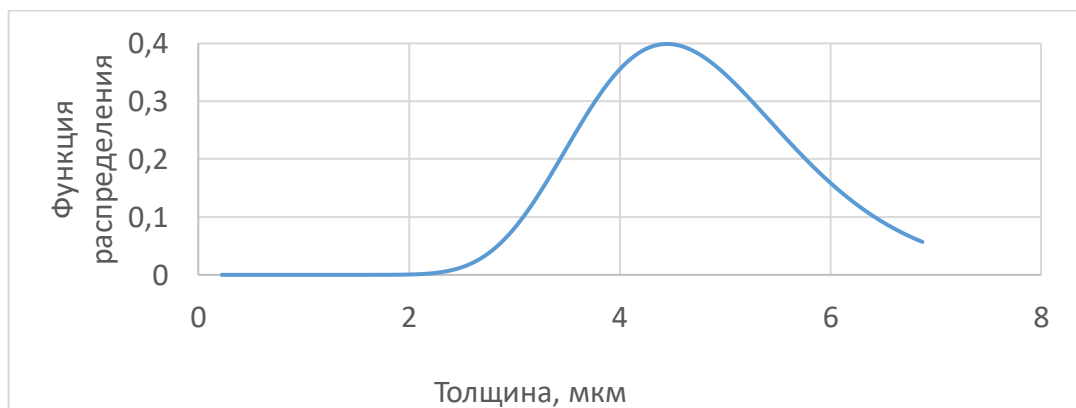


Рисунок 5.4 – Логнормальное распределение толщины прослойки стеклофазы

Таблица 5.1 – Фазовый состав литого материала из габбродолерита Ломовского месторождения с добавками отходов Качканарского ГОКа

Номер состава	Содержание, об. %					
	Ортопироксен	Клинопироксен	Оливин	Плагиоклаз	Шпинелид	Стеклофаза
1	37,7	22,6	7,2	24,3	1,5	6,3
2	37,2	24,1	6,2	24,2	2,0	6,2
3	47,7	38,1	-	6,7	1,7	4,5
4	-	58,2	5,6	28,3	1,6	6,0

Ближе к периферии пироксеновые образования имеют форму сферолитов (рис. 5.1, е), которые состоят из удлиненных волокнистых кристаллических образований со следами расщепления в процессе роста (рис. 5.1, д).

Сферолиты не имеют выраженного центра. Форма и диаметр кристаллических образований в этих зонах были проанализированы методами статистической обработки (рис. 5.3). Медиальный размер зерна в центральной зоне составляет 27,2 мкм, а коэффициент сферичности 0,68. Медиальный размер сферолитов в периферической зоне составляет 5,1 мкм, а коэффициент сферичности 0,89. Полученные данные в результате статистической обработки подтверждают визуально наблюдаемые особенности структуры.

Стеклофаза относительно равномерно распределяется между кристаллическими агрегатами как в периферической зоне, так и в сердцевине, однако в сердцевине ее толщина заметно меньше, медиальная толщина прослойки по всей структуре составляет 4,45 мкм (рис. 5.4). Однако достаточно широкий пик на кривой демонстрирует достаточно широкий разброс этого показателя, в совокупности с наблюдениями это указывает на то, что реальный показатель толщины вероятно имеет значение в 2–2,5 раза ниже и составляет приблизительно 1–2 мкм.

В стеклокристаллическом материале на основе состава из габбродолерита Ломовского месторождения с добавками отходов Качканарского ГОКа в количестве 20 % присутствует расслоение на две жидкие фазы (см. рис. 5.1, б).

Номенклатура составляющих ликвационных материалов менее обширна и включает в себя шпинелиды, ортопироксены, клинопироксен и стеклофазы, оливин не входит. При этом в ликвационных материалах нет разделения на веретенообразные зерна и сферолиты, присутствуют исключительно сферолиты.

Состав структурных составляющих литых стеклокристаллических материалов на основе составов из габбродолерита Ломовского месторождения с добавками отходов Качканарского ГОКа, установленный в ходе РЭМ рентгеноспектральным микрозондовым анализом, представлен в табл. 5.2.

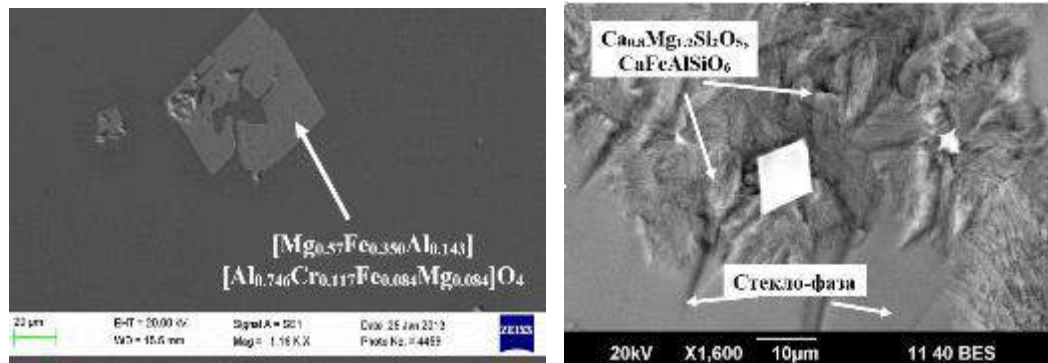
Таблица 5.2 – Состав структурных составляющих литого материала из габбродолерита Ломовского месторождения с добавками отходов Качканарского ГОКа

Фаза	Содержание, мас. %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O
Оливин	37,1– 38,5	0,0	0,0	22,3– 26,5	35,7– 39,1	0,3– 0,5	0,0
Ортопироксен	52,0– 53,4	2,9– 5,2	0,0	12,7– 15,0	26,1– 26,5	1,4– 1,7	0,0
Клинопироксен	49,8– 51,7	4,5– 6,9	0,0	6,2– 9,0	16,7– 16,9	17,6– 19,1	0,0
Плагиоклаз	43,5– 49,2	32,0– 36,9	0,0	0,0	0,0	15,1– 20,2	2,5– 2,8
Шпинелид	0,0	38,2– 40,3	0,0	2,5– 4,5	56,5– 59,3	2,2– 3,7	0,0
Стеклофаза	48,5– 57,3	13,1– 14,6	1,2– 1,7	13,1– 15,4	5,1– 8,4	8,8– 12,7	0,0– 1,9

Литые стеклокристаллические материалы из габбродолерита Ломовского месторождения с добавками отходов ОАО «ПЗГО» также содержат следующие структурные составляющие: шпинелид, пироксен (ортопироксен и клинопироксен), плагиоклаз, оливин и стеклофазу (рис. 5.5, табл. 5.3, 5.4).

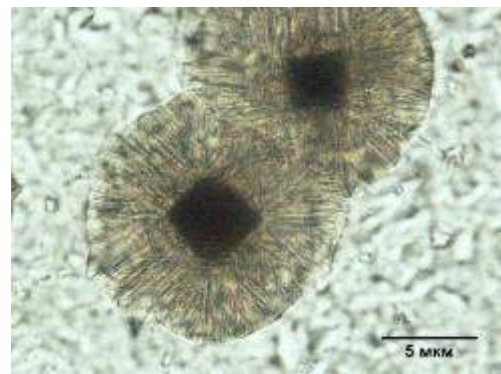
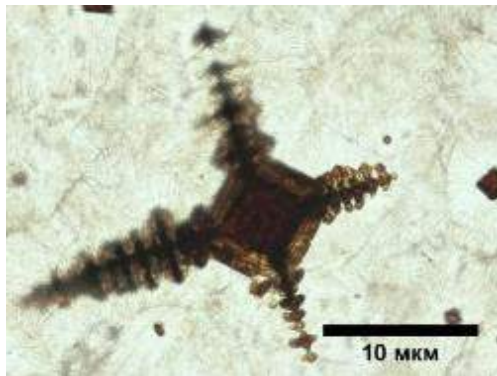
Примечательно, что по достижении содержания шпинелида более 3 % в составе отсутствует ортопироксен и резко увеличивается содержание

клинопироксена и оливина, это указывает на то, что при пороговом содержании шпинелида реакции обмена «оливин–ортопироксен» не реализуются.



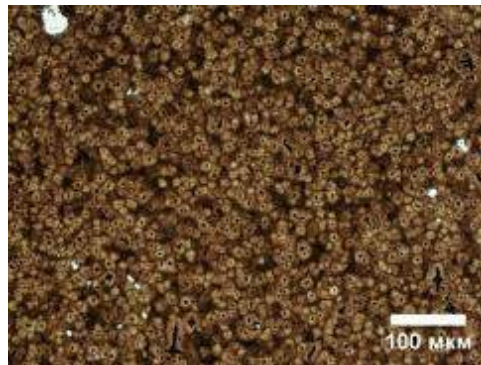
а

б



в

з



д

Рисунок 5.5. – Структура литого стеклокристаллического материала из габбродолерита Ломовского месторождения с добавками отходов ОАО «ПЗГО»: *а* – шпинелид, РЭМ; *б* – сферолит со шпинелидом и стеклофаза, РЭМ; *в* – дендритный рост кристалла шпинелида, оптическая микроскопия; *з* – сферолит, оптическая микроскопия; *д* – общий вид структуры материала, оптическая микроскопия

Шпинелиды в составах с добавками отходов ОАО «ПЗГО», как известно из гл. 4, содержат оксид хрома (см. рис. 4.22, табл. 4.4, 5.4), хотя морфологически составы также представлены кристаллитами, имеющими четырехгранное сечение (см. рис. 5.5, *а*, *б*). Логнормальное распределение кристаллов шпинелида по коэффициенту сферичности (рис. 5.6, *а*), указывает, что медиальный коэффициент сферичности составляет 0,74. Большое отклонение величины коэффициента сферичности от соответствующего четырехграннику обусловлено тем, что некоторые крупные кристаллы шпинелида имеют форму дендритов (рис. 5.5, *в*).

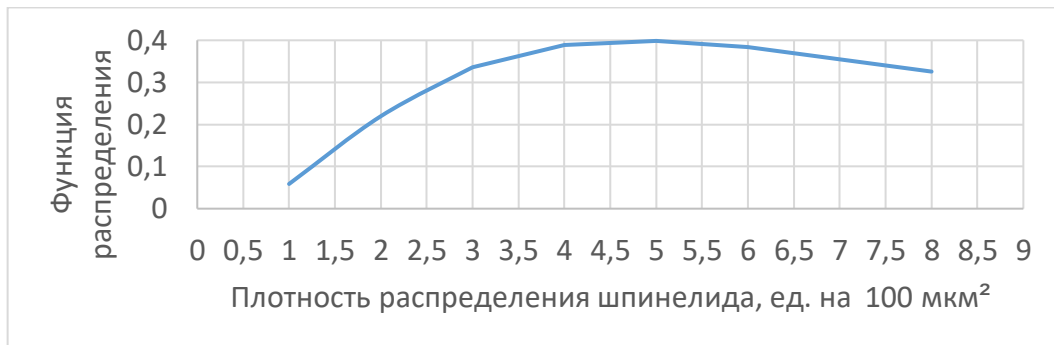
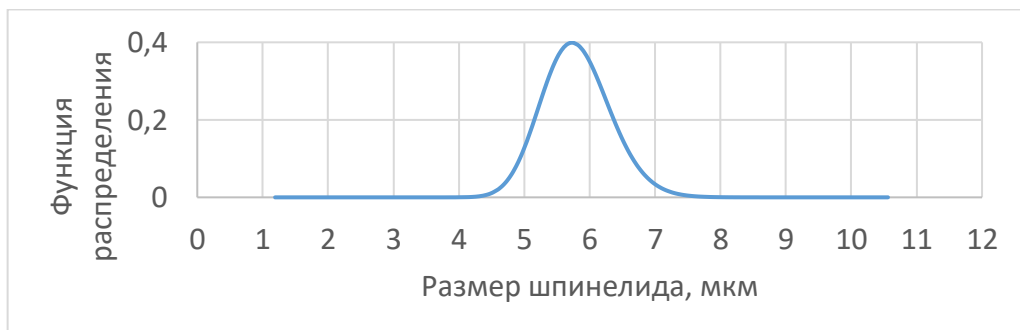
*а**б**в*

Рисунок 5.6 – Логнормальное распределение характеристик шпинелида: *а* – по коэффициенту сферичности; *б* – по количеству на 1 мкм²; *в* – по размеру

Зонированность структуры кристаллитов шпинелида свидетельствует о динамике внешних условий в процессе роста кристаллита. Кристаллиты шпинелида являются регулярной частью структуры (рис. 5.6, б), на 100 мкм² площади поверхности приходится около пяти кристаллов шпинелида (см. рис. 5.5, д). Логнормальное распределение кристаллов шпинелида по размеру представлено на рис. 5.6, в, величина медиального размера составляет 2,3 мкм.

Пироксены формируют ореол вокруг шпинелида в виде отдельных удлиненных волокнистых кристаллических образований с признаками расщепления в процессе роста (см. рис. 5.5, з). В результате расщепления ореола в процессе роста формируется сферолит вокруг шпинелида, который становится его ядром. Медиальный размер сферолита составляет 5,8 мкм, а коэффициент сферичности 0,9 (рис. 5.7).

Стеклофаза относительно равномерно распределяется между кристаллическими агрегатами, образуя сетчатый каркас, медиальная толщина составляет 0,47 мкм (рис. 5.8).

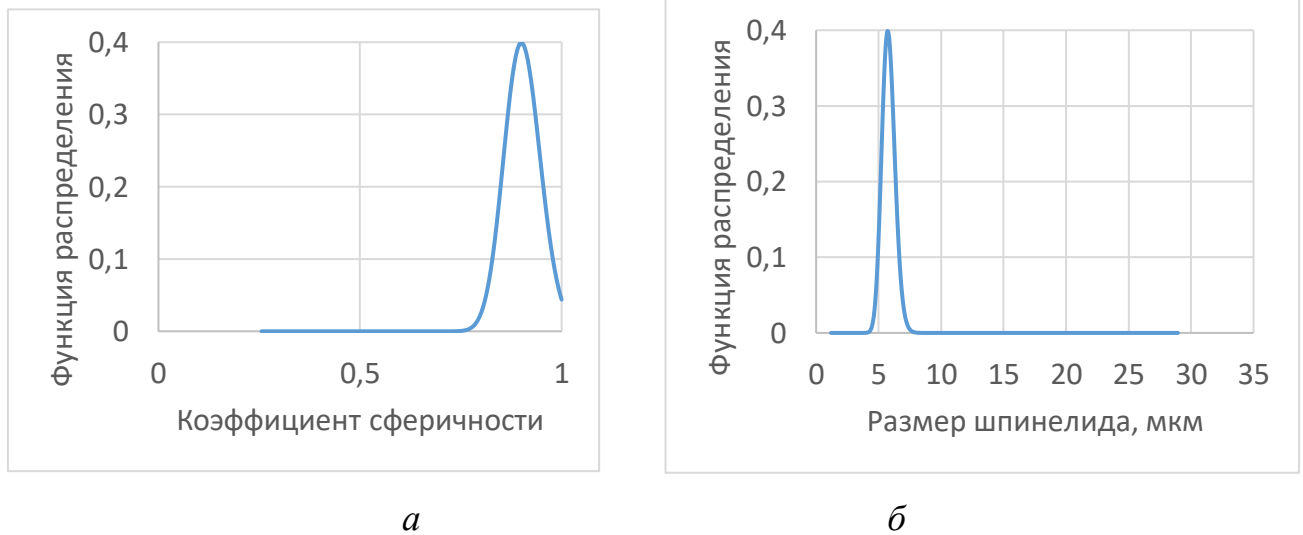


Рисунок 5.7 – Логнормальное распределение характеристик кристаллических составляющих литого стеклокристаллического материала из габбродолерита Ломовского месторождения с добавками отходов ОАО «ПЗГО»: *a* – по коэффициенту сферичности; *б* – по размеру

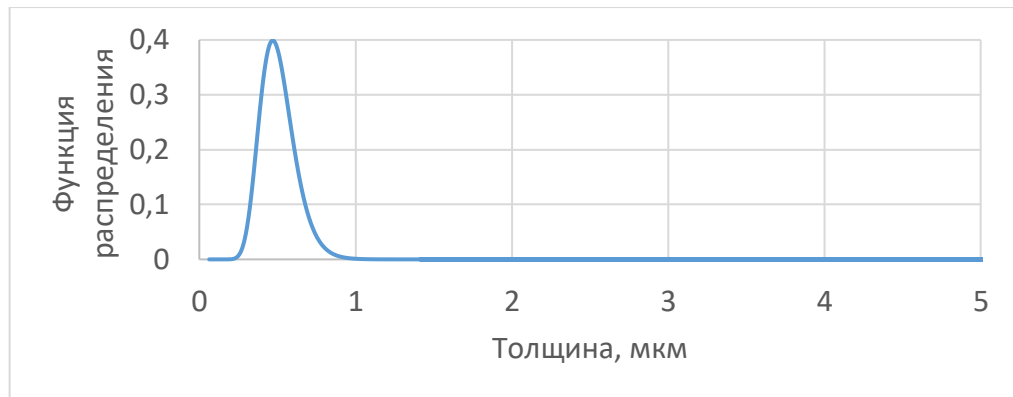


Рисунок 5.8 – Логнормальное распределение толщины прослойки стеклофазы

Таблица 5.3 – Фазовый состав литого материала из габбродолерита Ломовского месторождения с добавками отходов ОАО «ПЗГО»

Номер состава	Содержание, об. %					
	Ортопироксен	Клинопироксен	Оливин	Плагиоклаз	Шпинелид	Стеклофаза
5	29,9	24,5	8,0	28,9	2,3	6,3
6	30,1	24,8	7,5	28,5	2,7	6,3
7	29,6	23,7	8,1	28,6	2,9	6,2
8	0,0	40,2	17,8	32,0	3,1	6,1

Таблица 5.4 – Состав структурных составляющих литого материала из габбродолерита Ломовского месторождения с добавками отходов ОАО «ПЗГО»

Фаза	Содержание, мас. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	Cr ₂ O ₃
Оливин	38,7– 38,8	0,0	0,0	20,4– 21,2	38,7– 40,2	<0,3	0,0	0,0
Ортопироксен	54,3– 54,5	3,2– 3,3	0,0	11,9– 12,3	28,1– 28,5	1,7– 1,8	0,0	0,0
Клинопироксен	48,8– 52,8	4,8– 8,9	0,0	5,8– 7,0	11,9– 18,0	18,1– 24,5	0,0	0,0
Плагиоклаз	47,9– 51,1	31,1– 33,5	0,0	0,0	0,0	13,6– 16,5	2,1– 3,8	0,0
Шпинелид	0,0	0,3– 1,1	0,0	0,0	10,7– 11,3	0,0	0,0	89,0– 93,1
Стеклофаза	44,2– 53,0	13,8– 14,0	1,2– 1,3	11,2– 11,7	6,8– 7,4	11,2– 17,0	1,5– 4,6	0,0

Литые стеклокристаллические материалы из габбродолерита Ломовского месторождения с добавками доменного шлака ОАО «ЧМЗ» содержат следующие структурные составляющие: магнетит, пироксен (ортопироксен и клинопироксен), плагиоклаз, оливин и стеклофазу (рис. 5.9, табл. 5.5, 5.6). Отличительной характеристикой является отсутствие в составе шпинелида и появление магнетита. В составах с содержанием 20–30 % доменного шлака оливин не обнаруживается среди фаз по окончании кристаллизации, хотя расчеты показывают его присутствие в процессе формирования структуры. Очевидно, что оливин в результате обменных реакций перекристаллизуется в ортопироксен при указанных количествах добавки. Кроме того, как отмечалось в гл. 4, состав с 20 %-ным содержанием доменного шлака склонен к ликвационной дифференциации. В присутствии ликвации в значительной степени изменяется состав орто- и клинопироксенов, они становятся более железистыми, что соответствует диаграммам равновесия, представленным в гл. 4 (см. рис. 4.24), в той части, которые не относятся к реакциям с оливином.

Магнетит представлен кристаллитами, не имеющими четко идентифицируемой геометрической формы (рис. 5.9, *а*). Логнормальное распределение кристаллов магнетита по коэффициенту сферичности (рис. 5.10, *а*), показывает, что медиальный коэффициент сферичности составляет 0,66. Плотность распределения кристаллов магнетита в структуре неравномерная (рис. 5.10, *б*), на 100 мкм² площади поверхности содержится около четырех кристаллов магнетита (рис. 5.9, *б*). Логнормальное распределение кристаллов магнетита по размеру представлено на рис. 5.10, *в*, величина медиального размера 6,8 мкм.

Пироксены располагаются в структуре обособлено от магнетита (рис. 5.9, *в*), представлены зернами неправильной формы из волокнистых кристаллических образований с заметными следами расщепления в процессе роста, причем в большинстве своем расщепление неполное, поэтому многие сферолиты не полностью сформированы и не имеют сферической формы, по всей вероятности ввиду отсутствия эпитаксиального характера роста. Медиальный размер пироксеновых составляющих 7,8 мкм, а коэффициент сферичности 0,42 (рис. 5.11).

Стеклофаза распределяется между кристаллическими агрегатами в виде скоплений (рис. 5.9, *г*), медиальная толщина составляет 3,27 мкм (рис. 5.12), однако характер логнормального распределения – широкий пик, что указывает на большой разброс этой величины.

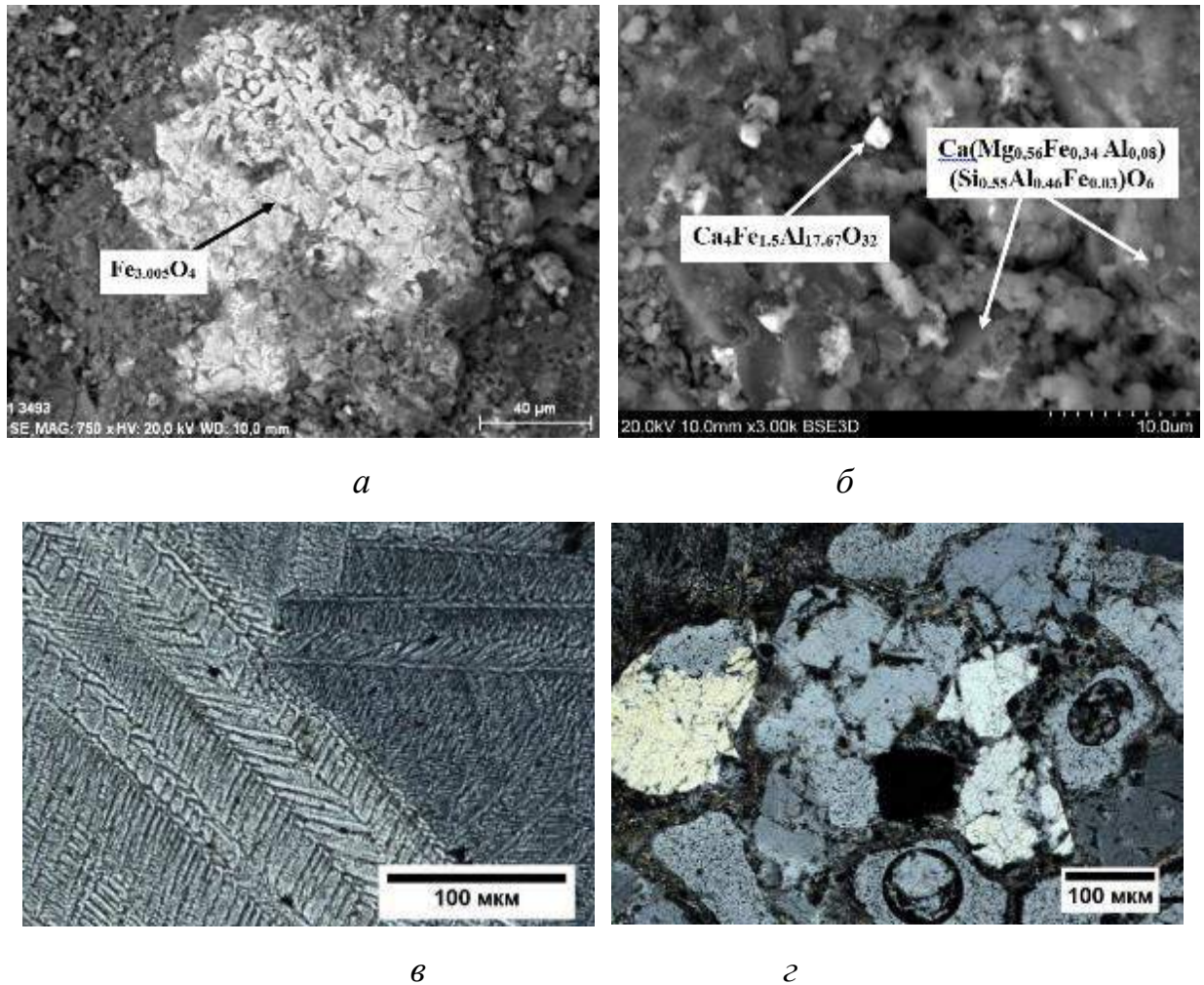


Рисунок 5.9 – Структура литого стеклокристаллического материала на основе составов из габбродолерита Ломовского месторождения с добавками доменного шлака ОАО «ЧМЗ»: *а* – магнетит, РЭМ; *б* – общий вид структуры, РЭМ; *в* – пироксеновая фаза, оптическая микроскопия; *г* – скопления стеклофазы, оптическая микроскопия

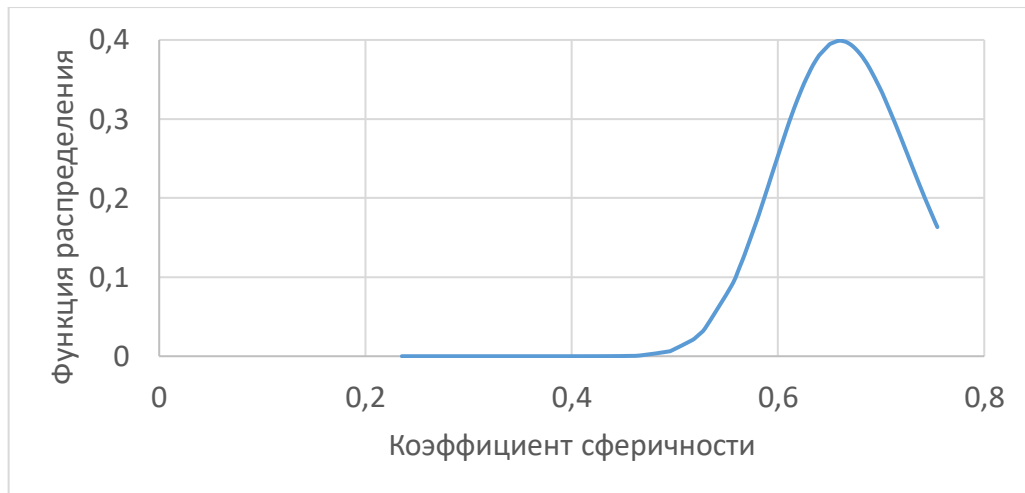
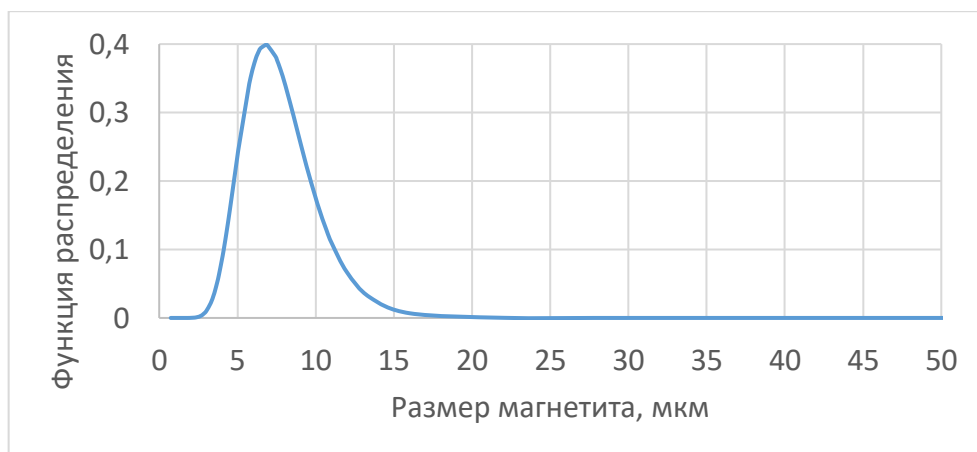
*a**б**в*

Рисунок 5.10 – Логнормальное распределение характеристик магнетита: *a* – по коэффициенту сферичности; *б* – по количеству на 1 мкм²; *в* – по размеру

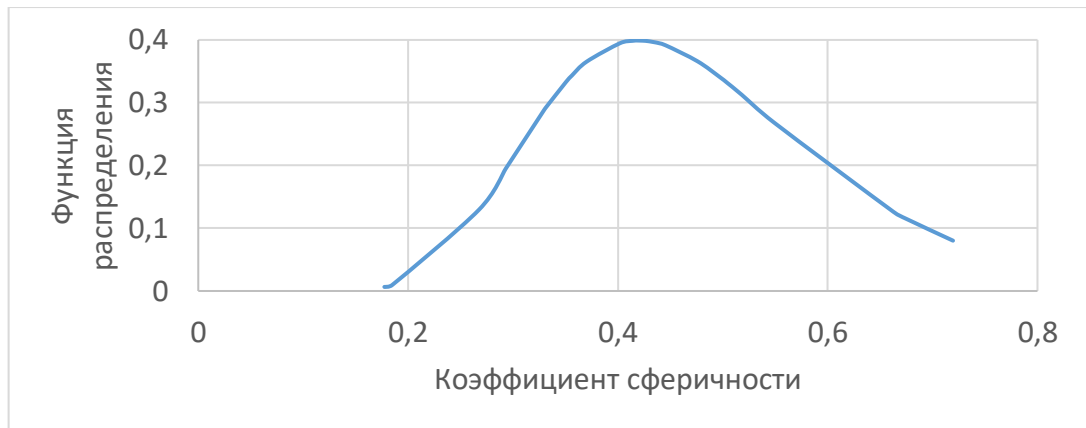
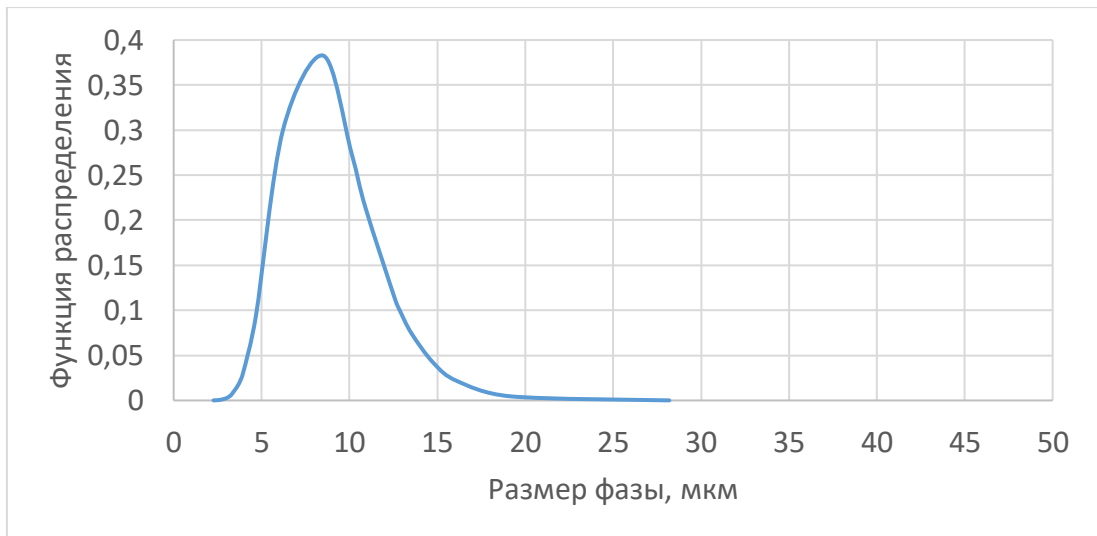
*a**б*

Рисунок 5.11 – Логнормальное распределение характеристик кристаллических пироксеновых составляющих: *a* – по коэффициенту сферичности; *б* – по размеру

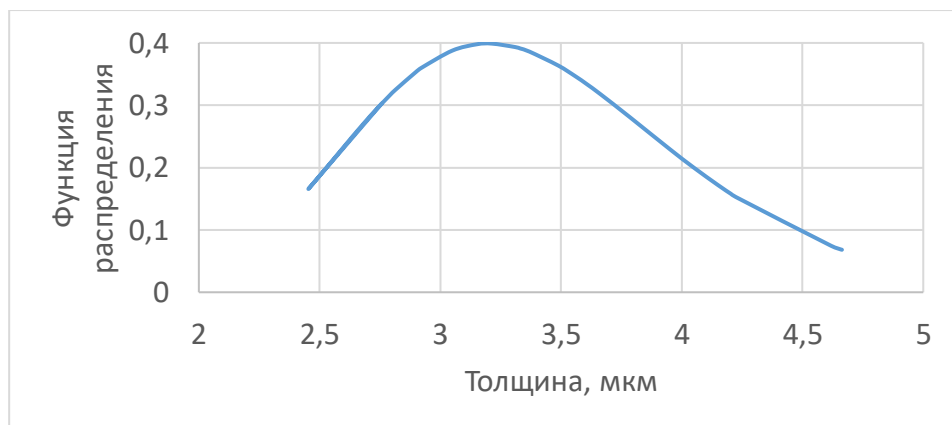


Рисунок 5.12 – Логнормальное распределение толщины прослойки стеклофазы

Таблица 5.5 – Фазовый состав литого стеклокристаллического материала из габбродолерита Ломовского месторождения с добавками доменного шлака ОАО «ЧМЗ»

Номер состава	Содержание, об. %					
	Орто-пироксен	Клино-пироксен	Оливин	Плагиоклаз	Магнетит	Стеклофаза
5	36,5	22,4	7,1	24,0	1,7	6,3
6	37,2	21,9	8,9	21,9	2,1	6,2
7	83,2	0,0	0,0	0,0	2,8	5,3
8	35,8	6,5	0,0	48,7	3,0	5,9

Таблица 5.6 – Состав структурных составляющих литого стеклокристаллического материала из габбродолерита Ломовского месторождения с добавками доменного шлака ОАО «ЧМЗ»

Фаза	Содержание, мас. %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O
Оливин	38,6– 39,0	0,0	0,0	19,1– 22,2	39,1– 41,4	0,3– 0,4	0,0
Ортопироксен	53,1– 54,5	2,4– 5,4	0,0	11,2– 14,1	25,6– 28,4	1,4– 3,8	0,0
Клинопироксен	50,3– 52,2	4,4– 6,9	0,0	5,3– 6,5	16,9– 17,5	19,0– 20,5	0,0
Плагиоклаз	43,2– 44,5	36,3– 37,2	0,0	0,0	0,0	20,1– 22,2	0,4– 0,5
Магнетит	<0,3	0,0	1,3– 5,5	94,3– 98,7	0,0	0,0	0,0
Стеклофаза	48,5– 62,8	14,6– 12,2	0,9– 1,2	9,1– 14,5	4,4– 9,0	8,1– 12,8	0,0

Литые стеклокристаллические материалы из габбродолерита Ломовского месторождения с добавками хромовой руды содержат следующие структурные составляющие: шпинелид, пироксен (ортопироксен и клинопироксен), плагиоклаз, оливин и стеклофазу (рис. 5.13, табл. 5.7, 5.8).

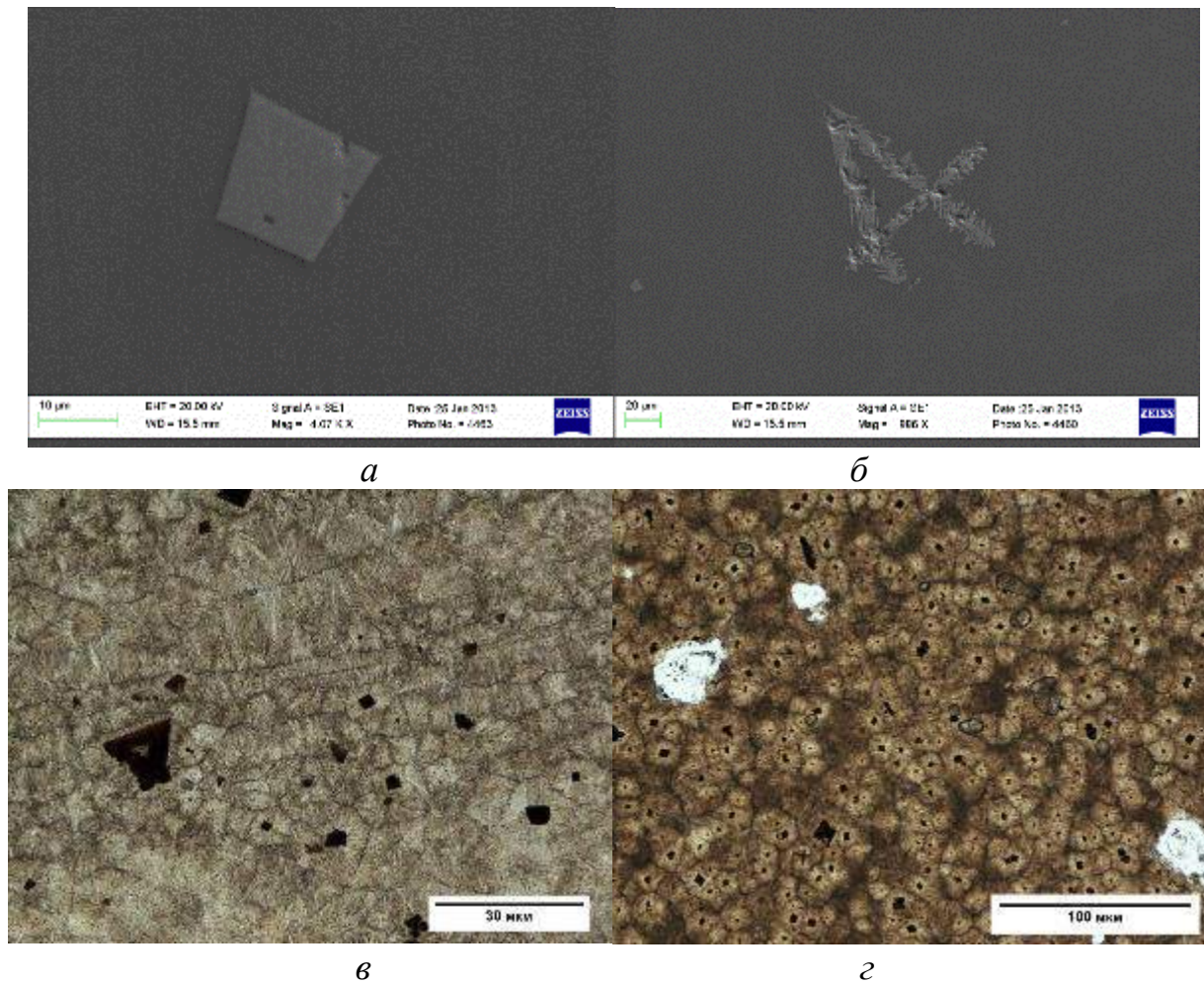


Рисунок 5.13. – Структура литого стеклокристаллического материала из габбродолерита Ломовского месторождения с добавками хромовой руды: *а* – шпинелид, РЭМ; *б* – крупный шпинелид, РЭМ; *в* – масса сферолитов, оптическая микроскопия; *г* – масса сферолитов и контрастная стеклофаза, оптическая микроскопия

Таблица 5.7 – Фазовый состав литого стеклокристаллического материала из габбродолерита Ломовского месторождения с добавками хромовой руды

Номер состава	Содержание, об. %					
	Ортопироксен	Клинопироксен	Оливин	Плагиоклаз	Шпинелид	Стеклофаза
13	35,6	24,0	5,4	23,2	5,4	6,3

Таблица 5.8 – Состав структурных составляющих литого стеклокристаллического материала из габбродолерита Ломовского месторождения с добавками хромовой руды

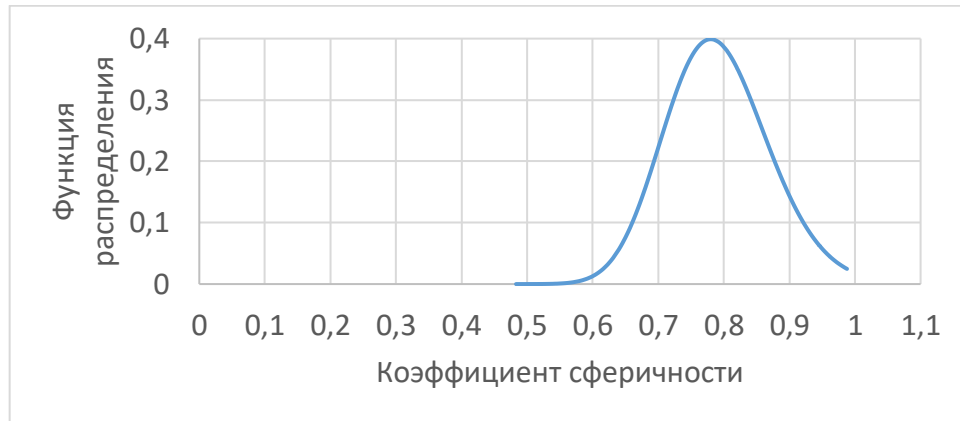
Фаза	Содержание, мас. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	Cr ₂ O ₃
Оливин	38,26	0,0	0,0	23,4	37,2	0,4	0,0	0,0
Ортопироксен	52,8	5,1	0,0	13,8	26,4	1,8	0,0	0,0
Клинопироксен	50,7	6,8	0,0	6,7	16,6	18,9	0,0	0,0
Плагиоклаз	43,2	36,6	0,0	0,0	0,0	20,2	0,0	0,0
Шпинелид	0,0	1,2	0,0	0,0	1,5	0,0	0,0	97,3
Стеклофаза	48,1	14,3	1,3	15,5	8,3	12,5	0,0	0,0

Структура материала с добавками хромовой руды близка к структуре материалов на основе составов с добавками отходов ОАО «ПЗГО». Элементами структуры являются сферолиты со шпинелидами в центре и с пироксеновым ореолом. Морфологически шпинелид также представлен кристаллитами четырехгранной формы (см. рис. 5.13, *а*), в силу более крупного размера некоторые шпинелиды перерастают ее, сохраняя пропорции углов граней (см. рис. 5.13, *б*). Однако характеристики структуры значительно отличаются. Логнормальное распределение кристаллов шпинелида по коэффициенту сферичности (см. рис. 5.14, *а*), показывает, что медиальный коэффициент сферичности составляет 0,78. Плотность распределения шпинелидов в структуре значительно выше (см. рис. 5.13, *в*), на 100 мкм² площади поверхности содержится около восьми кристаллов шпинелида (рис. 5.14, *б*). Логнормальное распределение кристаллов по размеру, представленное на рис. 5.14, *в*, показывает, что медиальный размер составляет 5,8 мкм, что также значительно выше, чем в предшествующих случаях. Сферолиты в структуре имеют медиальный размер 10,5 мкм, а коэффициент сферичности 0,9 (рис. 5.15).

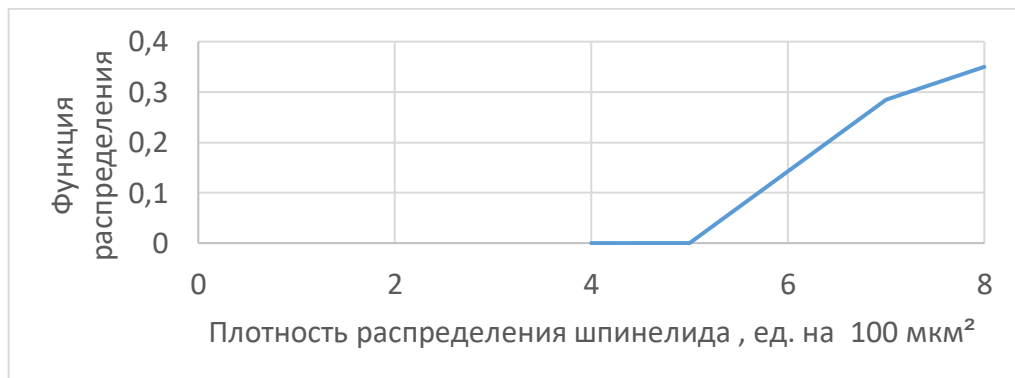
Стеклофаза распределяется между кристаллическими агрегатами в виде сетчатого каркаса (см. рис. 5.13, *г*), медиальная толщина составляет 1,6 мкм (рис.

5.16), однако характер логнормального распределения – узкий пик, что указывает на равномерное распределение стеклофазы без очаговых скоплений.

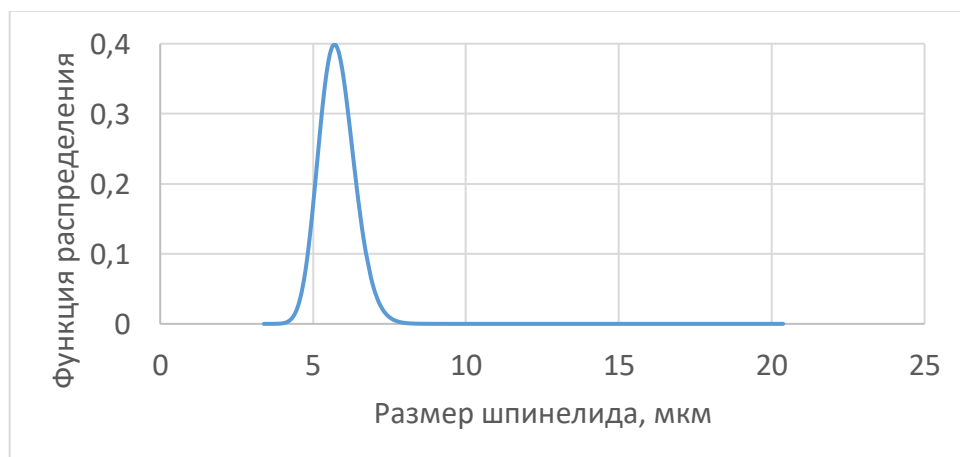
Данные по сравнительной характеристике экспериментальных составов представлены в табл. 5.9.



а



б



в

Рисунок 5.14 – Логнормальное распределение характеристик шпинелида: *а* – по коэффициенту сферичности; *б* – по количеству на 1 мкм²; *в* – по размеру

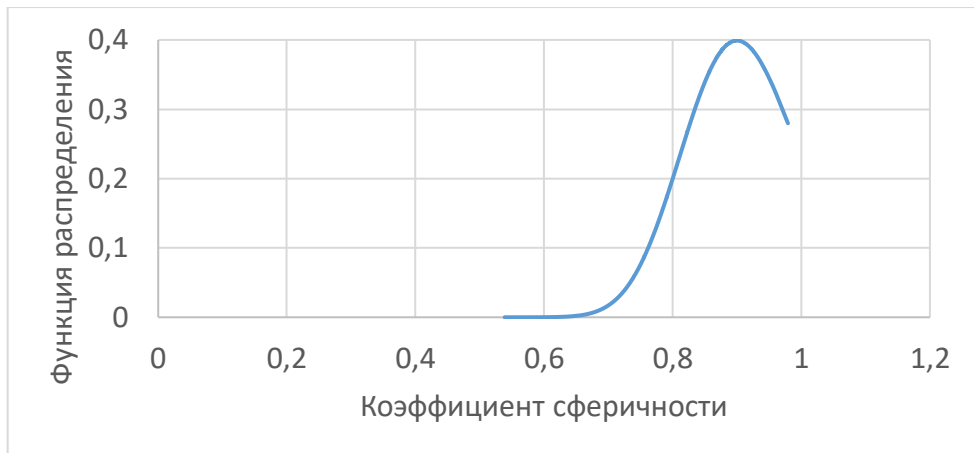
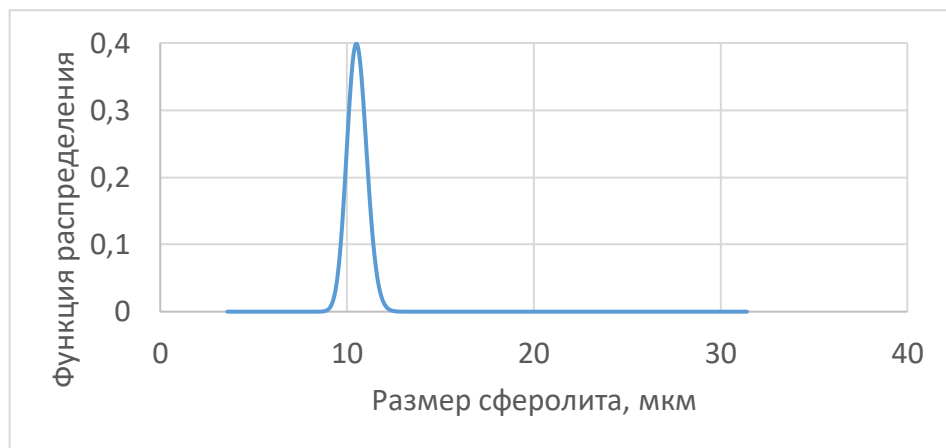
*а**б*

Рисунок 5.15 – Логнормальное распределение характеристик кристаллических сферолитов: *а* – по коэффициенту сферичности; *б* – по размеру

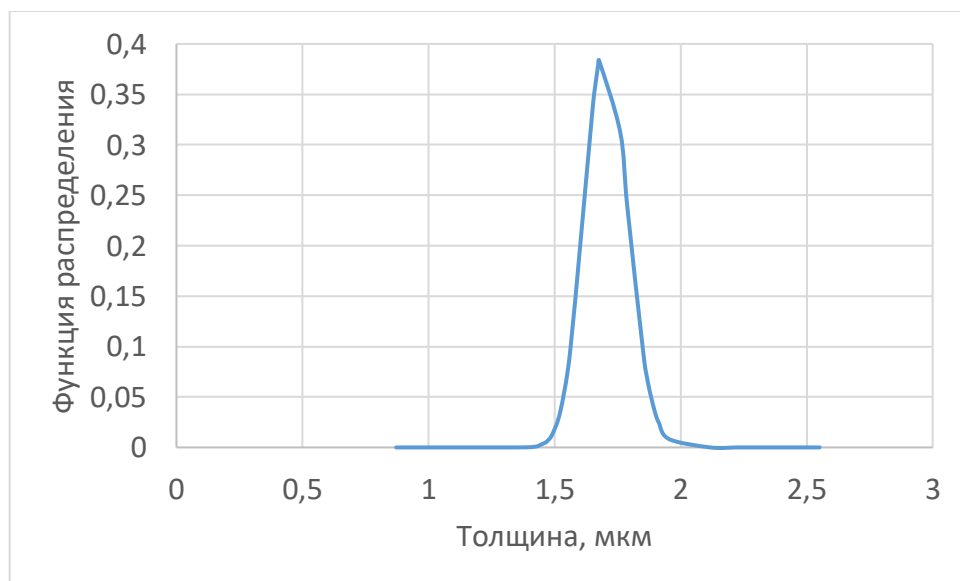


Рисунок 5.16 – Логнормальное распределение толщины прослойки стеклофазы

Таблица 5.9 – Сравнительная характеристика структуры материалов на основе экспериментальных составов

Номер состава	Вид тугоплавкой фазы	Размер тугоплавкой фазы, мкм	Коэффициент сферичности тугоплавкой фазы	Распределенность тугоплавкой фазы, ед/мкм ²	Толщина стеклофазы, мкм	Размер сферолита, составляющего пироксеновой фазы, мкм	Отношение стеклофаза/плаггиоклаз	Отношение толщина стеклофазы/диаметр сферолита
1-4	шпинелид	0,5	0,85	1,5	4,45	5,1	0,21–0,25	0,81
5-8	шпинелид	2,3	0,74	5	0,47	5,8	0,18–0,24	0,08
9-12	магнетит	6,8	0,66	4	3,3	7,8	0,12–0,29	0,42
14	шпинелид	5,8	0,78	8	1,6	10,5	0,27	0,15

Таким образом, изучены основные материаловедческие характеристики материалов, полученных на основе экспериментальных составов. Установлено, что ликвация приводит к уменьшению номенклатуры структурных составляющих, это указывает на то, что за формирование составляющих в большей степени отвечают обменные реакции на границе расслоенных фаз.

Установлено, что добавки отходов обогащения Качканарского ГОКа, ОАО «ПЗГО» и хромовой руды обеспечивает формирование шпинелидов, а добавки доменного шлака ОАО «ЧМЗ» обеспечивают получение магнетита.

Кристаллиты шпинелида имеют размер 0,5–5,3 мкм, максимальный размер достигается при использовании хромовой руды. Зерна магнетита имеют размер более крупный, чем у шпинелида, они достигают величины 6,8 мкм. Чем крупнее размер шпинелида, тем более плотное его распределение в структуре.

Наличие в структуре шпинелида размером более 1 мкм приводит к упорядочиванию структуры в виде сферолитов, состоящих из ядра – шпинелида и оболочки – пироксена, которые распределены в стеклофазе.

Данные, полученные при анализе изображений структур, позволили обнаружить некоторые закономерности в случаях образования шпинелида, прежде

всего взаимосвязь размера структурного составляющего – шпинелида и его коэффициента сферичности. Тенденция такова, что чем крупнее размер, тем менее он соответствует форме правильного четырехгранника. Установлено, что отношение стеклофазы к плагиоклазу находится в корреляционной связи с размером шпинелида: чем больше величина отношения, тем меньше размер шпинелида. Обнаружена закономерность в соотношении размеров стеклофазы (толщина) с диаметром сферолитов, уменьшение отношения коррелируется с увеличением размера шпинелида.

5.2. Исследование физических свойств

Литые стеклокристаллические материалы шпинелид-пироксенового состава обладают сложной иерархической структурой, и поэтому их свойства определяются следующими аспектами: свойствами структурных составляющих, их соотношением, и морфологией. В параграфе 5.1 рассматривался прежде всего аспект соотношения и морфологии. Параграф 5.2. посвящен физическим свойствам структурных составляющих.

Структура литых стеклокристаллических материалов из габбродолерита Ломовского месторождения с различными добавками содержит следующие составляющие: пироксены, шпинелид, плагиоклаз и стеклофазу, некоторые разновидности содержат оливин и магнетит. Основную массу составляют пироксены, однако названные выше закономерности показали, что значительное влияние на структуру, а значит, и на свойства, оказывают стеклофаза и шпинелиды. Поскольку именно три указанные структурные составляющие определяют свойства литых материалов, исследования были сконцентрированы на них.

Основными физическими свойствами структурных составляющих являются *твердость, модуль упругости, коэффициент термического расширения и термостойкость.*

Твердость и модуль упругости. Твердость и модуль упругости структурных составляющих определяли методами наноиндентирования и склерометрии,

подробно представленными во второй главе. Наноиндентирование предполагает многократное измерение твердости на ограниченном участке поверхности материала, результат измерения представляет собой карту распределения величины твердости в координатах исследуемого участка [81, 82, 119, 132, 174, 299]. Выбор участка для измерения твердости осуществляется с помощью встроенного в прибор оптического микроскопа [21, 51], что позволяет соотнести показатели твердости с соответствующими им структурными составляющими.

На рис. 5.17 представлена структура литого материала с добавкой хромовой руды, зафиксированная до и после измерения распределения твердости и модуля упругости, по поверхности материала, ограниченной на изображении белым прямоугольником в отраженном свете.

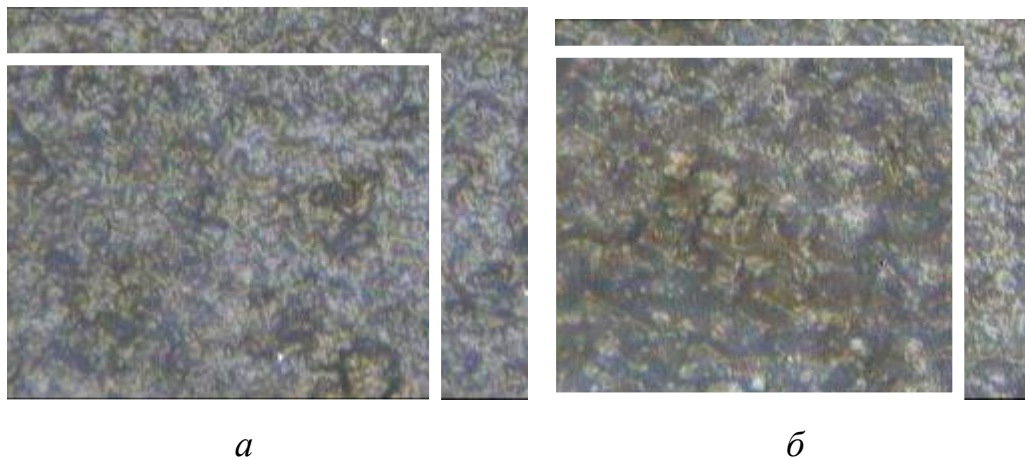


Рисунок 5.17 – Участок поверхности литого стеклокристаллического материала с добавками хромовой руды ($\times 500$): *a* – до индентирования; *б* – после индентирования

Результаты измерений величины твёрдости (рис. 5.18, *a*, *б*) и модуля упругости (рис. 5.18, *б*, *в*) позволили установить, что медиальная величина твердости шпинелидов составляет 9,4 ГПа, пироксеновых фаз 3,8 ГПа и стеклофазы 0,8 ГПа, величина приведенного модуля упругости составляет соответственно 99,3; 89,5 и 65,7 ГПа.

Результаты динамического измерения твердости методом наносклерометрии позволили определить величины износа отдельных структурных составляющих через сравнение рельефа поверхности материала до нанесения царапины и после.

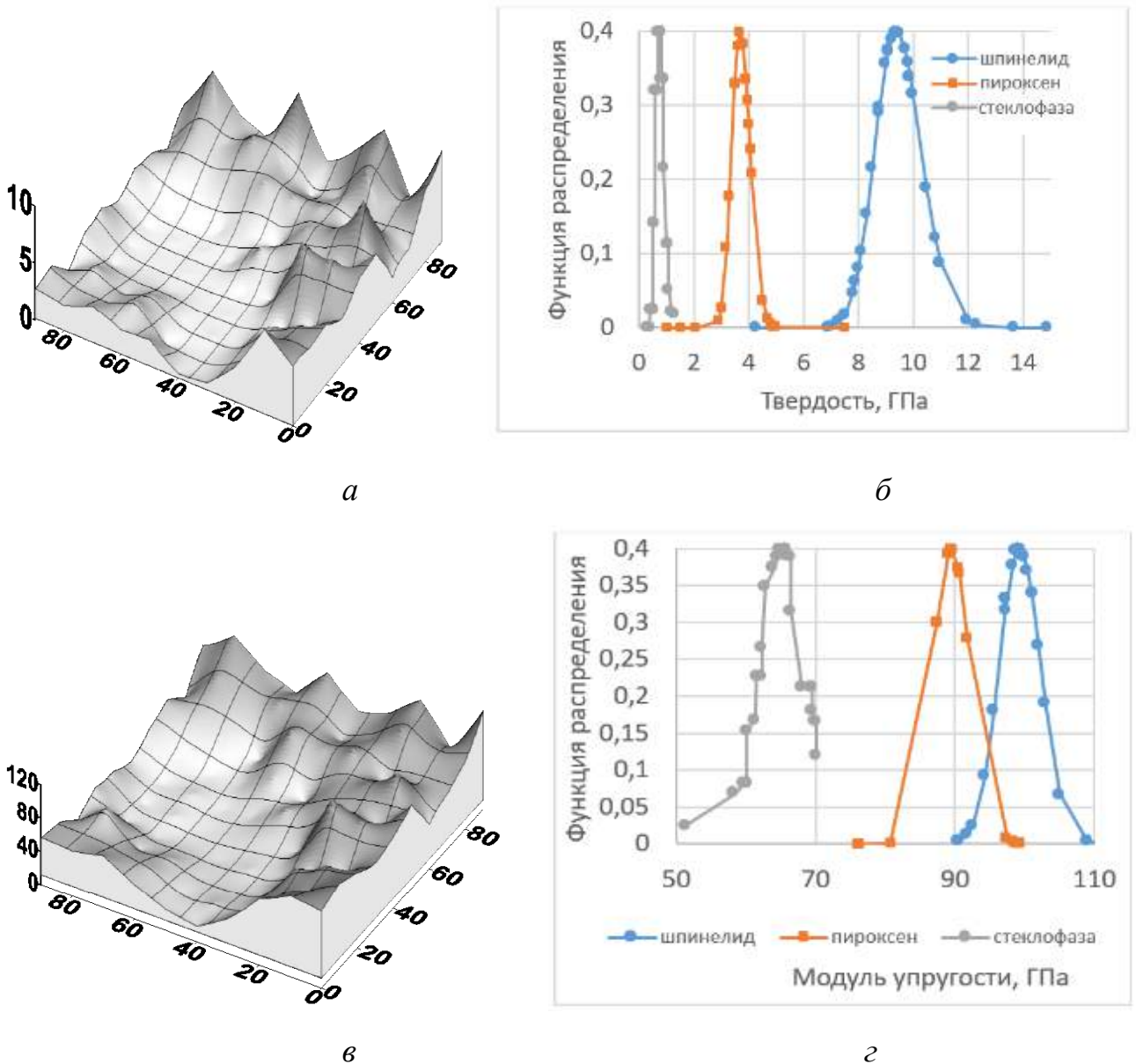


Рисунок 5.18 – Твердость и модуль упругости структурных составляющих литых стеклокристаллических материалов: *a* – распределение величины твердости на поверхности участка; *б* – логнормальное распределение величины твердости для структурных составляющих; *в* – распределение величины модуля упругости на поверхности участка; *г* – логнормальное распределение величины модуля упругости для структурных составляющих

При оценке рельефа участка на поверхности литого материала было выявлено, что структурные составляющие обладают разной высотой относительно базового уровня (рис. 5.19, *а*). Наибольшей высотой в 2,9 мкм обладает наиболее твердое структурное составляющее – шпинелид, он окружен пироксеновым кольцом, высота пироксеновой составляющей 0,6–0,8 мкм. Остальная поверхность экспериментального участка возвышается над базовым уровнем на высоту 1,5–2 мкм и относится к стеклофазе (рис. 5.19, *б*).

Царапины наносили при постоянной нагрузке в 200 мН. Сравнивая полученный рельеф после царапания (рис. 5.19, *в*) и до (рис. 5.19, *а*), установили, что медиальные величины износа шпинелида составляет 0,7 мкм, пироксена – 6 мкм (относительно базовой высоты образуется впадина), стеклофазы – 1,3 мкм (рис. 5.19, *г*). Плавный характер изменения профиля в результате царапания позволяет утверждать, что разрушающих явлений в материале при нанесении царапин не произошло, приложенная нагрузка привела только к пластическим и упругим деформациям.

Термическое расширение. ТКЛР отдельных структурных составляющих литого стеклокристаллического материала определяли косвенными методами. Для этого использовали зависимости, полученные в ходе исследований на dilatометре [183], характеризующие влияние отдельных оксидов на величину термического расширения литого материала (рис. 5.20).

В ходе предшествующих исследований было установлено, что при содержании оксида кремния 25–45 % величина коэффициента термического расширения снижается, что объясняется способностью сетки, образованной кремнекислородными тетраэдрами компенсировать расширение за счет изгиба связей в структурных пустотах [200].

Содержание оксида алюминия 10–35 % способствует снижению коэффициента термического расширения через уменьшение количества немостиковых атомов кислорода и, следовательно, удалению асимметричных связей в кристаллических составляющих.

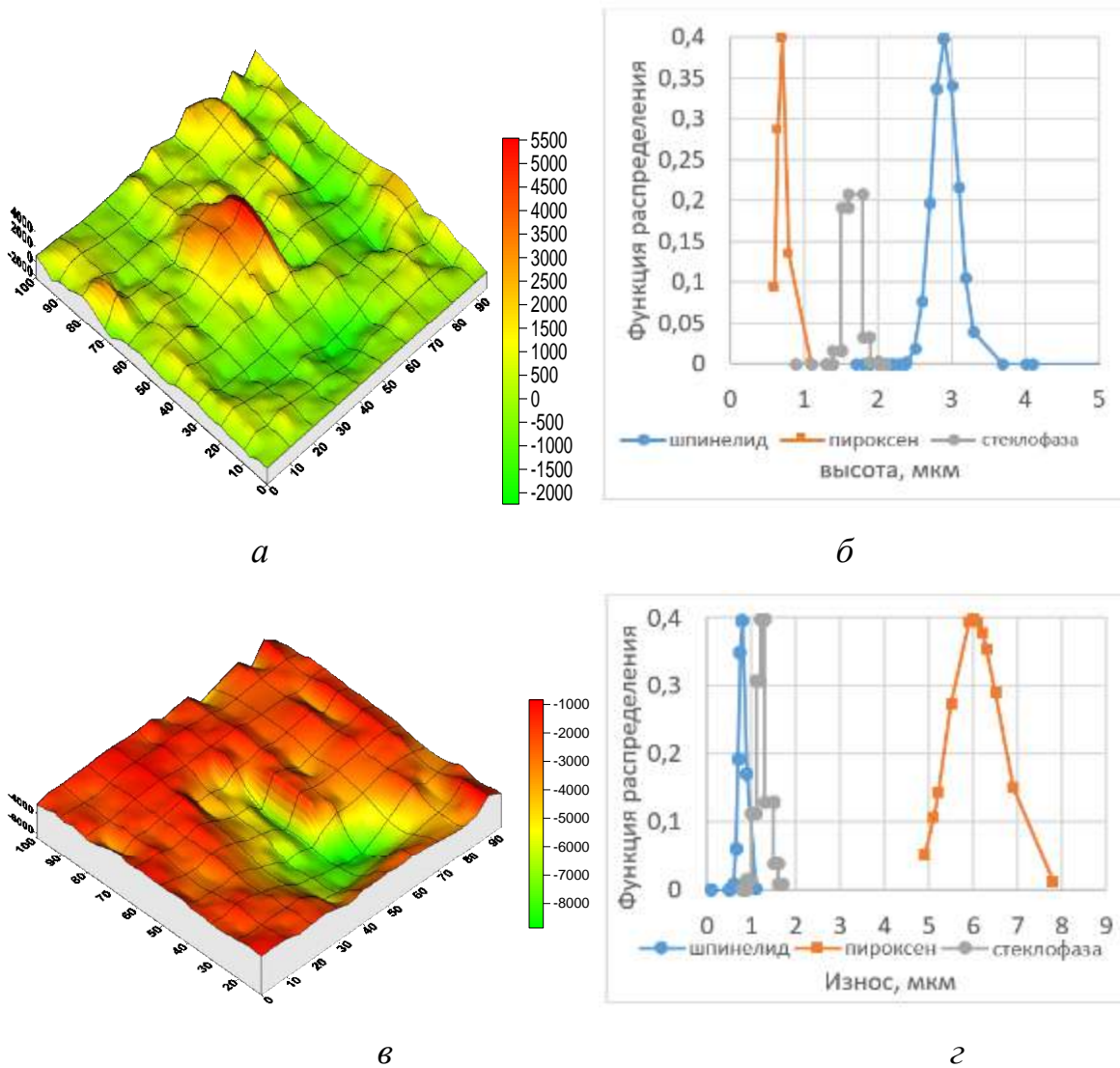


Рисунок 5.19 – Износ структурных составляющих литого стеклокристаллического материала: *а* – рельеф поверхности до испытания; *б* – логнормальное распределение высоты структурных составляющих; *в* – рельеф поверхности после испытания; *г* – логнормальное распределение величины износа структурных составляющих

Высокое содержание оксида алюминия приводит к росту коэффициента термического расширения. Сопоставив данные по химическому составу составляющих и известные справочные данные, получили усредненные величины коэффициентов термического расширения структурных составляющих литых стеклокристаллических материалов (рис. 5.21). Данные о коэффициенте термического расширения отдельных структурных составляющих согласуются с

результатами дилатометрических испытаний литых материалов с фиксированным явлением ликвации и без ликвации (рис. 5.22).

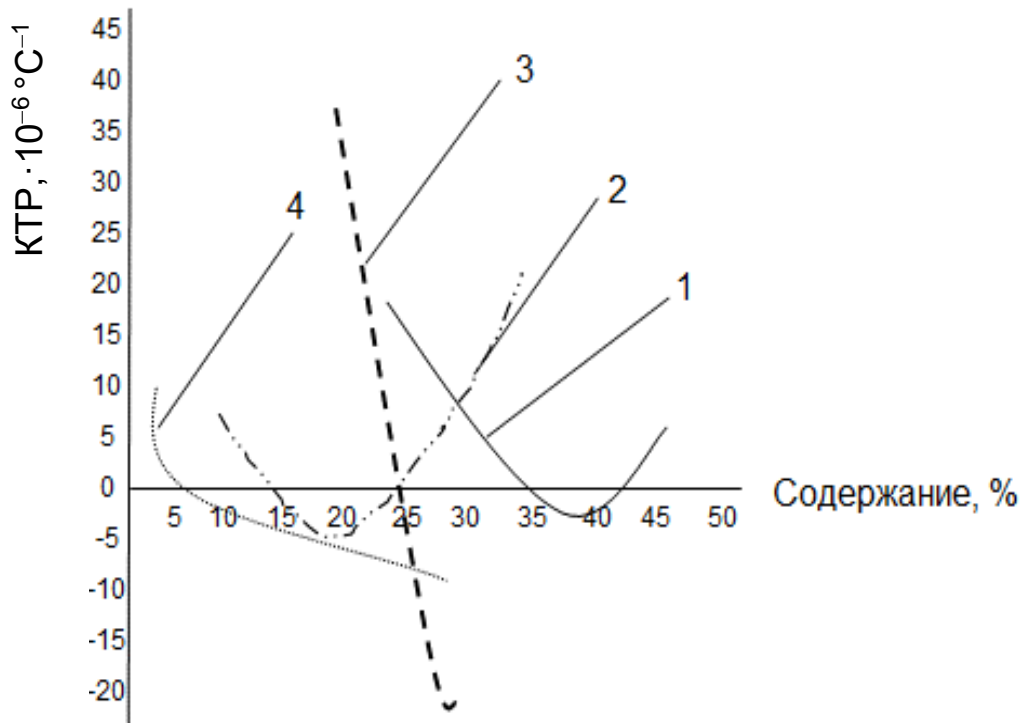


Рисунок 5.20 – Зависимость коэффициента термического расширения литого стеклокристаллического материала от содержания оксидов: 1 – SiO₂; 2 – Al₂O₃; 3 – MgO; 4 – CaO

При дилатометрических исследованиях установлено, что температуры перехода в стеклообразное состояние и дилатометрического размягчения составляют 520 °С и 600 °С, для образца с фиксированной ликвацией величины этих температур 500 °С и 760 °С. Ликвация оказывает влияние на коэффициент термического расширения, величина коэффициента термического расширения литого материала с ликвационным разделением находится в диапазоне $(0,5...1,9) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, что отличается от величины коэффициента термического расширения литого материала без фазового разделения $(0,5...2,8) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Данные о коэффициенте термического расширения стеклофазы получены расчетом по методу А.А. Аппена [188] и представлены в табл. 5.10, 5.11.

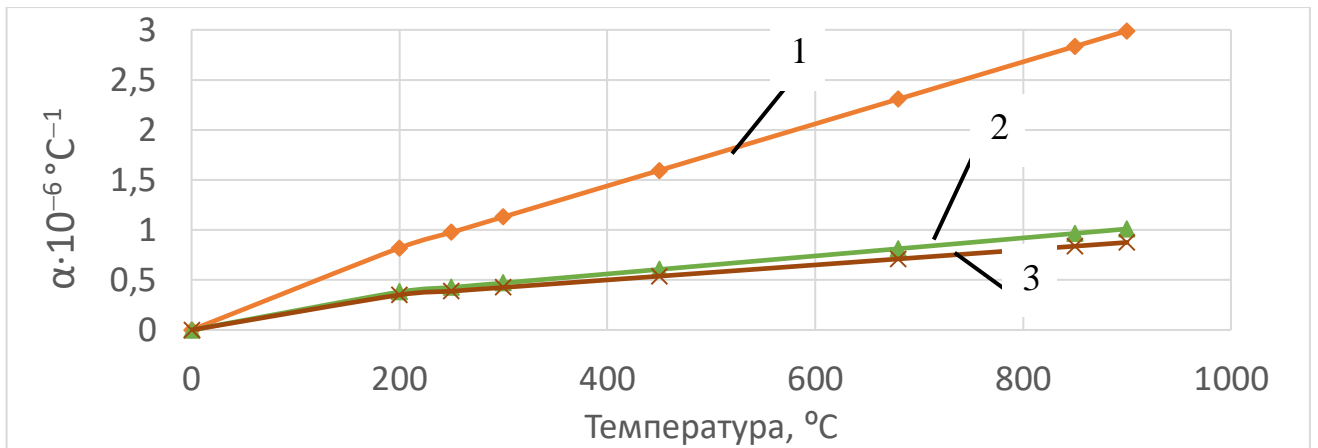


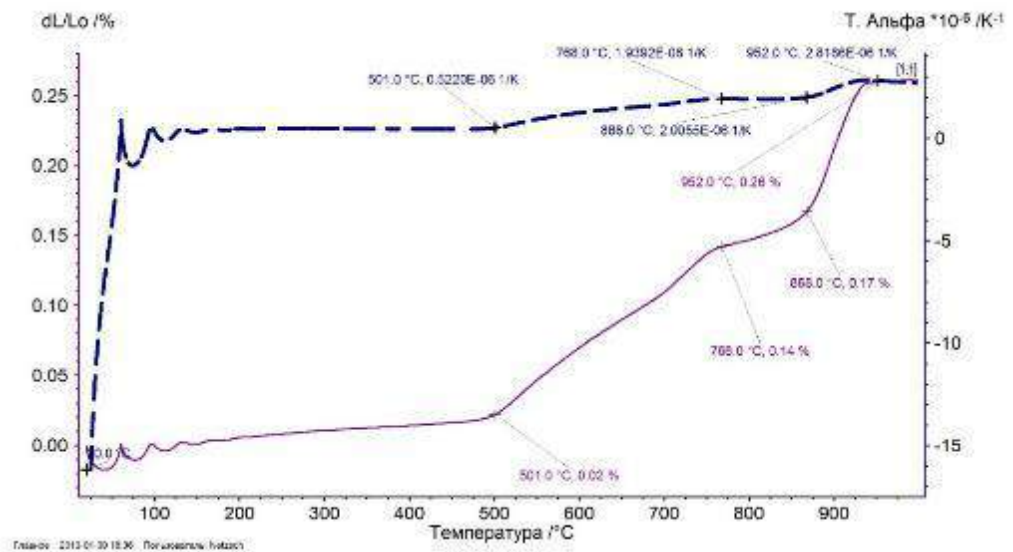
Рисунок 5.21 – Усредненный коэффициент линейного термического расширения структурных составляющих: 1 – шпинелид; 2 – пироксены; 3 – стеклофаза

Таблица 5.10 – Коэффициент термического расширения стеклофазы экспериментальных составов

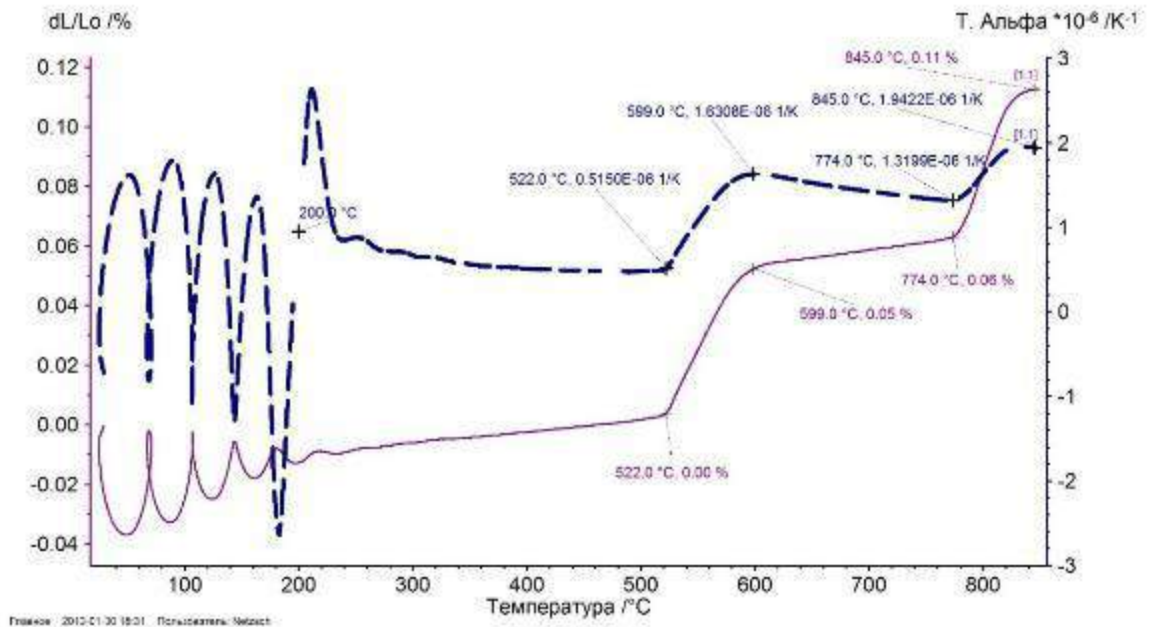
Номер состава	Состав стеклофазы, мас. %							Коэффициент температурного расширения при температуре 20-600 $^\circ\text{C}$, $\cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	
1	48,5	14,6	1,2	14,6	8,4	12,7	0,0	5,6
2	48,2	14,4	1,3	15,4	8,2	12,5	0,0	5,8
3	57,3	14,5	1,2	13,1	5,1	8,8	0,0	5,0
4	52,4	13,1	1,7	13,7	6,5	10,7	1,9	5,3
5	53,1	13,9	1,3	11,2	7,5	11,3	1,7	4,4
6	52,6	13,9	1,3	11,8	7,5	11,3	1,6	4,6
7	52,9	13,8	1,3	11,6	7,4	11,3	1,7	4,5
8	44,2	14,0	2,0	11,2	6,8	17,1	4,7	4,7
9	48,5	14,6	1,2	14,6	8,5	12,6	0,0	5,5
10	49,2	15,2	1,1	12,7	9,0	12,8	0,0	4,9
11	62,8	14,7	0,9	9,1	4,4	8,1	0,0	3,6
12	51,8	14,6	1,1	11,8	8,1	12,6	0,0	4,5
13	52,7	13,5	1,5	12,5	7	11,4	1,8	4,9
14	48,1	14,3	1,3	15,5	8,3	12,5	0,0	5,9

Таким образом, изучены свойства основных структурных составляющих (шпинелид, пироксен и стеклофаза) литых стеклокристаллических материалов на основе габбродолерита Ломовского месторождения с различными добавками. Установлены значения твердости, модуля упругости и коэффициента термического

расширения для каждого из них. Величина твердости шпинелида составляет 9–10 ГПа, пироксена – 3–4 ГПа, стеклофазы 0,5–1 ГПа. Величина модуля упругости шпинелида составляет 98–100 ГПа, пироксена – 57–90 ГПа, стеклофазы 63–68 ГПа. Экспериментально установлена величина износа структурных составляющих при максимальной нагрузке, которая составляет для шпинелида 11 %, пироксена 60 %, стеклофазы 76 %.



a



б

Рисунок 5.22 – Результаты dilatометрических исследований: *a* – литого материала без фиксированного явления ликвации; *б* – литого материала с фиксированным явлением ликвации

Таблица 5.11 – Характеристика структурных составляющих литых стеклокристаллических материалов

Структурные составляющие	Свойство			
	Твердость, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Величина износа, мкм/%	Коэффициент температурного расширения при температуре 20–600 °С, $\cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Шпинелид	9–10	98–100	0,7/11	0,2–2,9
Пироксен	3–4	57–90	6/60	0,7–2,4
Стеклофаза	0,5–1	63–68	1,3/76	3,6–5,8

Установлено, что в значительно степени добавки и их количества влияют на свойства стеклофазы, в то время как свойства кристаллических составляющих остаются в рамках узкого диапазона значений.

Установлено, что величина термического расширения стеклофазы переплавленного габбродолерита Ломовского месторождения составляет в среднем $4,9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, с добавками отходов Качканарского ГОКа – $(5,0 \dots 5,8) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, с отходами ОАО «ПЗГО» $(4,4 \dots 4,7) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, с доменными шлаками $(3,6 \dots 5,5) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, хромовой руды $5,9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Характерно, что наибольший коэффициент термического расширения соответствует стеклофазе при максимальном содержании шпинелида.

Установлено, что наличие ликвационной текстуры оказывает влияние на коэффициент термического расширения литого стеклокристаллического материала, величина коэффициента термического расширения материала с ликвационным разделением находится в диапазоне $(0,5 \dots 1,9) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, что отличается от величины коэффициента термического расширения материала без него $(0,5 \dots 2,8) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Термическая стойкость. Термическая стойкость литых стеклокристаллических материалов определялась для тех, которые были получены

из составов с добавками хромовой руды и отходов Качканарского ГОКа, поскольку ранее было установлено, что добавки ОАО «ЧМЗ» не способствуют формированию данного свойства, а для отходов ОАО «ПЗГО» могут быть экстраполированы результаты для образцов с добавлением хромовой руды [74, 75, 80].

Для испытаний использовали образцы размером 50×50×50 мм. Перед началом проведения испытаний были установлены исходные параметры образцов. Для этого их помещали в сушильный шкаф и нагревали до 150 °С, затем выдерживали при этой температуре в течение 30 минут и оставляли остужаться вместе с сушильным шкафом до 20 °С. Исходные характеристики образцов представлены в табл. 5.12.

Таблица 5.12 – Масса и водопоглощение образцов литых стеклокристаллических материалов

Вид добавки	Масса первоначальная, гр (g)	Масса в воде после вакуумирования и насыщения, гр (g ₁)	Масса на воздухе, гр (g ₂)	g ₂ – g ₁	g ₂ – g	Водопоглощение В %
Отходы Качканарского ГОКа	170,00	112,97	170,15	57,18	0,15	0,09
Хромовая руда	208,78	140,10	208,91	68,61	0,13	0,06

Метод определения термостойкости заключался в переменном нагреве и охлаждении испытуемых образцов (термоударные нагрузки); нагрев в печи до 740 °С, выдержка при данной температуре 10 минут и охлаждение в проточной воде в течение 10 минут с колебанием температур 19–36 °С. Результаты испытаний приведены в табл. 5.13 и на рис. 5.23, 5.24.

Таблица 5.13 – Результаты исследований по определению стойкости образцов литых стеклокристаллических материалов к термоударным нагрузкам

Вид добавки	Количество теплосмен	Состояние образцов
Отходы Качканарского ГОКа	120	Появление первых трещин
	130	Рост и развитие трещин
	140	Появление сколов (рис. 5.23)
Хромовая руда	10	Полное разрушение (рис. 5.24)



Рисунок 5.23 – Образцы литого стеклокристаллического материала с добавками отходов Качканарского ГОКа после 140 теплосмен



Рисунок 5.24 – Образцы литого стеклокристаллического материала с добавками отходов ОАО «ПЗГО» после 10 теплосмен

Таким образом, экспериментально установлено, что литые стеклокристаллические материалы с добавкой хромовой руды не обладают термической или термохимической стойкостью. Литые материалы с добавкой отходов Качканарского ГОКа при режиме термоудара 20–750 °С выдерживают 140 термосмен.

5.3. Исследование механических свойств при статических нагрузках

Известно, что в настоящее время литые стеклокристаллические материалы используются для изготовления элементов конструкций, подверженных только статической сжимающей нагрузке [70, 71, 130, 171, 214]. Среди рассматриваемых экспериментальных составов перспективными для изготовления являются те из них, которые получают на основе габбродолерита Ломовского месторождения с добавками отходов Качканарского ГОКа, ОАО «ПЗГО» и хромовой руды. Это обусловлено тем, что, как показали предыдущие данные, именно применение этих добавок обеспечивает шпинелид-пироксеновую структуру и объемы сырья для их получения позволяют получать массивные изделия в серийном порядке, а добавка ОАО «ЧМЗ» обеспечивает получение магнетита, что снижает перспективу его использования в качестве именно несущих узлов и конструкций.

В результате проведения испытаний были получены данные, характеризующие предел прочности экспериментальных материалов при сжатии (рис. 5.25).

В результате испытаний образцов материалов, вырезанных из отливок горизонтально и вертикально, установлено, что материалы склонны к анизотропии. Разница в показателях деформации в зависимости от сжимающих нагрузок между вертикальными и горизонтальными образцами была установлена при сравнении площадей под кривыми на соответствующих диаграммах (табл. 5.14). Для литых материалов с добавками отходов ОАО «ПЗГО» и хромовой руды разница составила 9,7 и 5,8 %, с добавками отходов Качканарского ГОКа 77,4 %.

В процессе испытаний разрушение образца происходило на периферии от места приложения нагрузки, сердцевина образцов оставалась целой даже после того, как от образца отделились фрагменты в направлении магистральных трещин (рис. 5.26).

Характерной особенностью является то, что прочность образцов литого стеклокристаллического материала с добавками отходов ОАО «ПЗГО» и хромовой руды выше при приложении нагрузки вдоль вертикальной оси, чем по горизонтальной. Для материала с добавками отходов Качканарского ГОКа

наблюдается обратная тенденция: по горизонтали выше, чем по вертикали, что очевидно связано с более крупным размером зерна в структуре.

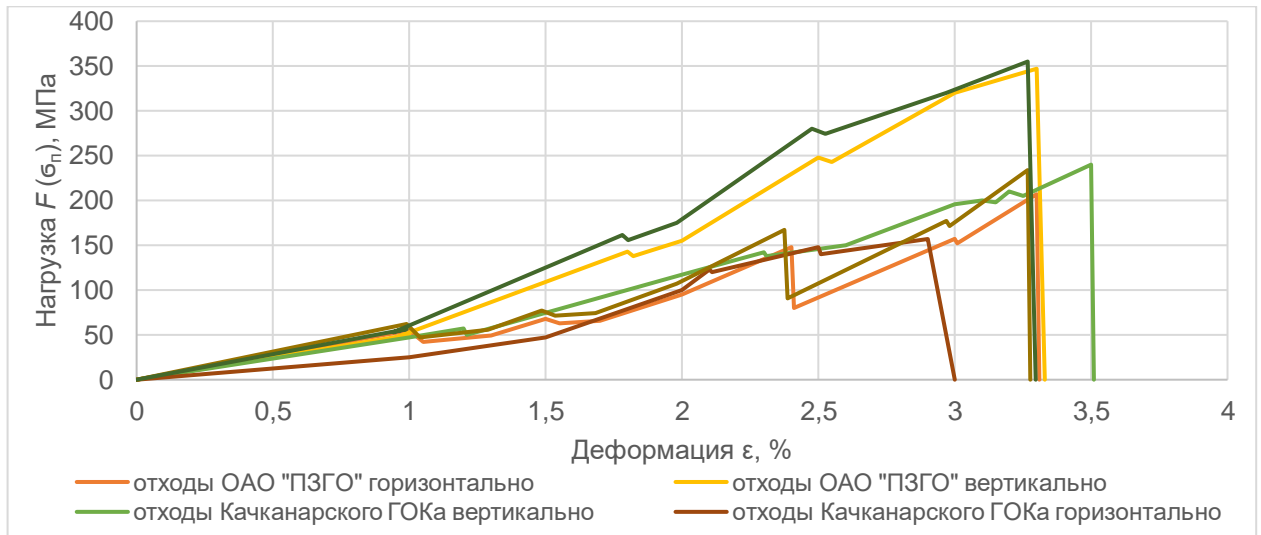


Рисунок 5.25 – Предел прочности при сжатии образцов литых стеклокристаллических материалов с добавками отходов ОАО «ПЗГО», Качканарского ГОКа и хромовой руды

Таблица 5.14 – Сравнительная характеристика предела прочности при сжатии материалов из экспериментальных составов и их структуры

Вид добавки	Характеристика предела прочности при сжатии			Характеристика структуры		
	Площадь под кривой деформации для горизонтального направления	Площадь под кривой деформации для вертикального направления	Разница, %	Размер сферолита, мкм	Толщина стеклофазы, мкм	Размер шпиннелида, мкм
Отходы ОАО «ПЗГО»	50861,5	56310,3	9,7	5,10	4,45	2,3
Отходы Качканарского ГОКа	10266,7	23220,1	77,4	5,80	0,47	0,5
Хромовая руда	56898,7	60399,5	5,8	10,50	1,60	5,8

Совместив данные о размерах, структурных составляющих и данные о величине прочности образцов литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава с различными добавками, установили, что этот показатель коррелируется с величиной шпинелида. Снижение прочности при уменьшении размера шпинелида вызвано ускоренным развитием трещин по границам составляющих, поскольку чем меньше шпинелид, тем меньше вероятность трещины встретить преграду на пути своего ветвления. Кроме того, с увеличением размера кристаллитов в целом увеличивается анизотропность материала. Увеличение толщины стеклофазы также приводит к снижению прочности.

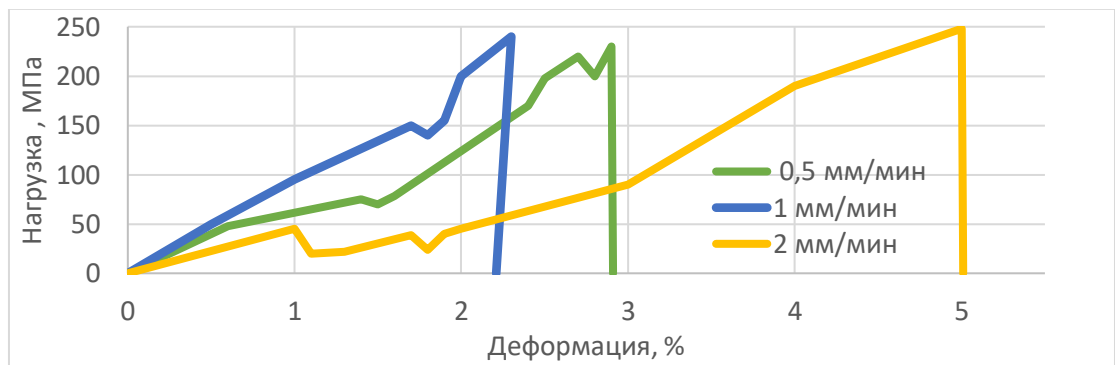


Рисунок 5.26 – Образец литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава с добавкой хромовой руды после испытания на определение предела прочности при сжатии

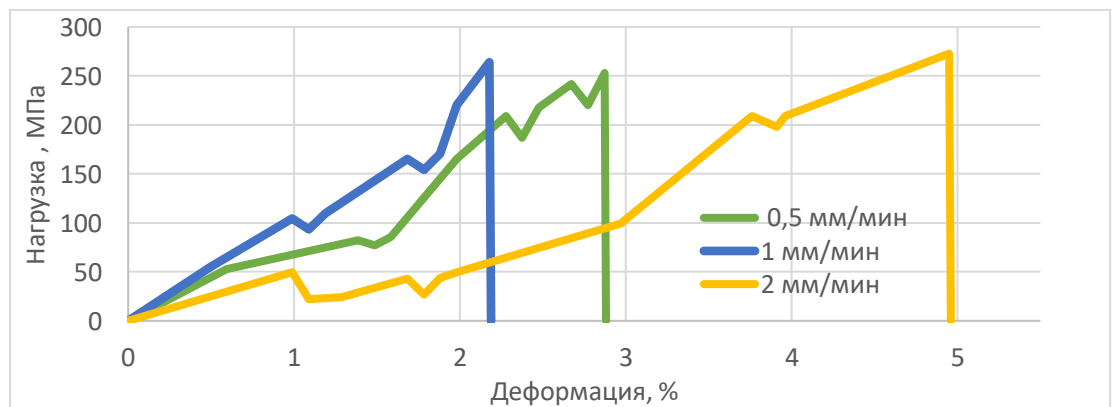
Для исследования взаимосвязей между размером структурных составляющих и прочностными характеристиками литого стеклокристаллического материала на полученных образцах были проведены испытания по определению прочности при сжатии с разной скоростью, а именно 0,5; 1 и 10 мм/мин (рис. 5.27). В ходе экспериментов установлено, что размер структурных составляющих влияет не только на общую величину прочности, но и на характер деформации и разрушения.

Поскольку литой стеклокристаллический материал шпинелид-пироксенового состава не склонен к пластической деформации, оценить изменения

в их структуре, связанные с деформацией на стадиях до разрушения, представлялось определённой проблемой. Однако из работ [107, 121, 138, 139, 144, 148, 175, 209, 244, 283, 304] известно, что в условиях сжимающих нагрузок с поверхности силикатных материалов отделяются мелкодисперсные частицы в форме линзообразных пластинок. Данное явление, называемое фрактоэмиссией, рассматривалось в исследовании как индикатор деформации [180, 240]. Исследование и фиксация проявления фрактоэмиссии литых образцов проводились по методикам, представленным в гл. 2.



а



б

Рисунок 5.27 – Зависимость величины деформации от нагрузки при сжатии образцов литых стеклокристаллических материалов на основе габбродолерита Ломовского месторождения с добавлением хромитовой руды при разных скоростях: *а* – с добавками отходов ОАО «ПЗГО»; *б* – с добавкой хромовой руды

По данным исследований было установлено, что размер фрактоэмиссионных частиц литого стеклокристаллического материала, отделяющихся при сжимающей нагрузке, зависит и от величины нагрузки, и от размера шпинелида. Так, при размере шпинелида 5,8 мкм при нагрузке 60–100 МПа размер фрактоэмиссионных частиц составляет 83–300 нм; при размере шпинелида 2,3 мкм и нагрузке 60–100 МПа их размер составил 96–325 нм. Увеличение размера фрактоэмиссионных частиц имеет экспоненциальный характер (рис. 5.28).

Для оценки влияния внешних факторов при приложении нагрузки были проведены испытания по определению предела прочности на изгиб и при сдвиге.

Определение предела прочности литого материала с добавками хромовой руды при изгибающих нагрузках проводились при разных температурах: +20, –50 и +150 °С. Результаты проведенных испытаний представлены в виде графиков зависимости нагрузки от деформации (рис. 5.29).

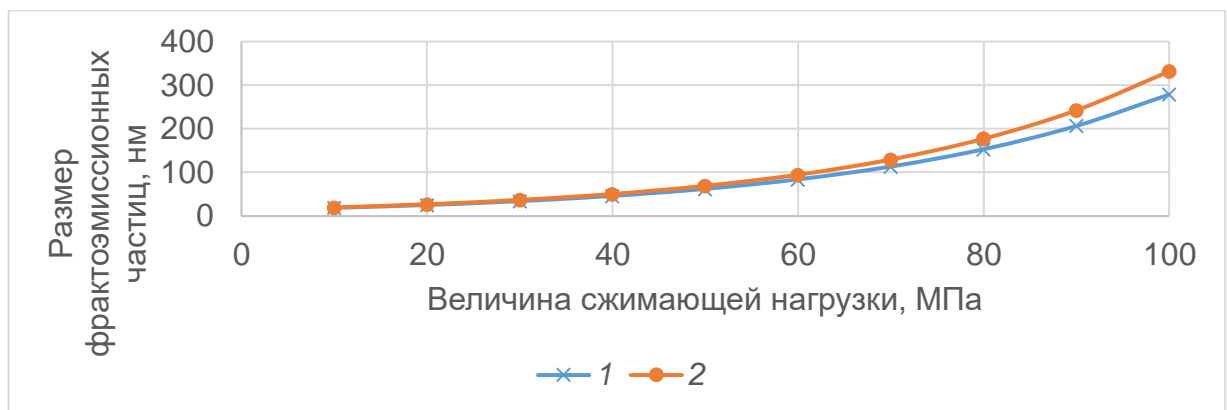


Рисунок 5.28 – Зависимость размера фрактоэмиссионных частиц от нагрузки: 1 – с добавками отходов ОАО «ПЗГО»; 2 – с добавкой хромовой руды

При исследовании поверхности излома образцов после их разрушения при испытаниях на изгиб методом РЭМ в режиме химического контраста (рис. 5.30, а) установлено, что излом ступенчатый, характерный для хрупких материалов соответствующий теории движения дислокаций [293]. Наблюдаются локальные участки химической неоднородности с полосчатой текстурой (рис. 5.30, б).

Испытания по определению предела прочности литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава при сдвиге (рис. 5.31) показали, что при приложении таких нагрузок происходит разупрочнение материала, о чем свидетельствует характер изломов образцов (рис. 5.32).

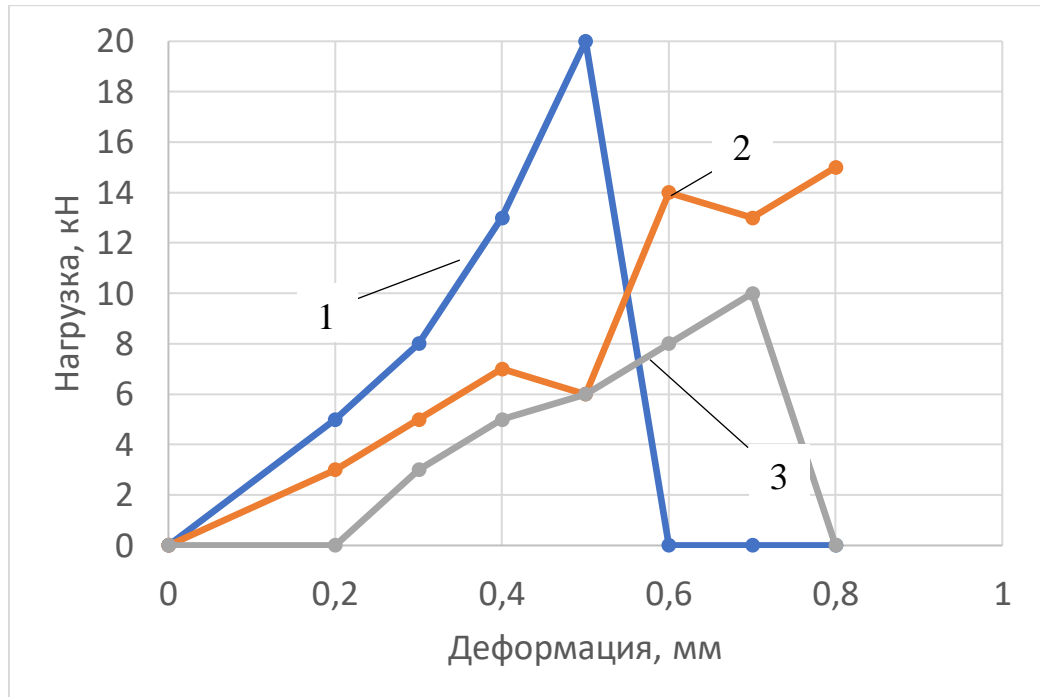


Рисунок 5.29 – Зависимость деформации от нагрузки при испытании прочности на трехточечный изгиб литого стеклокристаллического материала при температуре: 1 – +20°C; 2 – -50 °C; 3 – +150 °C

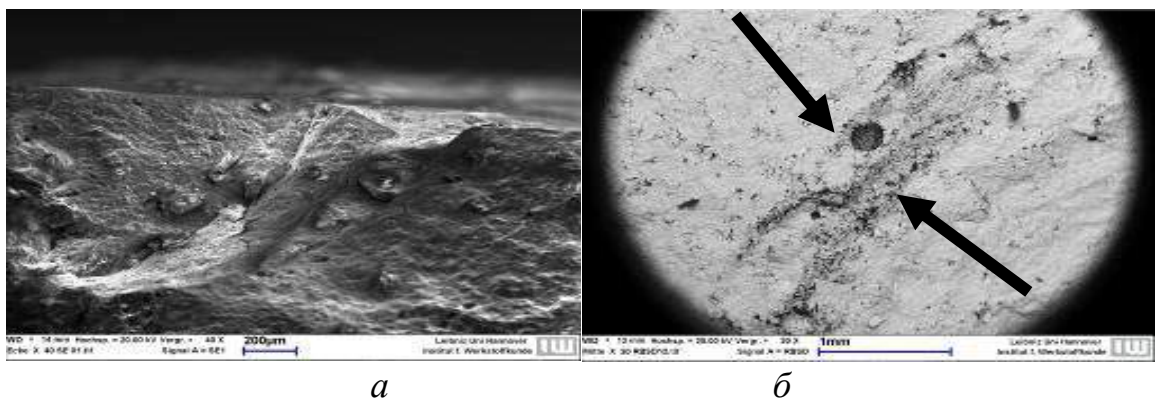


Рисунок 5.30 – Микроструктура поверхности излома после испытаний на трехточечный изгиб: а – ступенчатая поверхность излома; б – скопление микротрещин

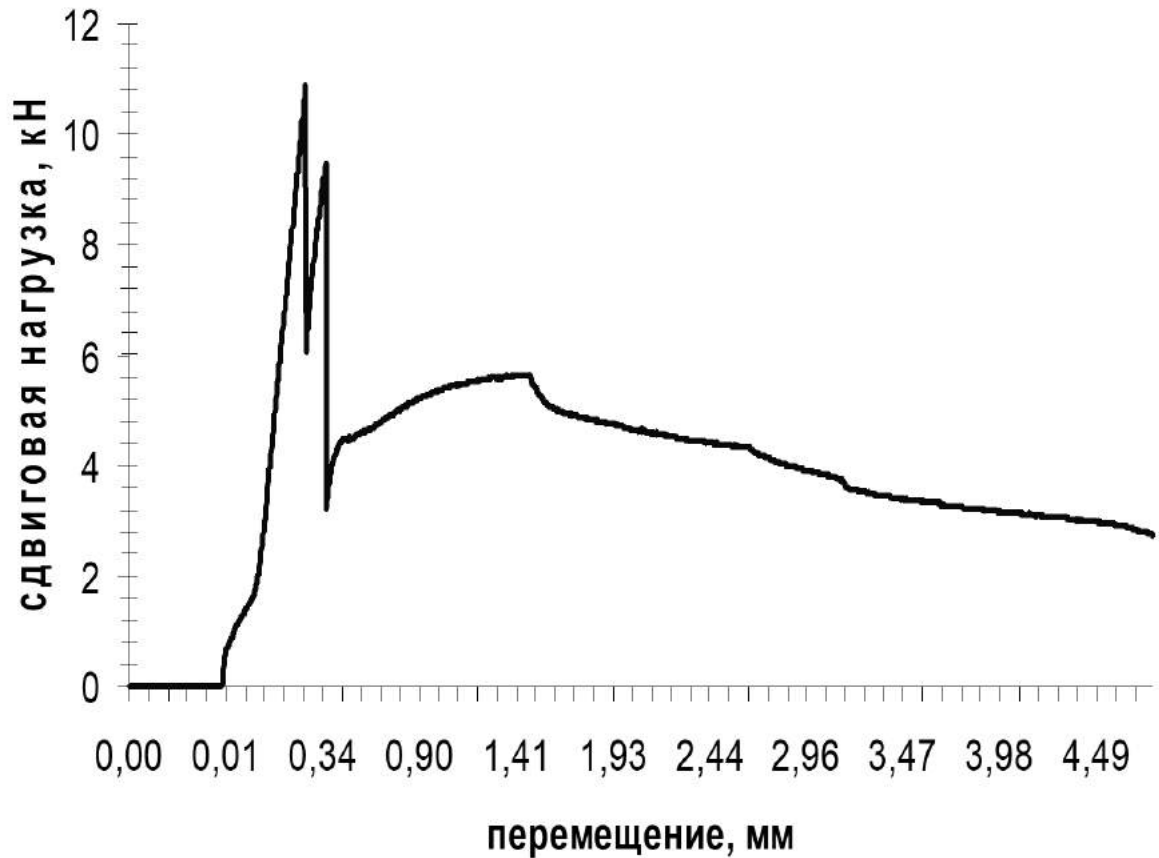


Рисунок 5.31 – Зависимость сдвиговой нагрузки от перемещения образца в горизонтальной плоскости

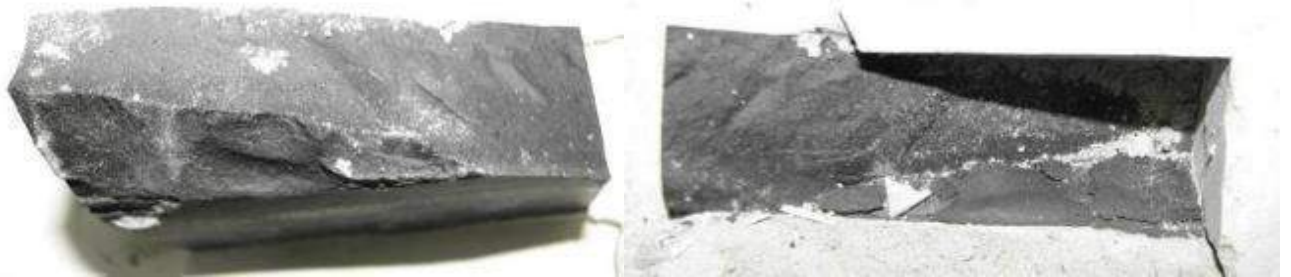


Рисунок 5.32 – Образец после испытания сдвиговой прочности

На поверхности излома формируются две ярко выраженные зоны: с плоской площадкой и с откольной, расположенной под углом, которая отличается более шероховатой поверхностью.

Различия изломов образцов после испытаний указывают на необходимость подробной идентификации деформационных процессов в материале. Для того чтобы идентифицировать процессы, происходящие в материале при статическом

нагрузении, в процессе испытаний фиксировались показатели акустической эмиссии в интервале нагрузок 6–25 МПа (рис. 5.33) и макроизменения в структуре при 25, 50, 75 и 100 МПа методом петрографического анализа (рис. 5.34).

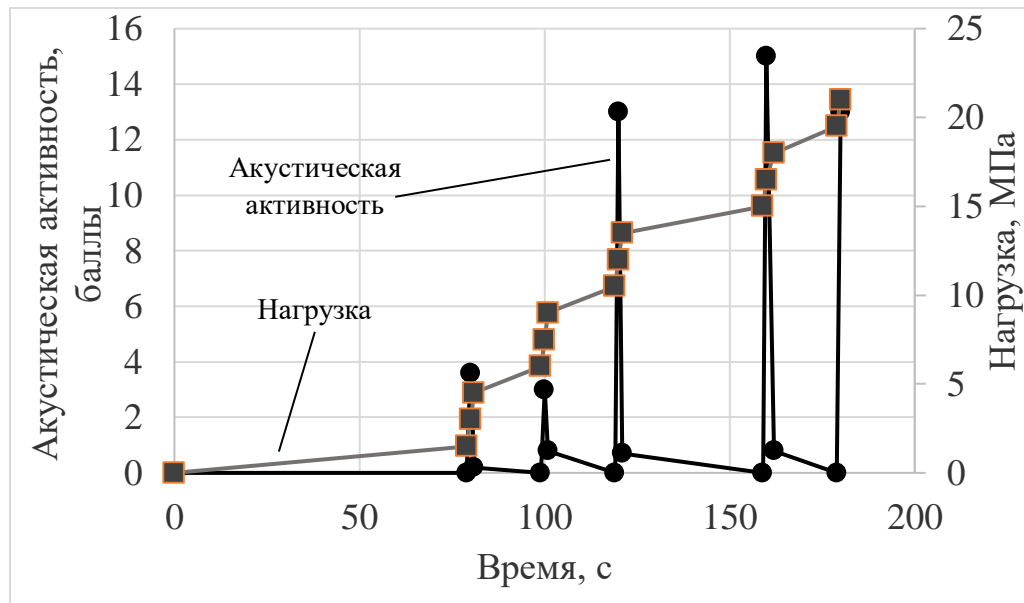


Рисунок 5.33 – Активность акустической эмиссии при малых нагрузках на образцы литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава

На рис. 5.34 показана структура материала после воздействия сжимающей нагрузки величиной 50 МПа, в ней обнаруживается проявление спайности, что указывает на охрупчивание (нагортовывание) пироксеновой фазы. С увеличением нагрузки до 75 МПа обнаруживается образование мелких трещин и признаков сдвига. При нагрузке 100 МПа образуется зонирование участка материала микротрещинами.

По сути, в литом стеклокристаллическом материале шпинелид-пироксенового состава при постоянной сжимающей нагрузке накапливаются структурные напряжения и дефекты. Наибольшее значение в этом механизме играют два процесса: движение дислокаций и поведение аморфной прослойки (рис. 5.35).

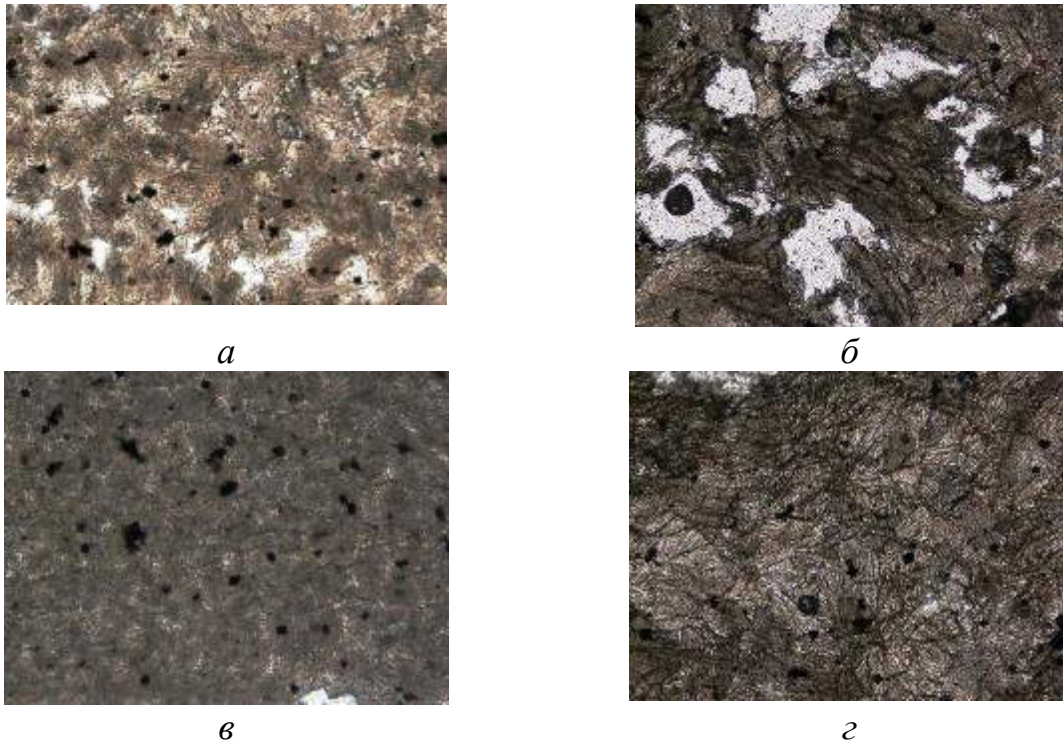


Рисунок 5.34 – Микроструктура литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава, зафиксированная после воздействия сжимающей нагрузки ($\times 200$):

a – величина нагрузки 25 МПа; *б* – величина нагрузки 50 МПа;

в – величина нагрузки 75 МПа; *г* – величина нагрузки 100 МПа

Таким образом, установлено, что литые стеклокристаллические материалы шпинелид-пироксенового состава обладают анизотропностью механических свойств. Показано, что разница между вертикальными и горизонтальными образцами при сжимающих нагрузках составляет: с добавками отходов ОАО «ПЗГО» 9,7 %, хромовой руды – 5,8 %, с добавками отходов Качканарского ГОКа – 77,4 %. Выявлено, что величина предела прочности при сжатии и степень выраженности анизотропности положительно коррелируются с величиной шпинелида. Сам характер деформации также зависит от размеров структурных составляющих: при размере шпинелида 5,8 мкм при нагрузке 60–100 МПа размер фрактоэмиссионных частиц составляет 83–300 нм, при размере шпинелида 2,3 мкм и нагрузке 60–100 МПа их размер составил 196–325 нм. Увеличение размера фрактоэмиссионных частиц имеет экспоненциальный характер. Исследования образцов после испытаний позволили установить, 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 фаз.

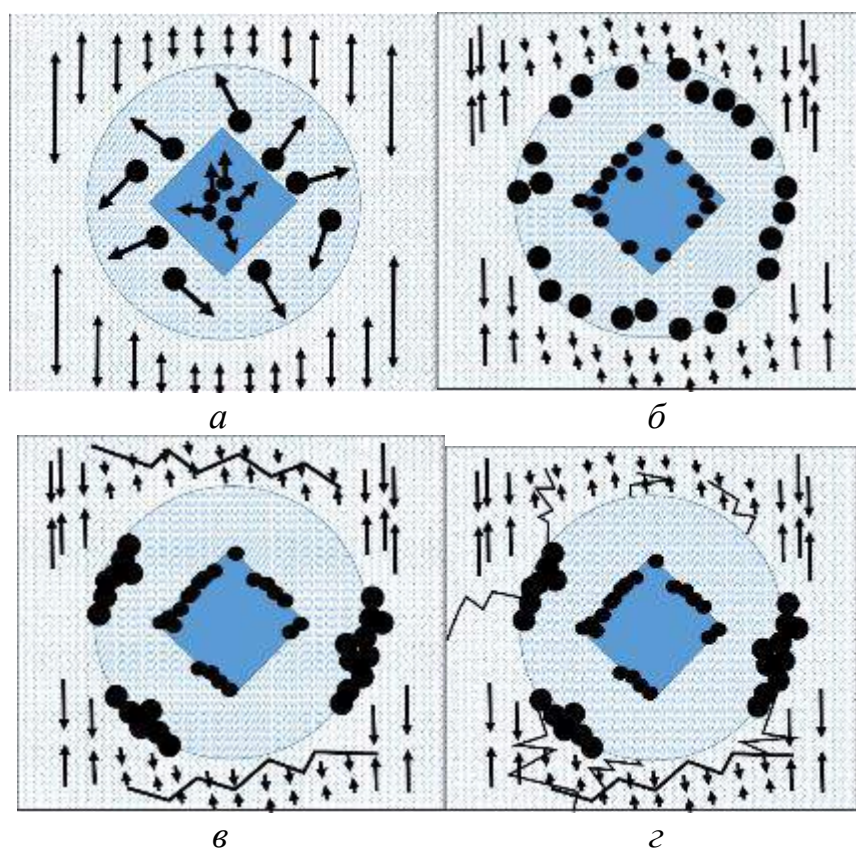


Рисунок 5.35 – Схема деформации литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава при статических нагрузках: *а* – движение дислокаций и деформация аморфной прослойки; *б* – лавинообразное скопление дислокационных дефектов на границах составляющих и локальное уплотнение аморфной прослойки; *в* – концентрация напряжений на границах фаз и возникновение трещин в аморфной составляющей; *г* – развитие магистральных трещин

5.4. Исследование механических свойств при ударно-волновых нагрузках

Одним из видов испытаний, позволяющих определить характеристики материала при ударных нагрузках, является определение ударной вязкости. Однако этого недостаточно, чтобы определить диссипативные свойства или поведение материала при воздействии ударно-волновых нагрузок со скоростью от 250 м/с и выше – до 3000 м/с. Для определения особенностей разрушения и деформации литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава с добавками хромовой руды были проведены испытания по воздействию поражающим элементом с различной скоростью. При воздействии поражающим элементом со скоростью 250 м/с дополнительно использовалась видеофиксация [3], при воздействии поражающим элементом со скоростью 650 м/с дополнительно измеряли температуры материала в процессе удара инфракрасной камерой [129, 206, 300], с пневматической установкой и при воздействии поражающим элементом со скоростью 3000 м/с (рельсотроном) для оценки результатов экспериментов использовали анализ фрагментов разрушения [146, 182, 251].

При испытаниях с видеофиксацией для наглядности результатов образцы были покрыты водоземulsionной краской белого цвета, на поверхность образцов была нанесена разметочная сетка с размером ячейки 10×10 мм. В результате видео- и фотофиксации были составлены фреймовые карты – набор кадровых изображений, визуализирующий этапы соударения и фрагментацию (рис. 5.36).

При анализе видеоматериала эксперимента обнаружено, что при столкновении ударника и мишени из литого кристаллического материала с добавлением хромовой руды произошло образование светящегося ореола. Затем ореол распространялся в виде облака искр со средней скоростью 5000 м/с. Объяснить это явление можно как результат эрозии поверхности ударника, вызванной контактом с твердой поверхностью образца.

Через $4 \cdot 10^{-5}$ с после удара, сразу после начала разлета облака искр, образовалось пылевое облако, состоящее из мелкодисперсных фрагментов разрушения. Подобное «пыление» образца является закономерным явлением для

неметаллических хрупких материалов. Скорость движения пылевого фронта составила 2430 м/с. Через $9 \cdot 10^{-5}$ с после соударения на поверхности образца были обнаружены первые радиальные трещины. Скорость роста радиальных трещин составила в среднем 3898 м/с. Кольцевые трещины появились через $14 \cdot 10^{-5}$ с после удара. Скорость роста кольцевых трещин была значительно ниже – в среднем 2476 м/с. Рост трещин сам по себе в данном случае еще не свидетельствует о начале фрагментации. Началом разрушения и фрагментации является увеличение толщины трещин. Начало роста толщины трещин зафиксировано через $27 \cdot 10^{-5}$ с момента удара. Причем 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.

Разница в количественных показателях роста радиальных и кольцевых трещин, а также разница в последовательности появления повреждений в материале в момент удара рассматривалась в работах [57, 61, 76, 296, 324]. Причинами этого являются анизотропность структуры материала, установленная ранее в параграфе 5.5, наличие масштабной иерархии между структурными составляющими и разница в характере напряжений в месте контакта с ударником и на периферии от него. Радиальные трещины образуются под действием растягивающих напряжений, а кольцевые трещины под действием сжимающих нагрузок.

Сопоставляя данные, полученные в результате экспериментов, с данными об известных неметаллических квазихрупких материалах, подвергнутых аналогичному воздействию, выявлено, что средняя скорость роста трещин, характерная для литого стеклокристаллического материала с добавками хромовой руды, в незначительной мере отличается от аналогичных показателей и в

наибольшей степени соответствует величинам, характерным для материалов-аналогов (табл. 5.15).

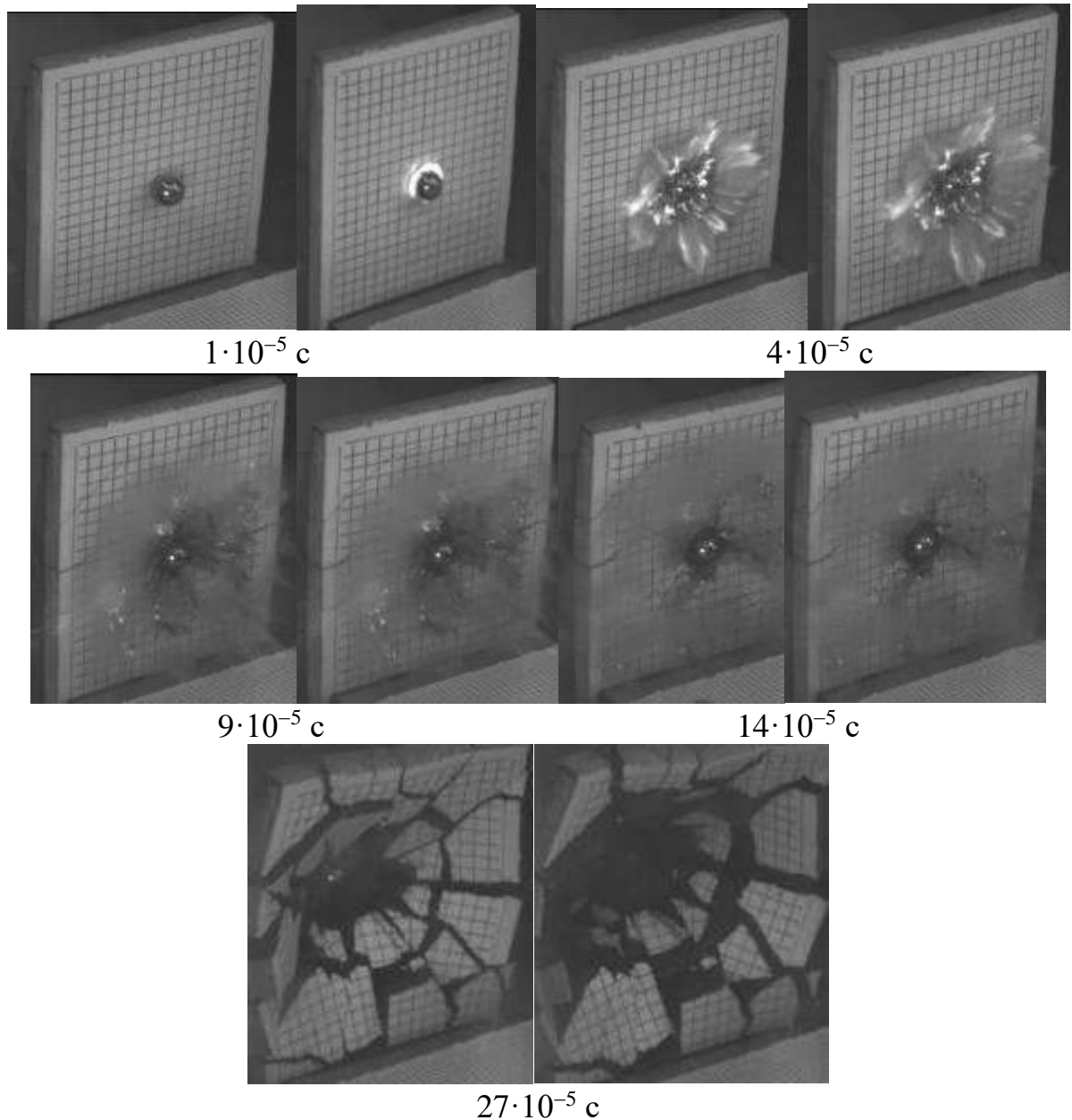


Рисунок 5.36 – Фреймовая карта высокоскоростной съемки разрушения образца литого стеклокристаллического материала ударником на скорости 233 м/с

При испытаниях по соударению мишени из литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава с ударником, двигавшимся со скоростью 65–650 м/с, проводились измерения температуры тыльной поверхности образца. Результаты представлены в табл. 5.16. При ударном сжатии со скоростью

20–30 м/с получены зависимости распределения температур на поверхности ударного контакта (рис. 5.37) и зависимости, характеризующие изменение скорости деформации от величины деформации образца (рис. 5.38).

Таблица 5.15 – Скорости роста трещин в результате ударного разрушения различных материалов

№ п/п	Материал	Средняя скорость роста трещин, м/с
1	Прозрачный многослойный материал на основе бронестекла	3100–3500
2	Шпинельная керамика на основе мелкодисперсного порошкового сырья	2800–3000
3	Шпинельная керамика на основе бимодального порошкового сырья	3200–3700
4	Литой стеклокристаллический материал шпинелид-пироксенового состава	3800–4000

Испытания при ударе образцов литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава ударником со скоростью 2800–3000 м/с впервые были проведены автором диссертации. Было организовано два эксперимента.

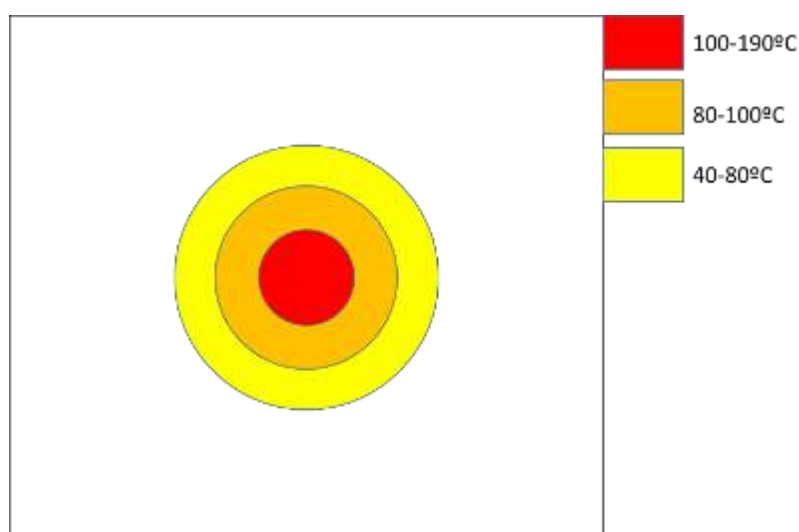


Рисунок 5.37 – Зависимость величины нагрева поверхности образца при ударном сжатии от расположения относительно точки соударения

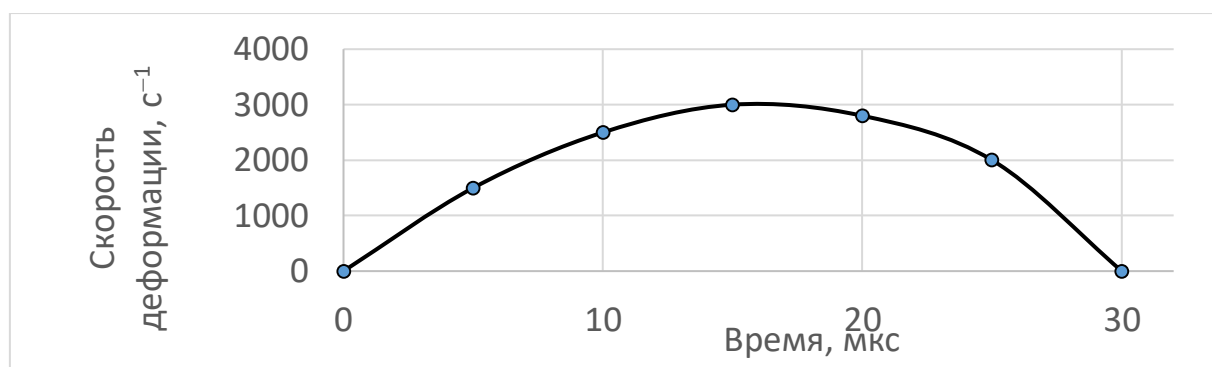


Рисунок 5.38 – Скорость деформации образцов литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава

Таблица 5.16– Температура поверхности образцов литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава в момент удара метаемым телом

Номер опыта	Форма ударника	Скорость ударника v , м/с	Температура T_{max} , °C
1	Цилиндрическая ($l = 50$ мм, $\varnothing 5$ мм, $m = 7,4$ г)	650	114
2	Цилиндрическая ($l = 45$ мм, $\varnothing 5$ мм, $m = 6,8$ г)	125	43
3	Цилиндрическая ($l = 45$ мм, $\varnothing 5$ мм, $m = 6,8$ г)	80,6	110
4	Цилиндрическая ($l = 45$ мм, $\varnothing 5$ мм, $m = 6,8$ г)	49,5	70
5	Сферическая ($\varnothing 6$ мм, $m = 1$ г)	65	121

В первом образец представлял собой диск 80 мм диаметром и 33 мм высотой, во втором – диаметром 80 мм и высотой 100 мм. Расстояние между дулом рельсотрона и образцом составило 0,45 м. В результате обоих экспериментов произошло фрагментационное разрушение образцов. 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.

Оценка диссипативной способности литых стеклокристаллических материалов через фрагментацию мишени после разрушения ее с использованием

рельсотрона проводилась по методу подсчета статистических закономерностей фрагментации.

Данный метод предполагает сбор фрагментов разрушения мишени, сепарацию их на размерные группы посредством ситового анализа и последующего подсчета количества элементов в каждой из групп. Этот метод предполагает построение кумулятивной функции распределения фрагментов по размерам, то есть определения зависимости количества фрагментов $N(r, m)$ размера r (массы m). Масса фрагментов определяется путем взвешивания на электронных весах (точность весов равна 10^{-4} г). Крупные фрагменты взвешиваются индивидуально, а мелкие фрагменты в режиме «счета фрагментов», определяют массу и количество фрагментов в каждом сите. Смысл в том, что взвешивается определенное количество фрагментов (10, 25, 50, 100). Затем высчитывается средняя площадь поверхности одного фрагмента в каждой группе, вычисляется суммарная площадь фрагментов каждой группы, а затем суммарная площадь всех фрагментов. После этого высчитывается работа, затраченная на разрушение мишени, по формуле

$$W_f = G \cdot S / 2, \quad (5.1)$$

где W_f – работа, затраченная на фрагментацию; S – общая площадь поверхности фрагментов разрушения; G – скорость высвобождения энергии деформации

$$G = K_{IC}^2 / E, \quad (5.2)$$

где K_{IC} – вязкость разрушения, E – модуль упругости.

Установлено, что на разрушение и фрагментацию образцов затрачена нагрузка 600 ГПа.

Морфология фрагментов разрушения образцов была изучена методом РЭМ, с использованием сканирующего электронного микроскопа (модель S-3400N), рентгеноспектральный анализ был проведен с помощью приставки для микроскопа XFlash®. На рис. 5.39 представлены изображения фрагментов разрушения, образовавшихся при ударе со скоростью 2800 м/с при проведении первого эксперимента, вес этих фрагментов находится в диапазоне 0,3–0,1 г, а на рис. 5.40

представлены фрагменты разрушения образца той же категории, но образовавшиеся при ударе со скоростью 3000 м/с при проведении второго эксперимента.

Для образцов, разрушенных на скорости 2800 м/с, характерно образование отдельных фрагментов с полосчатой структурой, возникающей в результате скопления частиц шпинелида в виде продольных линий. Сами образования данного состава деформированы в значительной степени. Области, их содержащие и представляющие основную массу материала, имеют повреждения в виде полых каналов, упорядоченно направленных вдоль трещин, а их состав представлен кальциевым силикатом $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, в котором остальные компоненты присутствуют в виде примесей в незначительном количестве.

Более развитая картина разрушения и деформации наблюдается у частиц, получивших ударно-волновое воздействие при скорости 3000 м/с. В участках концентрации $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ присутствуют расщепленно-трещиноватые участки, заполненные кристаллитами игольчатой формы, многие из которых имеют изогнутую форму. Включения шпинельного состава так же, как и в предшествующем эксперименте, претерпевают деформационные искажения.

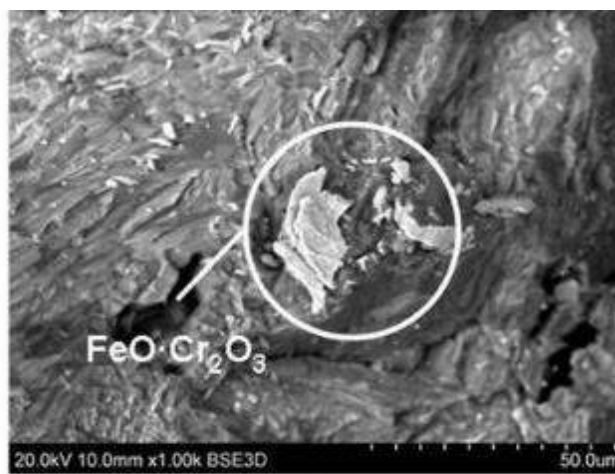
В отличие от предшествующего образца обнаружилось обширные участки с аморфизированными поверхностями состава $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ с явными признаками деформации в виде полос скольжения. Полосы скольжения указывают на то, что деформация данных участков произошла уже после аморфизации.

В некоторых работах отмечается, что при высоких скоростях деформации перемещение дислокаций в структуре и их скопление, приводящее к дилатансии и образованию трещин, не происходит, потому что временного интервала деформационного воздействия недостаточно для их осуществления, отмечается, что при ударно-волновом воздействии процесс деформации протекает в условиях, когда для структуры материала энергетически выгоднее проявить пластические свойства [293, 324]. Именно поэтому при ударно-волновом воздействии на высоких скоростях материал начинает проявлять не свойственную ему пластичность, что и

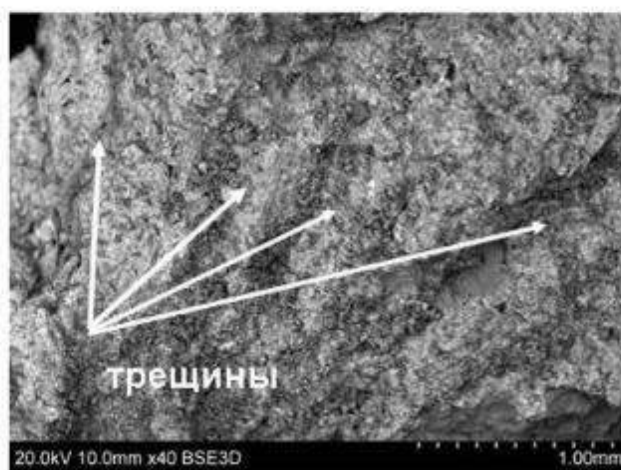
подтверждается наличием формоизмененных игольчатых кристаллов и меньшим повреждением хромито-железистых оксидных фаз.



a



б



в

Рисунок 5.39 – Микроструктура (РЭМ) фрагментов разрушения образца литого стеклокристаллического материала с добавкой хромовой руды массой 0,3–0,1 г после ударно-волнового воздействия со скоростью 2650 м/с: *a* – скопление хромо-металлических оксидных соединений; *б* – деформированный кристаллит хромо-металлического оксидного соединения; *в* – расположение трещин в кальциево-силикатной фазе

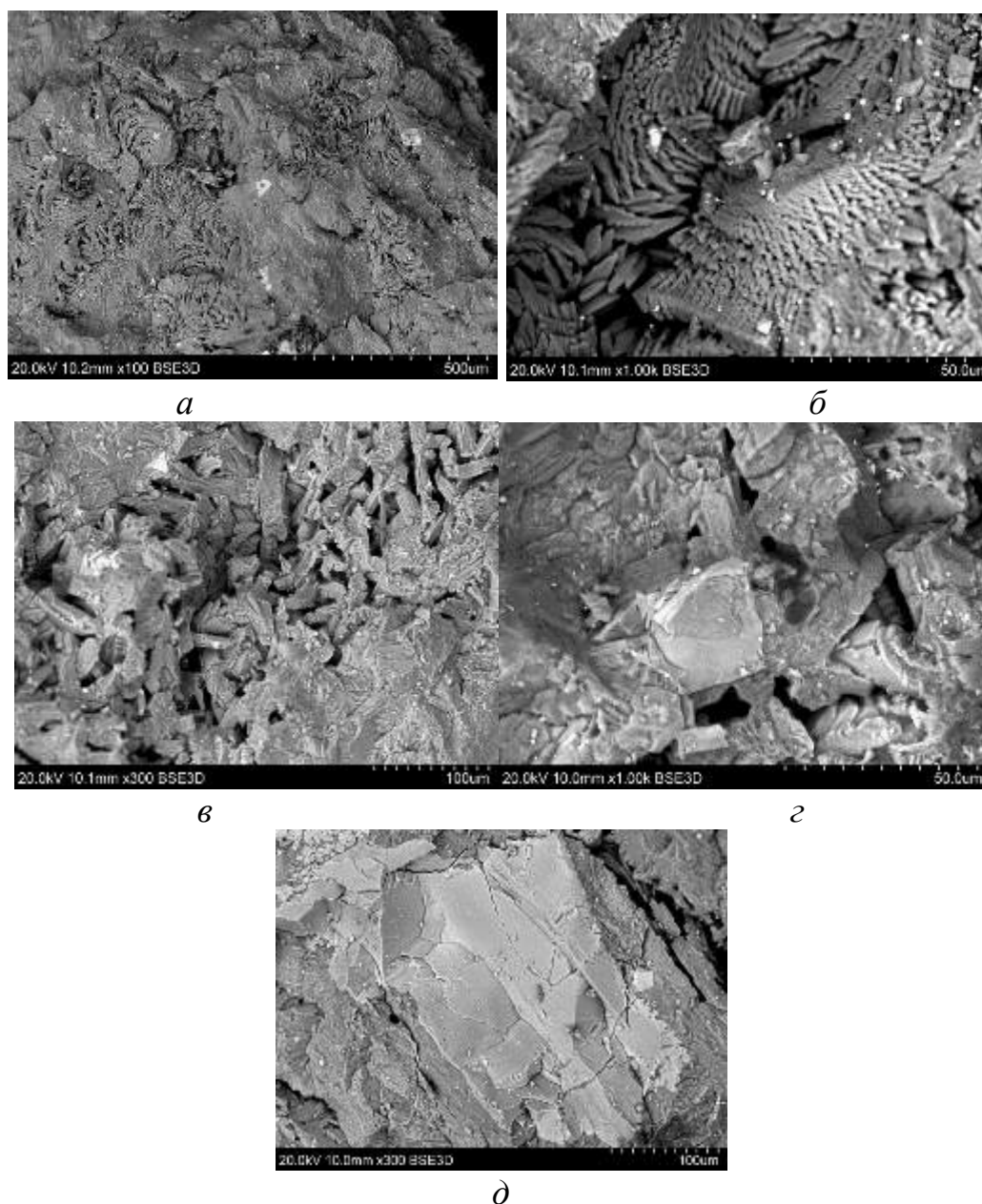


Рисунок 5.40 – Микроструктура (РЭМ) фрагментов разрушения образца литого стеклокристаллического материала с добавкой хромовой руды массой 0,3–0,1 г после ударно-волнового воздействия со скоростью 3000 м/с: *а, б, в* – трещины и участки с изогнутыми игольчатыми кристаллитами; *г* – деформированный кристаллит хромо-металлического оксидного соединения; *д* – аморфизированная поверхность

Фрагменты разрушения, масса которых укладывается в диапазон 0,00006–0,00004 г, обоих экспериментов представлены на рис. 5.41 и 5.42.

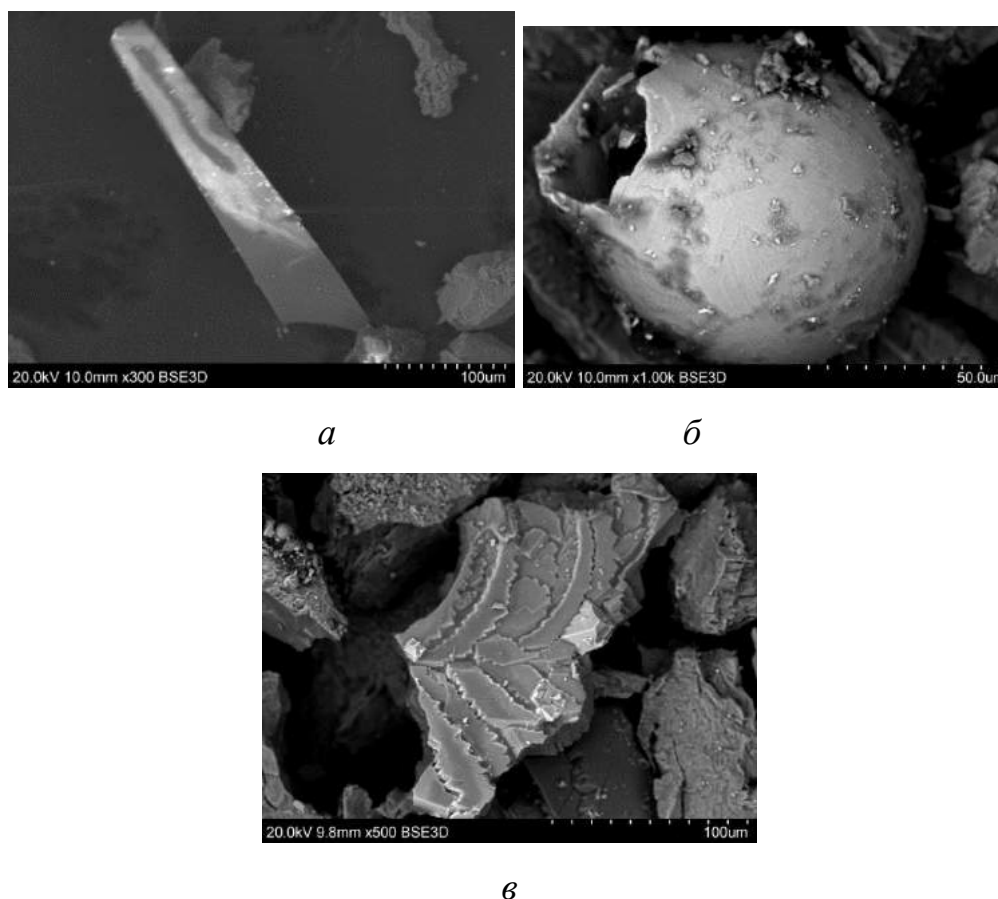


Рисунок 5.41 – Микроструктура (РЭМ) фрагментов разрушения образца литого стеклокристаллического материала с добавкой хромовой руды массой 0,00006–0,00004 г после ударно-волнового воздействия со скоростью 2650 м/с:

а – аморфизированный фрагмент из диоксида кремния; *б* – сферическое образование из оксида железа; *в* – пластически деформированные кристаллиты

В структуре фрагментов меньшего размера, которые, как предполагается, получили большую долю энергетического воздействия, присутствует косвенное доказательство данного факта, а именно большее количество аморфного вещества. Характерно наличие полностью аморфизированных фрагментов по составу, представляющих собой практически чистый SiO_2 и имеющих игольчатую форму, что в принципе характерно для ударно-волнового воздействия и имеет место при механосинтезе.

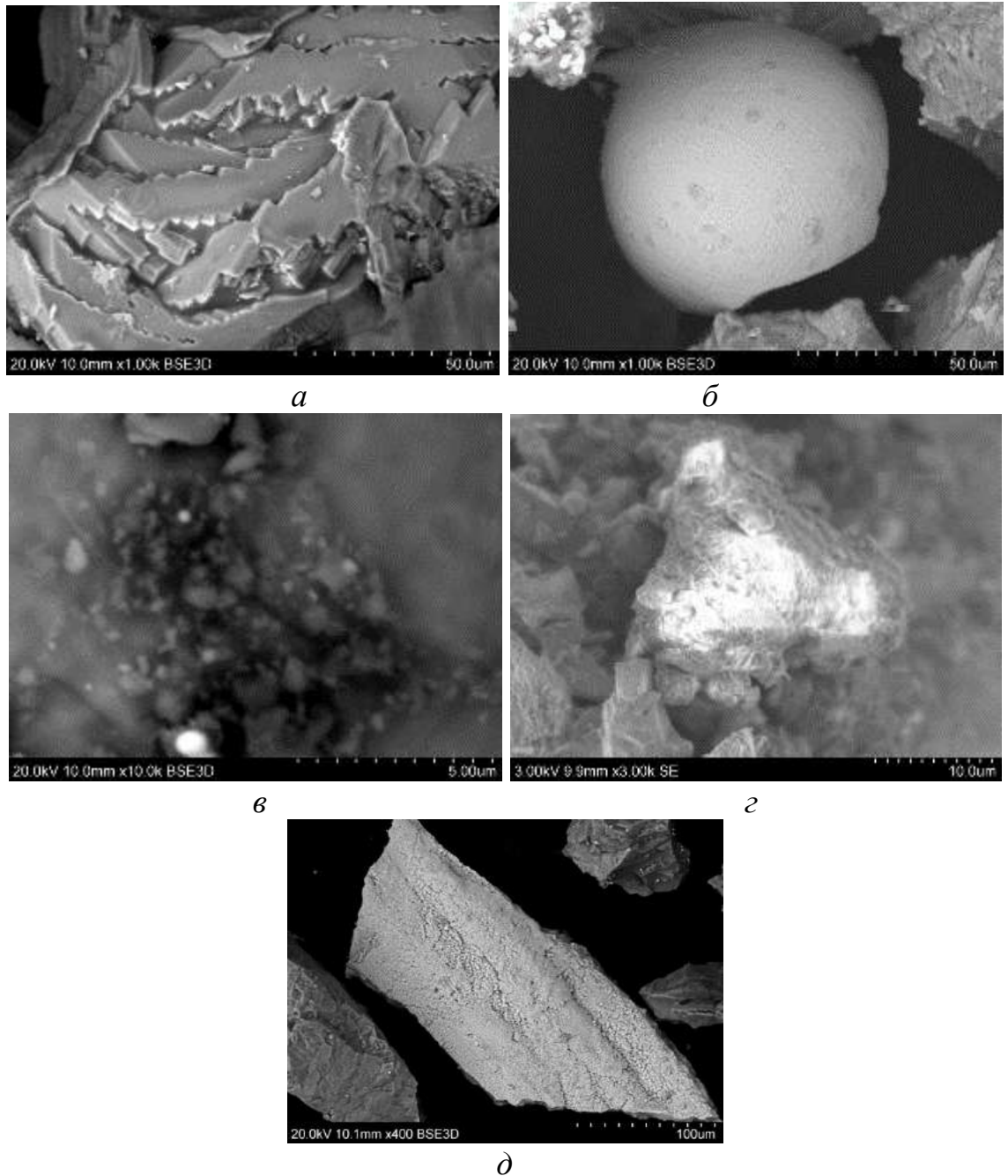


Рисунок 5.42 – Микроструктура (РЭМ) фрагментов разрушения образца литого стеклокристаллического материала с добавкой хромовой руды массой 0,00006–0,00004 г после ударно-волнового воздействия со скоростью 3000 м/с: *a* – пластически деформированные кристаллиты; *б* – сферическое образование из оксида железа; *в*, *г* – аморфизованные фрагменты; *д* – текстурированный фрагмент

Наибольший интерес представляют тот факт, что среди фрагментов разрушения мельчайшего размера обнаружены сферы, практически полностью состоящие из

Fe_2O_3 и FeO . Обнаружены сферы с разной текстурой поверхности – гладкие с признаками аморфного строения или с выраженной дендритной структурой. Данное обстоятельство позволяет предположить, что при столь интенсивном воздействии может происходить твердофазный процесс образований аэрозолей, который, как предполагается, может рассматриваться как частный момент нанофрактоэмиссии.

На сферических частицах присутствуют осажденные фрагменты разрушения, состоящие из оксидов кальция и магния. Образование сферических частиц может теоретически трактоваться как твердофазный переход в аэрозольное состояние и как результат локального нагрева на отдельных участках структуры в результате диссипации энергии.

Помимо описанных выше образований встречаются аморфизованные обломки неправильной формы сложного состава, состоящие практически из всех соединений, присутствующих в структуре литого материала изначально, также отмечены фрагменты кальциево-силикатного состава с признаками пластического деформирования на поверхности. Морфология частиц, полученных при фрагментации образца на скорости 3000 м/с, в целом не имеет значительных отличий от вышеописанных фрагментов, с тем исключением, что степень аморфизации частиц значительно выше. Присутствуют отдельные фрагменты с полосчатой текстурой, описанные ранее.

Исследования поведения литого стеклокристаллического материала с добавками хромовой руды под воздействием динамических нагрузок свидетельствуют о специфике ударно-волновых процессов, особенности которых проиллюстрированы схемой на рис. 5.43.

В результате ударно-волнового воздействия на высокой скорости 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.

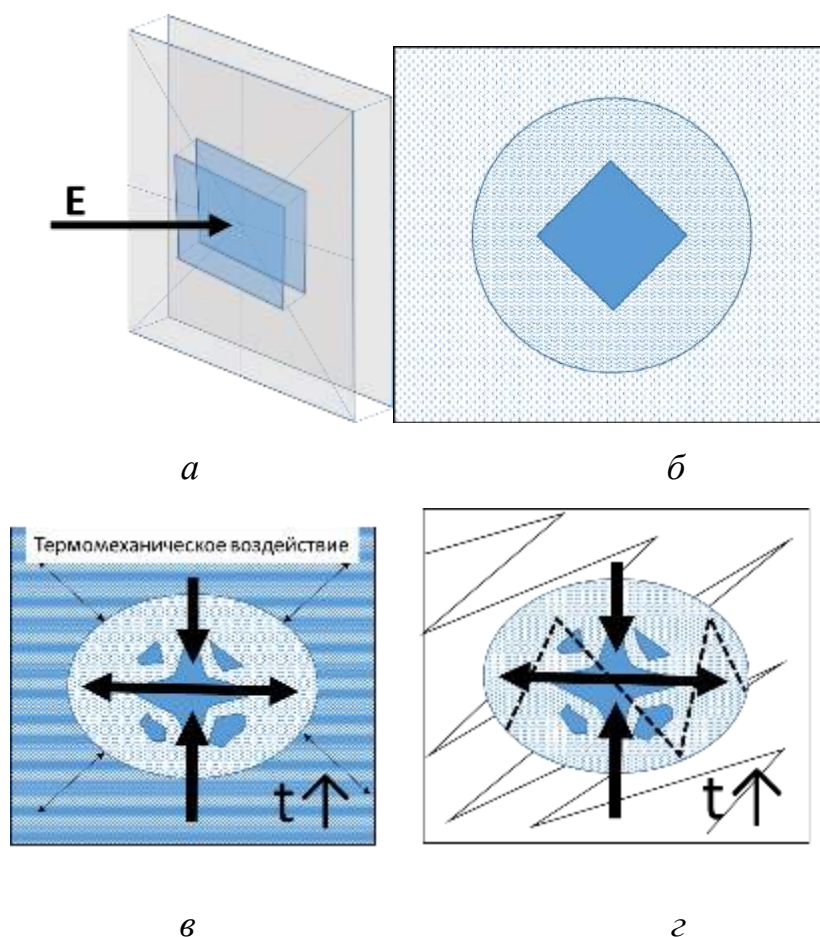


Рисунок 5.43 – Схема разрушения образца литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава под действием высокоскоростного удара: *a* – напряжения в зоне контакта с ударником; *б* – структура до удара; *в* – после удара – повышение температуры в аморфной составляющей; *z* – фрагментация

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 [12, 18, 19, 73, 169, 181, 222, 247, 320]. 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.

Таким образом, доказано, что литые стеклокристаллические материалы шпинелид-пироксенового состава с добавкой хромовой руды имеют особенности реализации механизма деформации и разрушения материала под воздействием нагрузок с разной скоростью. При статических нагрузках характер разрушения обуславливается движением дислокации, а при динамических диссипативных процессах, при которых энергия пробойника вызывает выделение тепла, приводит к структурным изменениям и фрагментации, вызванной структурными напряжениями, а не накоплением дислокаций.

5.5. Взаимосвязь структуры литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава и его функциональных свойств

В работах [7, 17, 79, 105, 111, 112, 167, 168, 199, 212, 243, 287] указывается, что изоморфные замещения (см. гл. 4, п. 4.5.) вызывают искажения кристаллической решетки минеральных фаз. Такие искажения происходят с определенной периодичностью, что приводит к чередованию минеральных соединений в структуре составляющих. Например, ортопироксены чередуются с

клинопироксенами, следовательно, структуру составляющих литых стеклокристаллических материалов можно рассматривать как чередование схожих минеральных фаз с вариативным составом, обусловленное изоморфизмом.

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 аморфная составляющая, как правило, в форме сетчатого каркаса.

Модель строения отдельных структурных составляющих литых стеклокристаллических материалов представлена на рис. 5.44.

В табл. 5.17 представлены обобщенные модели структур литых стеклокристаллических материалов с различными добавками. Для проектирования изделий на основе экспериментальных составов необходимо определить численные параметры технологических режимов их получения, для этого должны быть сформулированы требования к структурным параметрам материалов.

Основным этапом создания моделей и, соответственно, требований к структуре литых стеклокристаллических материалов и изделий является определение граничных значений содержания структурных составляющих и их размеров, которые гарантируют, что термические напряжения при охлаждении и термообработке не приведут к образованию трещин и последующему нарушению сплошности отливок.

Для вычисления термических напряжений использовали методику расчета по У.Д. Кингери [188] для трехмерных структур:

$$\sigma_{\text{общ}} = \frac{1}{3} \cdot \frac{\left(\frac{V_1 E_1}{1-\mu_1}\right) \cdot \left(\frac{V_2 E_2}{1-\mu_2}\right)}{\left(\frac{V_1 E_1}{1-\mu_1}\right) + \left(\frac{V_2 E_2}{1-\mu_2}\right)} \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta T \cdot d, \quad (5.3)$$

где $\sigma_{\text{общ}}$ – напряжение в контактном слое, МПа; E_1 и E_2 – модули упругости, МПа; V_1 и V_2 – объем составляющих, мкм³; μ_1 и μ_2 – коэффициент Пуассона фаз; $\Delta\alpha$ – разность КТР фаз; ΔT – температурный интервал, в котором возникают напряжения; d – размер зерен; индексы 1 и 2 условно означают фазы шпинелид-пироксен или пироксен-стеклофаза.

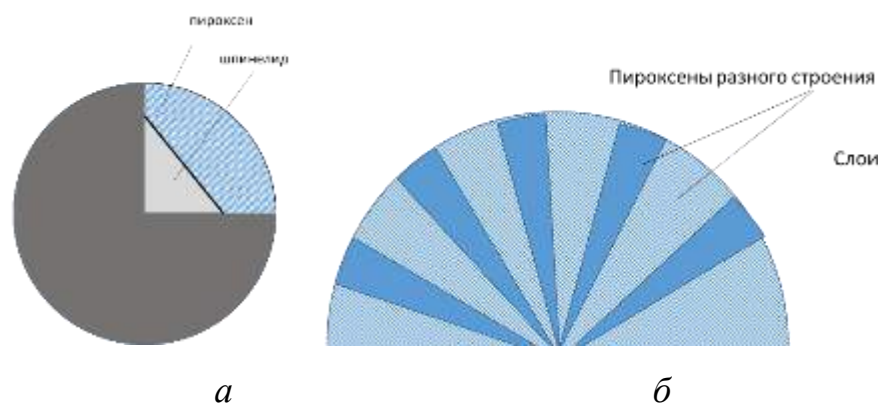
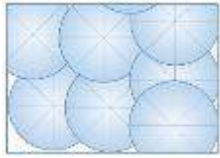
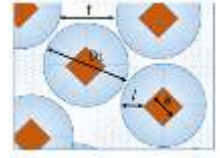
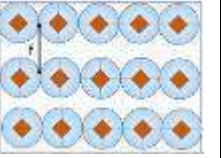
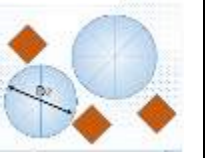


Рисунок 5.44 – Модели структурных составляющих литых стеклокристаллических материалов: *a* – двухслойный сферолит; *б* – однослойный сферолит

При расчете напряжений объем является одной из слагаемых формулы, поэтому следует учитывать объемную форму структурных составляющих. Исследования структуры, представленные в параграфе 5.1, показали, что характерным структурным элементом материалов являются сферолиты. При наличии в структуре шпинелида сферолиты имеют выраженное двухслойное строение (табл. 5.17). Однако когда содержание шпинелида не достигает 2 %, в структуре преобладают однослойные сферолиты (табл. 5.17). В табл. 5.17 также представлены расчетные значения параметров структуры, которые обеспечивают отсутствие недопустимых термических напряжений.

Материалы, полученные в работе, обладают шпинелид-пироксеновым составом, при этом они отличаются друг от друга морфометрическими параметрами структурных составляющих, а также, как показали исследования физических и механических свойств, материалы обладают разным уровнем и набором функциональных характеристик.

Таблица 5.17 – Модели и расчетные характеристики структуры литых стеклокристаллическиз материалов на основе экспериментальных составов

Характеристика	Вид добавки (основа габбродолерит Ломовского месторождения)			
	Отходы Качканарского ГОКа*	Отходы ОАО «ПЗГО»*	Хромовая руда*	Доменный* шлак ОАО «ЧМЗ»
Модель структуры				
Параметры структуры обеспечивающие отсутствие термических напряжений				
Диаметр двухслойного сферолита, мкм	–	6–20	6–20	–
Диаметр однослойного сферолита, мкм	15–50	–	–	15–50
Сечение центрообразующей фазы, мкм	1–15	1–15	1–15	1–15
Толщина внешнего слоя двухслойного сферолита, мкм	–	2–20	2–20	–
Толщина прослойки стеклофазы, мкм	1–20	1–20	1–20	1–20
Кол-во двухслойных сферолитов, %	–	70–95	70–95	–
Кол-во однослойных сферолитов, %	50–90	–	–	50–90
Кол-во центрообразующей фазы, %	3–9	3–9	3–9	3–9
Кол-во фазы внешнего слоя сферолитов, %	–	60–80	60–80	–
Кол-во стеклофазы, %	2–10	2–10	2–10	2–10
*Диаметр двухслойного сферолита (D_1); диаметр однослойного сферолита (D_2); сечение центрообразующей фазы (a); толщина внешнего слоя двухслойного сферолита (l); толщина прослойки стеклофазы (f)				

Совокупные данные по образцам были сгруппированы в функциональные группы, химический состав материалов этих групп указан в табл. 5.18, основные эксплуатационные характеристики – в табл. 5.19, фазовый состав – в табл. 5.20.

Таблица 5.18 – Химический состав образцов литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового материала различного функционального назначения

Компонент, мас. %	Назначение материала		
	Износостойкое	Термостойкое	Диссипативное
SiO ₂	45–48	44–47	40–44
Al ₂ O ₃	12–15	13–16	14–16
MgO	12–14	14–16	13–15
CaO	13–15	14–17	10–13
FeO + Fe ₂ O ₃	6–9	6–9	6–8
Na ₂ O + K ₂ O	0,5–1,5	1–3	0,5–1,0
Cr ₂ O ₃	1–1,5	<1	2–6

Таблица 5.19 – Показатели функциональных свойств литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава

Свойство	Назначение материала		
	Износостойкое	Термостойкое	Диссипативное
Твердость, ГПа	4–9	3–7	4–9
Коэффициент износа	0,01–0,1	0,1–0,4	0,01–0,1
Максимальная температура эксплуатации, °С	300	750	300
Диссипативная способность, Дж/мм ³	34–42	20–26	40–50

Таблица 5.20 – Соотношение структурных составляющих литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава

Структурная составляющая, мас. %	Назначение материала		
	Износостойкое	Термостойкое	Диссипативное
Шпинелид	1–3	1–4	2–5
Пироксен	83–94	85–96	80–89
Стеклофаза	4–7	3–4	5–8
Пористость	2–5	3–7	2–3

Для моделирования структуры необходимо выявление параметров модели. Эти параметры определяли в соответствии с известными механизмами взаимодействия структурных составляющих при различных видах воздействия. Взаимодействие структурных составляющих литых стеклокристаллических материалов с абразивом было рассмотрено на примере взаимодействия с индентором в процессе наносклерометрии, это позволило сформулировать соответствующий механизм изнашивания [83, 116, 128, 142, 203, 242, 229, 339]. Согласно сформулированному механизму, сферолиты, образованные шпинелидом и пироксеном, под действием абразива не разрушаются, если нагрузки могут быть компенсированы за счет деформации стеклофазы, окружающей сферолит. Однако подобная демпфирующая способность проявляется при отсутствии критических напряжений на границе сферолит/стеклофаза.

На рис. 5.45 представлена номограмма, характеризующая взаимосвязь уровня напряжений на границе сферолит/стеклофаза со степенью кристалличности и показателем распределения сферолитов в структуре, зависимость на рис. 5.46 характеризует количество стеклофазы от степени кристалличности.

Поскольку граница шпинелида и пироксеновой оболочки в сферолите, также является областью концентрации напряжений, для полученных соотношений стеклофазы и кристаллической массы в структуре были произведены расчеты величины термических напряжений на границе шпинелид/пироксен. В результате расчета установлены граничные соотношения структурных составляющих для структур с плотностью распределения сферолитов 5, 10 и 20 шт./мкм³, для шпинелида они составляют 3–5 %, пироксена 87–94 % и для стеклофазы 3–8 % (табл. 5.20).

Оценка износостойкости при различном соотношении составляющих проводилась по формуле

$$I_{\text{общ}} = \frac{I_{\text{ш}} + I_{\text{п}} + I_{\text{с}}}{3}, \quad (5.4)$$

где $I_{\text{ш}}$, $I_{\text{п}}$, $I_{\text{с}}$ – интенсивность износа отдельной структурной составляющей для шпинелида, пироксена и стеклофазы.

В формуле (5.4) предполагается использовать величину интенсивности износа каждого составляющего, она вычисляется как

$$I = \frac{U}{l \cdot n}, \quad (5.5)$$

где U – линейный износ структурного составляющего за один проход абразива, мкм; l – протяженность поверхности контакта структурного составляющего с абразивом, мкм; n – количество проходов абразива по поверхности площади контакта, шт.

Линейный износ структурных составляющих был определен экспериментально методом наноиндентирования и склерометрии.

На интенсивность износа в наибольшей степени влияет соотношение шпинелида и стеклофазы в структуре материала. Номограмма, характеризующая зависимость интенсивности износа от данного структурного параметра, представлена на рис. 5.47.

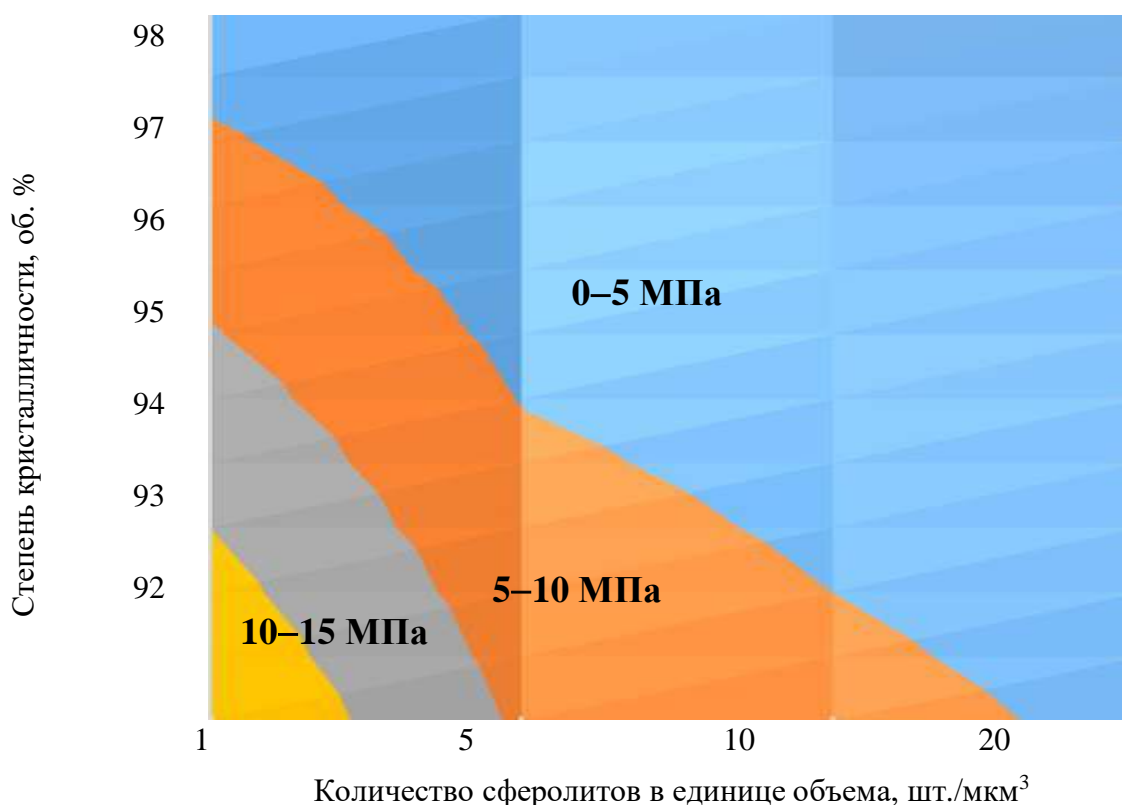


Рисунок 5.45 – Номограмма взаимосвязи степени кристалличности, количества сферолитов в единице объема и величины напряжений на границе сферолит/стекло в структуре литых стеклокристаллических материалов

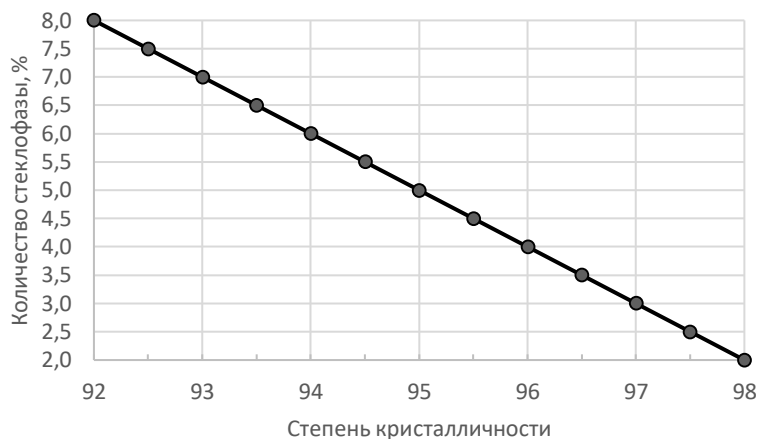


Рисунок 5.46 – Зависимость количества стеклофазы от степени кристалличности

Таблица 5.21 – Данные по соотношению структурных составляющих для моделей с разным количеством сферолитов в единице объема

Количество сферолитов в единице объема, ед/мкм ³	Содержание, мас. %			Напряжение на границе шпинелид/пироксен, МПа
	Шпинелид	Пироксен	Стеклофаза	
5	3	91–94	3–5,5	9
10	3–4	89–93	4–7	7–9
20	3–5	87–92,5	4,5–8	5–9,5

Распределение тугоплавкой фазы определяет распределение сферолитов в структуре, а соотношениям шпинелида и стеклофазы соответствуют различные морфометрические параметры структуры (рис. 5.48).

При анализе результатов обнаружено, что существует взаимосвязь величины прочности литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава при сжатии с размерами отдельных составляющих их структуры. Экспериментальные исследования образцов литых материалов с различным количеством тугоплавкой фазы в единице объема позволили получить зависимость, представленную на рис. 5.49, которая математически может быть выражена как

$$\zeta_{\text{общ}} = m_{\text{ш}} \cdot \zeta_{\text{ш}} + m_{\text{п}} \cdot \zeta_{\text{п}} + m_{\text{с}} \cdot \zeta_{\text{с}}, \quad (5.6)$$

где $\zeta_{\text{общ}}$ – величина предела прочности каменного литья при сжатии, МПа; $\zeta_{\text{ш}}$, $\zeta_{\text{п}}$, $\zeta_{\text{с}}$ – величина предела прочности отдельных структурных составляющих каменного литья при сжатии, МПа (ш – шпинелид, п – пироксен, с – стекло-фаза); $m_{\text{ш}}$, $m_{\text{п}}$, $m_{\text{с}}$ – массовая доля составляющего в материале.

Величина предела прочности составляющих вычисляется по формуле

$$\zeta_n = k \cdot \zeta_d \cdot D_n \quad (5.7)$$

где ζ_n – предел прочности структурного составляющего, МПа; ζ_d – справочная величина предела прочности для минеральной фазы структурного составляющего, ГПа; k – поправочный коэффициент; D_n – размер структурного составляющего, нм.

Для шпинелид-пироксенового литого стеклокристаллического материала установлено, что коэффициенты составляют: 2,29 – для шпинелида, 0,01 – пироксена и 0,1 – стеклофазы.

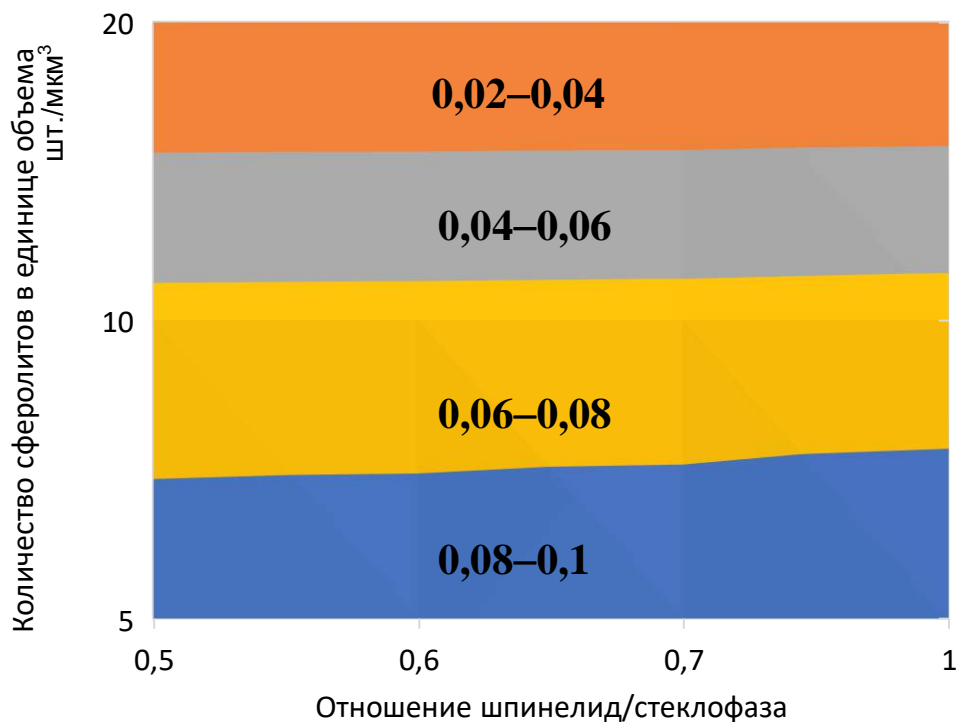


Рисунок 5.47 – Зависимость интенсивности износа от объемного соотношения шпинелид/стеклофаза для структур с разной степенью зернистости

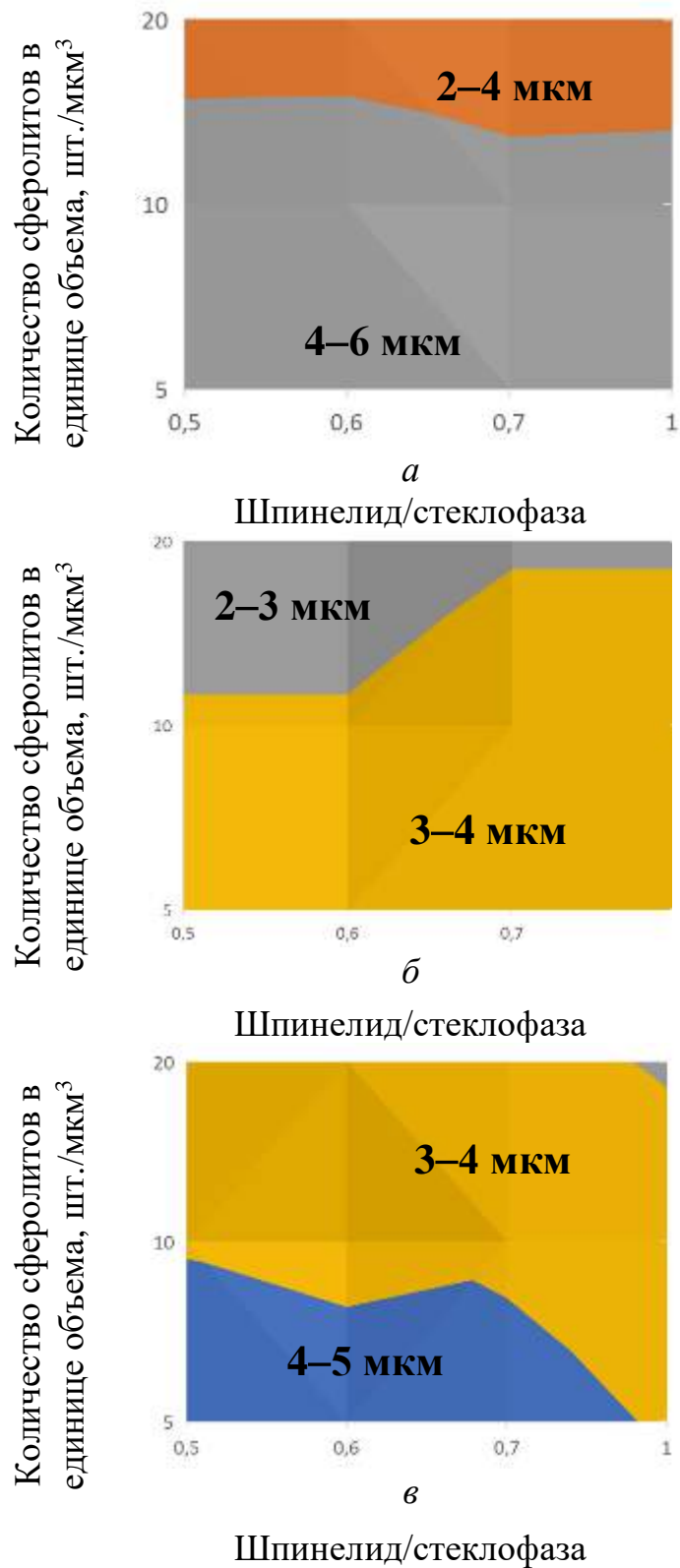


Рисунок 5.48 – Зависимость величины параметров структурных составляющих от объемного соотношения шпинелид/стеклофаза: *а* – размер шпинелида; *б* – толщина пироксеновой оболочки сферолита; *в* – расстояние между сферолитами

Определение структурных параметров, которые наиболее полно обеспечивают стойкость изделий в условиях динамических нагрузок вычисляются с использованием формулы

$$V = \delta \cdot \pi(v_l \cdot \Delta t)^2, \quad (5.8)$$

где V – объем, зоны охваченной ударом, м³; δ – толщина изделия, см; v_l – скорость звука в материале, м/с; Δt – время взаимодействия поражающего элемента и изделия, мкс.

Скорость звука для отдельных структурных составляющих известна из литературы [54, 145, 182, 223], скорость звука в материале литого стеклокристаллического материала определена по формуле

$$v_l = \sqrt{\frac{E_{cp}}{2(1+\mu_{cp})\rho}} \quad (5.9)$$

где E_{cp} – усредненная величина модуля упругости, МПа; μ_{cp} – среднее значение коэффициента Пуассона; ρ – плотность материала, г/см³.

Плотность материала вычислялась по методике из работ А.А. Аппена [188].

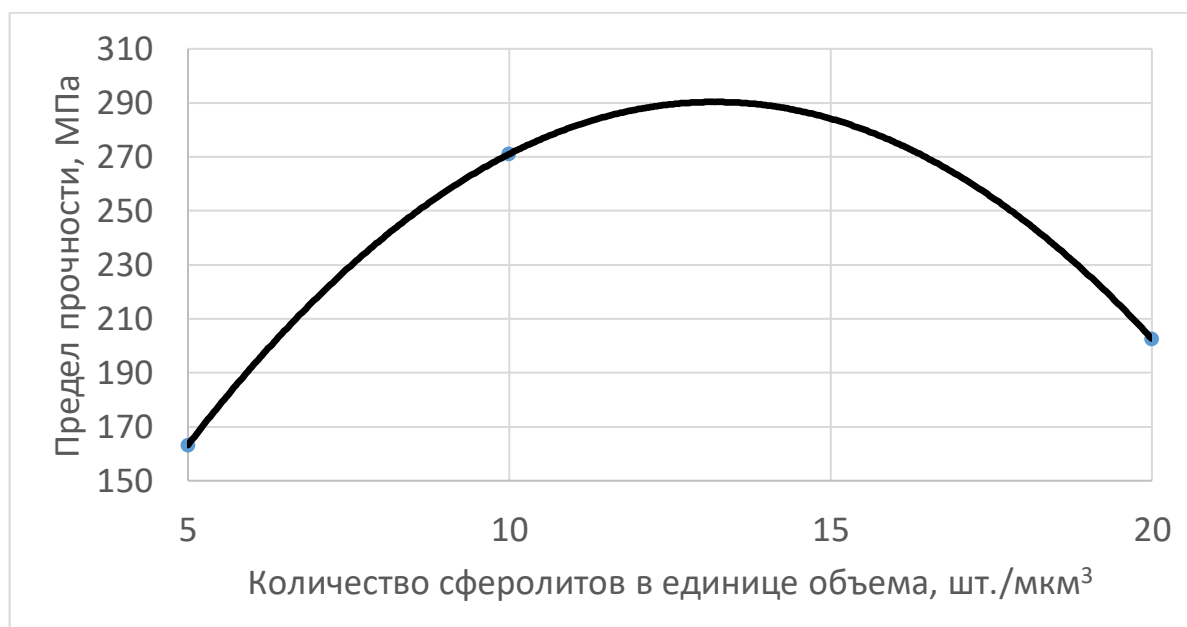


Рисунок 5.49 – Зависимость величины прочности литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава от степени зернистости

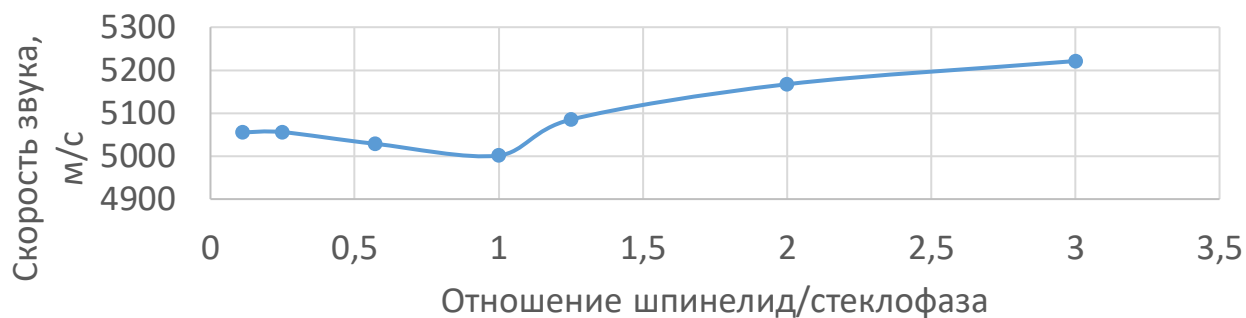


Рисунок 5.50. Зависимость скорости звука в материале от отношения размеров шпинелид/стеклофаза

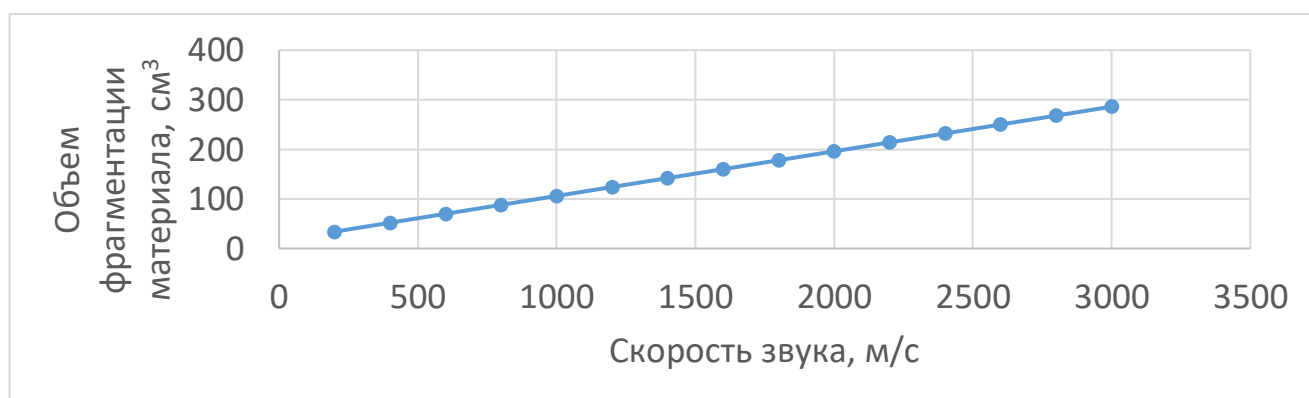


Рисунок 5.51 – Зависимость объема, подверженного фрагментации, от скорости звука в материале

Таблица 5.22 – Параметры изделий для защиты от поражающих элементов, полученные при моделировании

Степень кристалличности, %	Количество стеклофазы, %	Количество шпинелида, %	Объем изделия, см ³	Объем фрагментации, см ³	Скорость поражающего элемента, м/с	Толщина изделия, мм	Площадь поверхности изделия, см ²	Вес изделия, г	Длина, мм	Ширина, мм
97	3	3	380	38	250	21	575	2650	250	230
96	4	4	418	38	250	22	530	2566	250	220
95	5	5	456	38	250	22,7	500	2510	250	200
94	6	3	494	38	250	22,5	455	2240	250	180
93	7	4	532	38	250	23	430	2223	250	175
92	8	5	570	38	250	23,5	410	2220	250	165
91	9	6	608	38	250	24	395	2230	250	160

В результате расчета получены зависимости, характеризующие скорость звука в литом стеклокристаллическом материале шпинелид-пироксенового состава с добавкой хромовой руды, от соотношения шпинелидов и стеклофазы и величину объема, подверженного фрагментации, от скорости звука в материале (рис. 5.50, 5.51) и представлены параметры изделий с разной степенью кристалличности (табл. 5.22) для защиты транспорта от воздействия поражающим элементом, движущимся со средней скоростью 250 м/с.

В совокупности морфометрические параметры структуры, связанные с уровнем свойств, учтены в предлагаемой сферолито-сетчатой модели структуры литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава. С учетом обозначенных особенностей элементами параметризации в модели принимаются:

- диаметр сферолитов;
- коэффициент формы сферолитов (коэффициент сферичности);
- толщина стеклофазной прослойки между сферолитами;
- количество сферолитов в единице объема материала;
- разветвлённость стеклофазы;
- размер шпинелидов;
- коэффициент формы шпинелидов (коэффициент сферичности);
- толщина пироксеновой прослойки сферолита.

Анализ изображений компонентов микроструктуры для формирования модели был проведен с использованием программного обеспечения Fiji-ImageJ по представленным в работе автора алгоритмах [155], которые предполагают бинаризацию изображения с различным пороговым значением.

Распределение структурных составляющих относительно друг друга в структуре оценивали с использованием аналитического метода С.А. Салтыкова [217] по формуле

$$N = \frac{n}{H}, \quad (5.10)$$

где N – количество структурных составляющих в единице объема, шт/мкм³; n – количество сечений структурных составляющих на единицу площади шлифа, шт/мкм²; H – средняя высота структурных составляющих, мкм.

Статистическая обработка результатов была проведена по критерию Колмогорова-Смирнова [335].

Морфометрические параметры элементов структуры представляли индексом сферолита, который определялся отношением толщины пироксеновой прослойки к приведенному диаметру шпинелидного ядра и вычислялся по формуле:

$$I = \frac{D_{сф} - D_{ш}}{2D_{ш}} \quad (5.11)$$

где I – индекс сферолита, у.е.; $D_{сф}$ – диаметр сферолита, мкм; $D_{ш}$ – диаметр шпинелида (приведенный), мкм.

В работе использовали метод построения диаграмм Вороного [302], который позволяет разбить плоское изображение, содержащее контрастные объекты, на многогранники, центрами которых и являются контрастные объекты. Контрастные объекты в этом случае представляются точками, многогранники строятся по принципу ограничения плоскости наиболее близкой к точке, за которую принимается контрастный объект. Таким образом, разбиение происходит наиболее рационально. Рисунок, образованный границами многогранников при построении диаграммы Вороного, принимается за схематическое изображение стеклофазы, разветвлённость которой была интерпретирована средствами описания дендритной геометрии, а именно через среднее отношение общего количества ветвей к общему количеству тройных и четвертных пересечений, средние доли тройных и четвертных пересечений.

Для определения величины индекса сферолитов проводили обработку изображения методом построения диаграмм Вороного (рис. 5.52).

Ячейка диаграммы Вороного представляют собой фрагмент структуры, включающий в себя все характерные элементы в соотношениях эквивалентных общему соотношению во всей структуре. На основании сведений о геометрических

формах двумерных проекций структурных составляющих были произведены расчеты параметров составляющих (табл. 5.23).

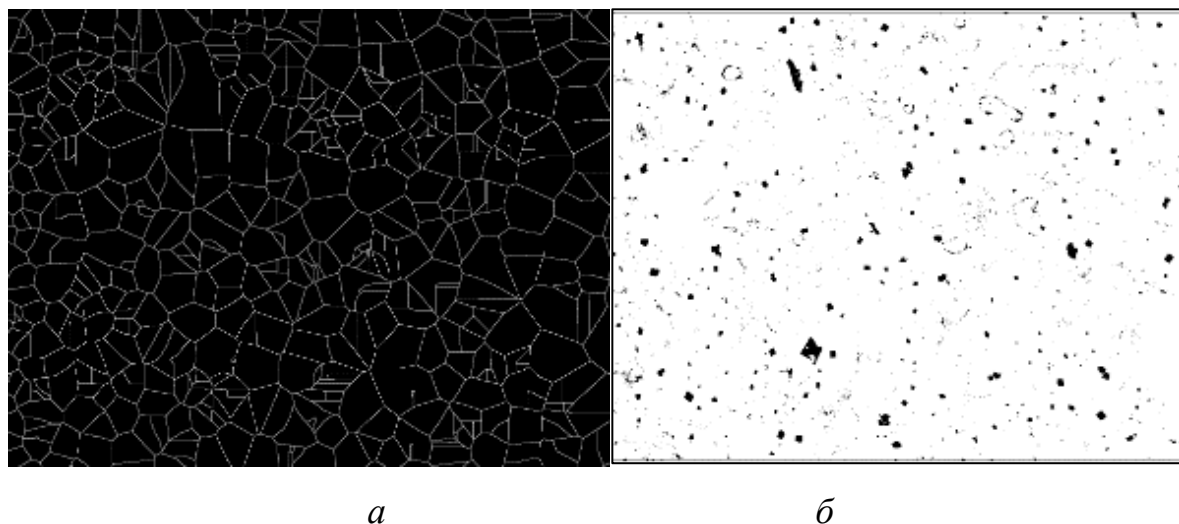


Рисунок 5.52 – Диаграмма Вороного (а), построенная по изображению, характеризующему распределение шпинелидов (б)

Таблица 5.23 – Количественные показатели составляющих сферолитов и индекс сферолита в структуре литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава

Параметр структуры, мкм	Назначение материала		
	Износостойкое	Термостойкое	Диссипативное
Диаметр сферолита, мкм	14,0–29,0	8,0–70,0	2,8–10,5
Толщина пироксеновой оболочки, мкм	5,5–12,5	3,5–35,0	0,4–2,8
Размер шпинелида, мкм	3,0–4,0	1,0–3,0	2,0–3,0
Толщина стеклофазы, мкм	3,0–5,0	0,1–1,5	5,0–7,0
Индекс сферолита, у.е.	1,9–2,1	9,0–10,0	1,2–1,5

В результате проведенного анализа изображений микроструктур литых стеклокристаллических шпинелид-пироксеновых материалов получены сведения о максимальной, минимальной и средней величине индекса сферолитов, а также размере сферолитов при разном функциональном назначении материалов. Схемы сферолитов с разным индексом представлены на рис. 5.53.

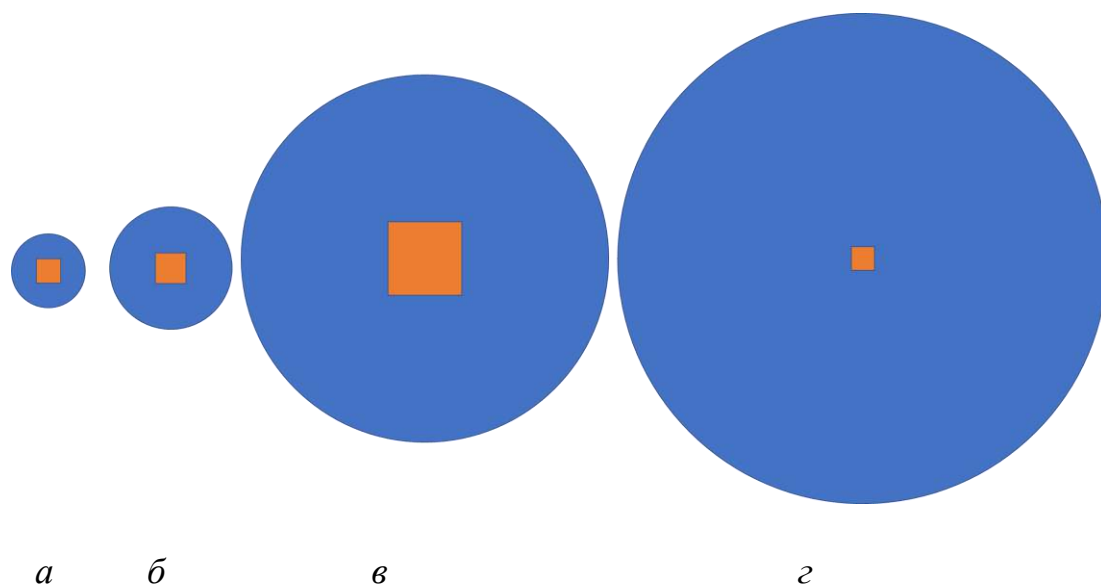


Рисунок 5.53 – Модель сферолита с индексом: $a - 1$; $б - 1,5$; $в - 2$; $г - 10$

Принимем во внимание то, что количество шпинелидов в единице площади поверхности шлифа определяет и количество сферолитов (n). Используя аналитический метод С.А. Салтыкова, построили графические зависимости, описывающие количество сферолитов в единице объема материала в зависимости от индекса сферолитов, в диапазоне характерном для того или иного функционального назначения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава (рис. 5.54).

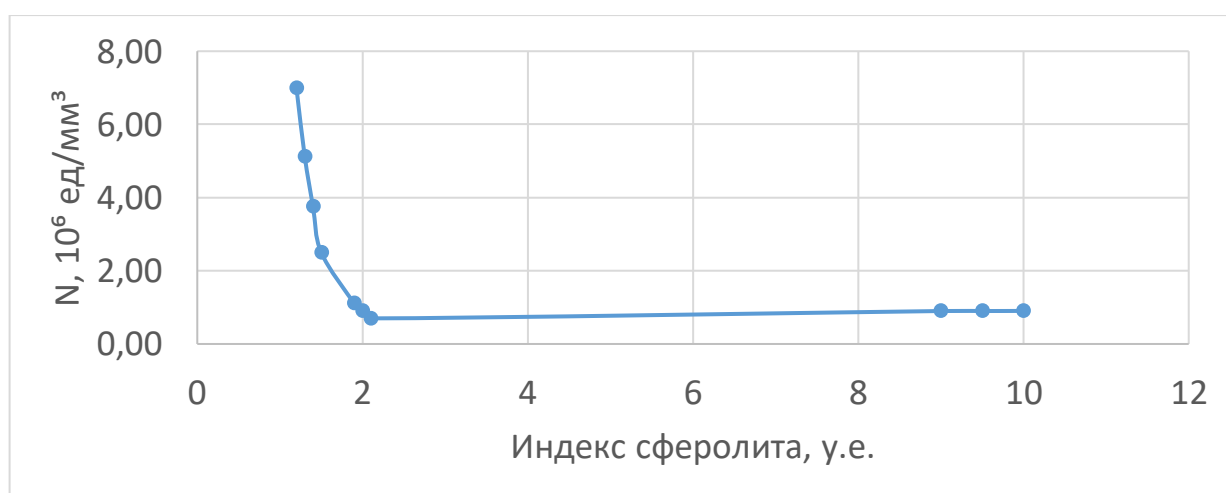


Рисунок 5.54 – Зависимость количества сферолитов в единице объема материала от индекса сферолита для литых стеклокристаллических материалов

Очевидно, что стеклофаза в структуре литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава является своего рода матрицей, в которой сферолиты распределены относительно друг друга таким образом, что стеклофаза формирует подобие сетчатого каркаса, схематичное изображение которого представлено на рис. 5.55.

Анализ сетчатого рисунка диаграмм Вороного по принципу дендритной геометрии позволил параметризовать разветвлённость стеклофазы по методу дендритного анализа (табл. 5.24).

Отличительным признаком в дендритной геометрии рисунка ветвления стеклофазы для литых материалов различного назначения является величина отношения общего количества ветвей к общему количеству тройных и четвертных пересечений. Выявленные закономерности, описывающие зависимость функциональных характеристик материалов от показателя, характеризующего дендритную геометрию стеклофазы, представлены на рис. 5.56. По результатам проведенных исследований предложены параметры сферолито-сетчатых моделей структуры литых стеклокристаллических материалов различного назначения, представленные в табл. 5.25

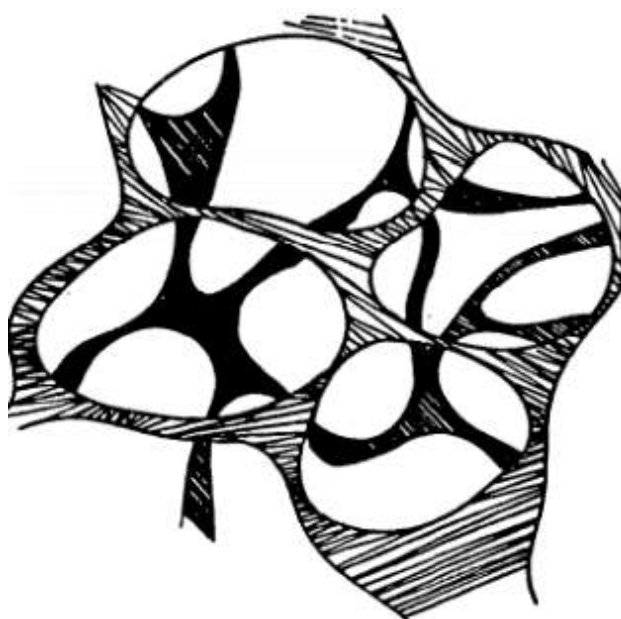


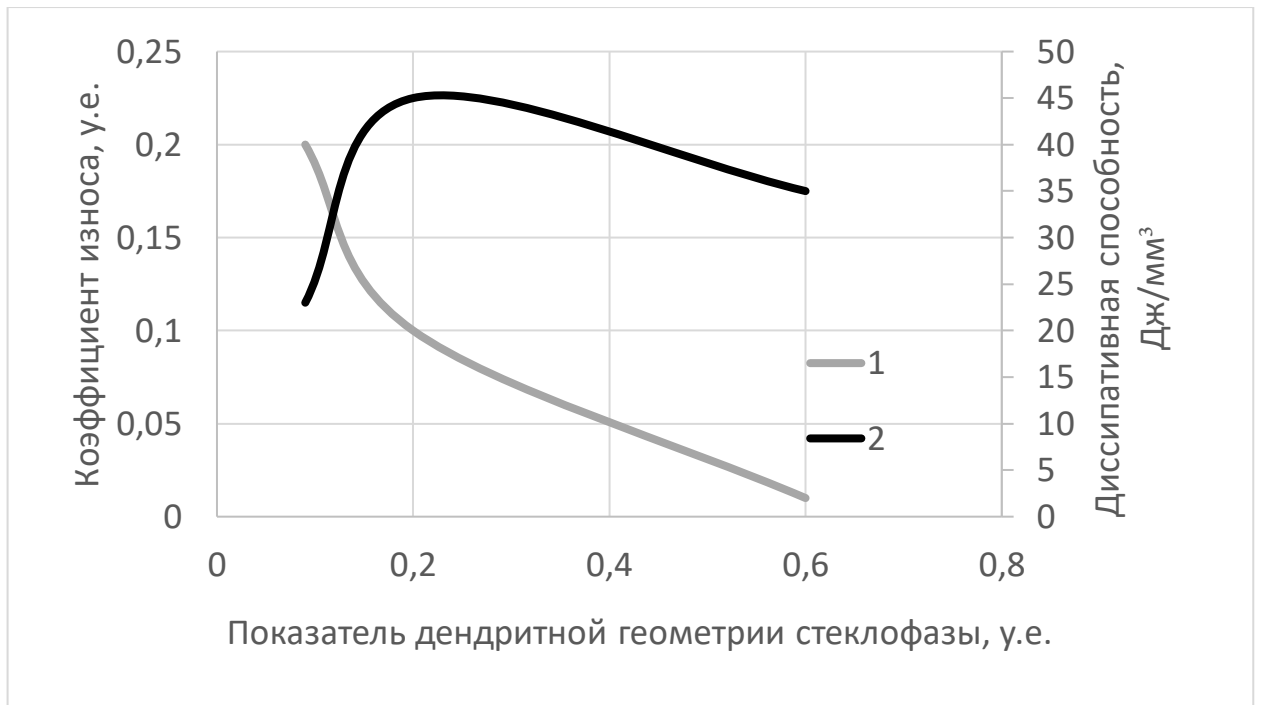
Рисунок 5.55 – Схематичное изображение «сети» стеклофазы, распределённой между сферолитами

Таблица 5.24 – Количественные показатели дендритной разветвлённости стеклофазы в структуре литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава

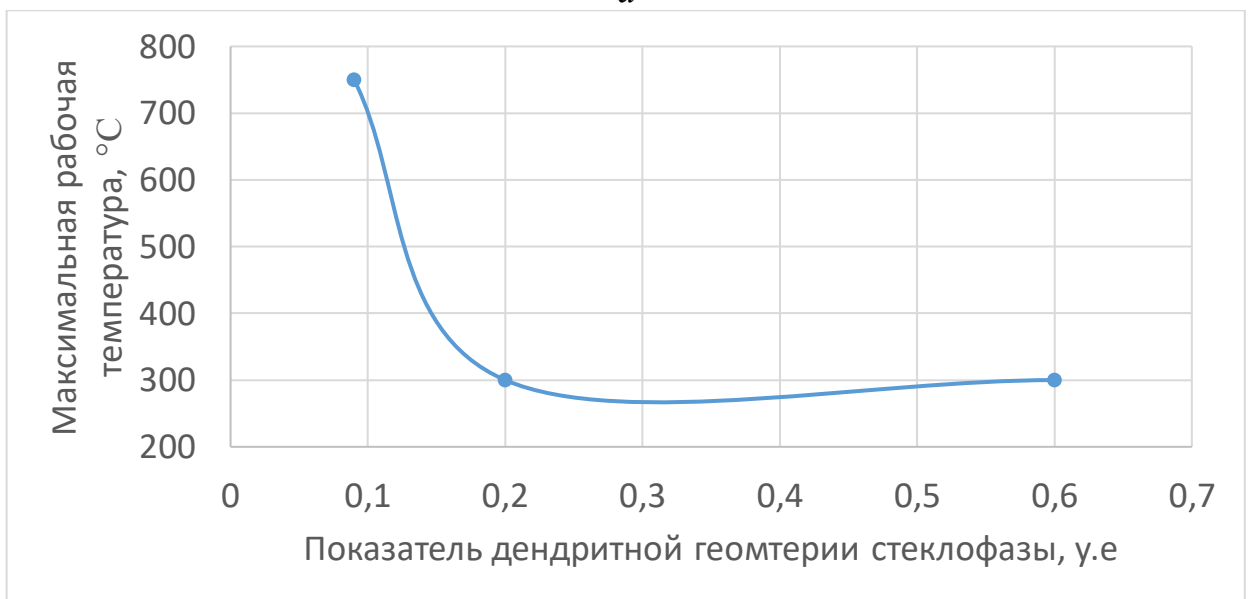
Параметр дендритной геометрии стеклофазы	Назначение материала		
	Термостойкое	Износостойкое	Диссипативное
Среднее отношение общего количества ветвей к общему количеству тройных и четвертных пересечений, у.е.	0,09–0,11	0,20–0,60	0,12–0,20
Средняя доля тройных пересечений, %	9,0–11,0	70,0–85,0	12,0–16,0
Средняя доля четвертных пересечений, %	3,0–5,0	8,0–12,0	7,0–10,0

Таблица 5.25 – Параметры сферолито-сетчатых моделей структуры литых стеклокристаллических материалов различного назначения

Параметры	Назначение материала		
	Термостойкое	Износостойкое	Диссипативное
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, $\times 10^6$ 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



а



б

Рисунок 5.56 – Зависимость величины функциональных характеристик литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава от показателя сложности дендритной геометрии стеклофазы (среднее отношение общего количества ветвей к общему количеству тройных и четвертных пересечений): а – коэффициент износа, у.е. (1) и диссипативная способность, Дж/мм³ (2); б – максимальная рабочая температура, °C

В совокупности, с точки зрения сферолито-сетчатых моделей литой стеклокристаллический материал обладает повышенной **износостойкостью** при средних коэффициентах сферичности шпинелида равном 0,74 и сферолита – 0,9, диаметре сферолита 14,0–29,0, величине индекса сферолита 1,9–2,1, толщине стеклофазной прослойки 3–5 мкм с средней величиной отношения общего количества ветвей к общему количеству тройных и четвертных пересечений равной 0,20–0,06 и количеством сферолитов в единице объема $0,5–1,5 \cdot 10^6$ шт./мм³; повышенной **диссипативной способностью** при средних коэффициентах сферичности шпинелида равном 0,89 и сферолита – 0,9, диаметре сферолита 2,8–10,5, величине индекса сферолита 1,2–1,5, толщине стеклофазной прослойки 5–7 мкм с средней величиной отношения общего количества ветвей к общему количеству тройных и четвертных пересечений равной 0,12–0,20 и количеством сферолитов в единице объема $(6...7) \cdot 10^6$ шт./мм³; повышенной **термостойкостью** при средних коэффициентах сферичности шпинелида равным 0,85 и сферолита 0,6–0,8, диаметре сферолита 8,0–70,0, величине индекса сферолита 9–10, толщине стеклофазной 0,1–1,5 мкм с средней величиной отношения общего количества ветвей к общему количеству тройных и четвертных пересечений равной 0,09–0,11 и количеством сферолитов в единице объема $(0,9...1,1) \cdot 10^6$ шт./мм³.

Выводы по главе 5

1. Структура литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава содержит основные фазы: шпинелид, пироксен и стеклофаза. В структуре материала, полученного из габбродолерита Ломовского месторождения с добавкой Качканарского ГОКа, кроме основных фаз содержится доломит, в структуре материала с добавкой в шихте доменного шлака ОАО «ЧМЗ» – магнетит. Содержание основных фаз для литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава, мас. %: шпинелид – 3–6; пироксен – 88–93, стеклофаза – 4–6. Содержание основных фаз для материалов с добавлением отходов Качканарского ГОКа, мас. %: шпинелид – 0,9–2; пироксен – 90–97; стеклофаза – 2–3; доломит – 2–6.

2. Структурные составляющие литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава 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 ГПа, 57–90 ГПа, 63–68 ГПа. Величина износа составляет для шпинелида 24 %, пироксена 95 %, стеклофазы 86 %. Величина ТКЛР в интервале 20–600 °С для шпинелида $(0,2...2,9) \cdot 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, пироксена $(0,7...2,4) \cdot 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, стеклофазы $(0,3...1,1) \cdot 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

3. Механические свойства износостойкого литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава: предел прочности при сжатии составляет 200–250 МПа, предел прочности при изгибе 10–50 МПа; ползучесть составляет ~5,5 % от изначального геометрического параметра, предел упругости 25 МПа, величина разницы между напряжением до релаксации и после составила в среднем 30 МПа, предел прочности при трехточечном изгибе каменного литья 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 °С, при сжимающей нагрузке до 25 МПа.

4. Деформация литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава сопровождается отделением с его поверхности фрактоэмиссионных частиц, зависимость размера частиц от нагрузки имеет экспоненциальный характер и при 60–100 МПа составляет 50–300 нм, что указывает на накопление дефектов в структуре.

5. Литые стеклокристаллические материалы шпинелид-пироксенового состава обладают анизотропией механических свойств, величина разницы между показателями с разным направлением прилагаемой нагрузки относительно ориентации структуры составляет 21–35% в зависимости от вида материала.

6. При статических нагрузках разрушение литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава реализуется через движение дислокаций внутри сферолита и его ядра и ростом магистральной трещины в стеклофазе.

7. При динамических нагрузках механизм деформации и разрушения реализуется и обуславливается рассеиванием энергии удара в ограниченном объеме материала, в границах которого возрастают температура и давление, что приводит к росту межфазных напряжений на границе этого объема и остальной части материала, разница в величине которых приводит к фрагментации материала.

8. Прогнозирование прочности литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава осуществляется по математической формуле, которая является суммой произведений показателей прочности отдельных составляющих на их массовую долю в структуре. Для определения показателей прочности отдельных структурных составляющих предложена формула, которая определяет эту величину как произведение справочной величины прочности минеральной фазы составляющего на его размер и поправочный коэффициент. Предложены поправочные коэффициенты для шпинелида, пироксена и стеклофазы равные 2,29; 0,01 и 0,1 соответственно.

9. Прогнозирование ударной прочности литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава определяется фрагментирующимся объемом материала, минимальный объем при максимальном воздействии обеспечивается соотношением шпинелидной и аморфной фаз 1:1.

10. Сферолито-сетчатая модель структуры литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава позволяет прогнозировать их функциональные свойства, такие как износостойкость, термостойкость и диссипативная способность, через параметризацию морфометрических параметров структурных составляющих. В наибольшей степени на уровень функциональных свойств влияют параметры дендритной геометрии стеклофазы и индекс сферолита, характеризующий параметры кристаллических составляющих.

11. Литой стеклокристаллический материал шпинелид-пироксенового состава обладает повышенной **износостойкостью** при средних коэффициентах сферичности шпинелида равном 0,74 и сферолита – 0,9, диаметре сферолита 14,0–29,0, величине индекса сферолита 1,9–2,1, толщине стеклофазной прослойки

3–5 мкм с средней величиной отношения общего количества ветвей к общему количеству тройных и четвертных пересечений равной 0,20–0,06 и количеством сферолитов в единице объема $(0,5...1,5) \cdot 10^6$ шт./мм³; повышенной **диссипативной способностью** при средних коэффициентах сферичности шпинелида равном 0,89 и сферолита – 0,9, диаметре сферолита 2,8–10,5, величине индекса сферолита 1,2–1,5, толщине стеклофазной прослойки 5–7 мкм с средней величиной отношения общего количества ветвей к общему количеству тройных и четвертных пересечений равной 0,12–0,20 и количеством сферолитов в единице объема $(6...7) \cdot 10^6$ шт./мм³; повышенной **термостойкостью** при средних коэффициентах сферичности шпинелида равном 0,85 и сферолита – 0,6–0,8, диаметре сферолита 8,0–70,0, величине индекса сферолита 9–10, толщине стеклофазной прослойки 0,1–1,5 мкм с средней величиной отношения общего количества ветвей к общему количеству тройных и четвертных пересечений равной 0,09–0,11 и количеством сферолитов в единице объема $(0,9...1,1) \cdot 10^6$ шт./мм³.

Глава 6. ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ШПИНЕЛИД-ПИРОКСЕНОВОГО СОСТАВА И ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ

Материалы, изложенные в шестой главе, опубликованы в работах автора [7, 9, 14, 15, 105, 117, 129, 131, 134, 143, 162, 170, 171, 173, 156, 151-238, 255–275].

В шестой главе сформулированы рекомендации о технологических режимах подготовки шихты, литейных форм, плавления расплавов и термической обработки отливок, которые обеспечивают достижение требуемых параметров структуры для обеспечения необходимого уровня функциональных свойств [7, 9, 15, 170, 173, 193, 194, 255, 259, 261–266, 268, 269, 271, 272, 274, 275]. Для механической обработки литых изделий предложен метод гидроабразивной резки [134, 143, 156, 162, 238]. Также в данной главе рассматриваются исследования автора, посвященные экспериментальным испытаниям материалов, ориентированным на поиск их новых свойств, таких как стойкость под воздействием ударно-волновых нагрузок [14, 129, 160, 171, 267, 270, 273] и отражающая и поглощающая способность к электромагнитным излучениям, в том числе и в диапазоне СВЧ-частот [131], для выявления новых и перспективных видов продукции.

6.1. Основные принципы организации технологического процесса

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 (рис. 6.1).

Разработанная технология включает следующие основные этапы-переделы:

- подготовка сырьевых материалов и приготовление шихты;
- изготовление, подготовка и сборка литейных форм;
- плавление шихты и приготовление расплава;
- выпуск расплава из печи и заливка литейных форм;
- затвердевание отливок и извлечение их из форм;
- термическая обработка отливок;

- аспирация и очистка отходящих газов;
- очистка, обработка отливок и контроль их качества;
- складирование готовой продукции.

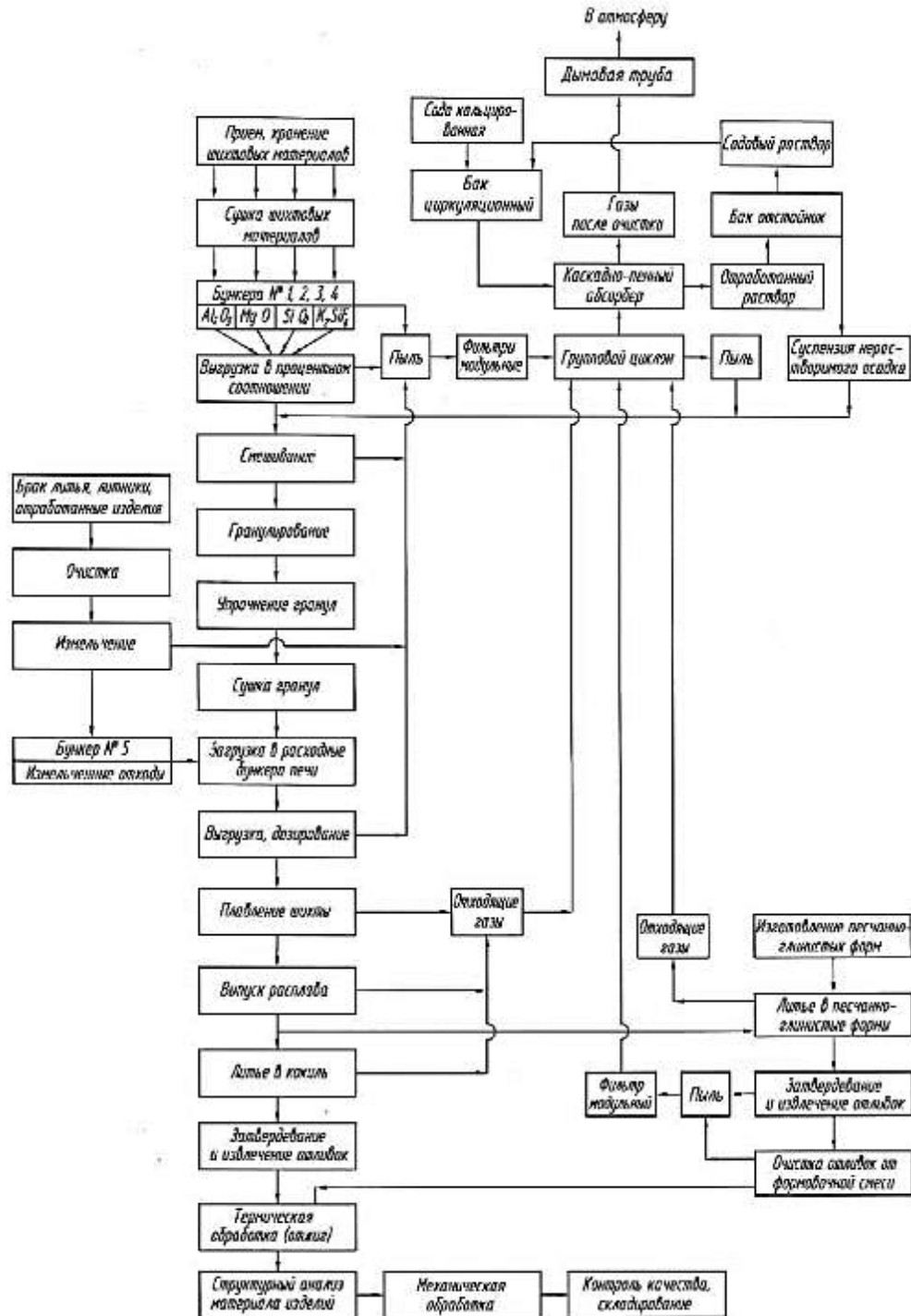


Рисунок 6.1 – Принципиальная схема технологического процесса получения литых изделий из стеклокристаллических материалов

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 ± 50) °С и (250 ± 50) °С соответственно.

Плавку шихты осуществляют в электродуговой печи в температурном интервале от 1380 до 1550 °С. 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 чугунных и стальных отливок. Детали простой конфигурации в виде плит, блоков отливают в постоянных (металлических и графитовых) формах, сложные фасонные изделия отливают в формы из песчано-глинястых, холоднотвердеющих (ХТС) или комбинированных смесей. Процесс их изготовления не отличается от аналогичного процесса в литейном производстве металлов.

При использовании кокилей в качестве форм отливки выдерживают в форме до затвердевания поверхностного слоя и приобретения необходимой для транспортирования прочности в зависимости от массы и габаритов в течение от 5 до 50 мин, извлекают из форм и горячими помещают в термическую печь на отжиг с начальной температурой в рабочем пространстве печи от 900 до 950 °С. Полученные отливки после отжига подвергают очистке, обработке, контролю размеров согласно чертежу на изделие. В случае использования разовых песчаных форм отливки на протяжении всего процесса термической обработки остаются в литейных формах.

Реализация технологического процесса предполагает образование следующих видов отходов:

- остаток в плавильной печи, отходы собственного производства (литники, прибыли, бой, скрап, бракованные отливки), отходы от чистки ковшей (гарнисаж) – после дробления в качестве добавки к шихте;

- пыль циклонов, фильтров – в качестве добавки к шихте;
- нерастворимый осадок суспензии из бака-отстойника – для увлажнения шихты при смешении.

Технологическим процессом предусмотрена возможность получения молотого кислотоупорного порошка фракции менее 1 мм и крупного заполнителя фракции от 5 до 15 мм.

6.2. Подготовка сырьевых материалов и приготовление шихты

Характеристика сырья, вспомогательных материалов и сырьевые композиции были рассмотрены ранее в предыдущих главах. Физико-химические особенности процессов плавления расплавов литых стеклокристаллических материалов в условиях электрической восстановительной дуги были рассмотрены в гл. 4.

Подготовку сырьевых материалов и приготовление шихты перед ее загрузкой в плавильную печь выполняют на участке подготовки шихты, данный этап состоит из следующих операций:

- доставка на участок и разгрузка сырьевых материалов в расходные бункера;
- контроль влажности сырьевых материалов;
- сушка сырьевых материалов (при необходимости);
- контроль фракционного состава;
- дозирование сырьевых материалов;
- подача компонентов в смеситель;
- смешивание (при необходимости с увлажнением);
- подача шихты на брикетирование;
- брикетирование шихты;
- сушка брикетированной шихты.

На качество шихты влияет постоянство химического состава сырьевых компонентов, их влажность и дисперсность, точность взвешивания, совершенство перемешивания материалов.

Перед использованием в производстве все сырьевые материалы подвергаются аналитическому контролю на содержание основного компонента и влажность.

Массовые доли потери при высушивании компонентов шихты не должны превышать 10 %. Использование материалов с переменной влажностью нарушает химический и минеральный состав материала.

Компоненты шихты при влажности свыше 1 % подвергают сушке при температуре (250 ± 50) °С в течение от 1 до 2 ч в электропечи сопротивления камерной с выдвигным подом СДО-15.12.19/9-5.

В качестве добавки к шихте используется возврат литья собственного производства: литники, прибыли, бой, скрап, бракованные отливки.

Возврат литья и отходы сортируют, очищают от посторонних примесей, транспортируют в помещение для разгрузки машины и подъема сырьевых материалов, измельчают на дробилке молотковой однороторной и складировуют в отдельном бункере, откуда подают в плавильную печь в заданном соотношении с шихтой. Соотношение шихты к возврату литья собственного производства должно составлять не более 70:30 %.

Пыль шихтовых материалов, вынесенная из плавильной печи и уловленная в циклоне газоочистки, периодически выгружается из бункера циклона в кубель и направляется на участок подготовки шихты, где вновь вовлекается в процесс приготовления шихты в машине смесительной в количестве не более 10 % от массы шихты.

Расходные бункера сырьевых материалов закрываются решеткой с размером ячейки 70×70 мм. На нижней конусной части бункеров установлены вибраторы электромеханические для предотвращения зависания сырьевых материалов в бункерах. Нижняя расходная часть бункеров оснащена вибродозаторами. Вибродозаторами осуществляется объемное дозирование сырьевых материалов. Дозы материалов вибродозатором подаются в кубель, перемещаемый на тележке с электроприводом под бункерами. Тележка оснащена электронными весами, с помощью которых осуществляется дополнительный весовой контроль доз компонентов шихты.

В качестве связки при брикетировании используются лигносульфонаты в количестве 3–4 % от массы шихты, которые хранятся в печи с баком для подогрева

лигносульфоната. Температура в печи с баком составляет от 60 до 80 °С. Влажность шихты при смешивании составляет от 3 до 8 %. Влажность шихты зависит от влажности исходных материалов и контролируется при смене материалов в расходных бункерах. Для доведения шихты до соответствующей влажности используется суспензия нерастворимого осадка из бака-отстойника газоочистки и вода. Перемешивание шихты в смесительной машине осуществляется не менее 20 мин.

Из смесителя шихта выгружается в кубель, который краном грузоподъемностью 2 т устанавливается на приемную воронку машины окомковательной (пресс-вальцы) для брикетирования шихты. Пресс-вальцы представляют собой два вращающихся навстречу друг другу барабана, на цилиндрической поверхности которых сделаны полусферические углубления.

Из машины окомковательной брикеты высыплются на пластинчатый конвейер, перемещающий брикеты через печь конвейерную проходную СКОП-9,5.1,15.31,7/1,5. В проходной электропечи поверхность брикетов при температуре (150 ± 50) °С подсушивается и упрочняется, что уменьшает спекание брикетов в шахтной сушильной электропечи. С пластинчатого конвейера брикеты шихты после прохождения печи высыплются в кубель. После заполнения кубель с шихтой краном перемещается в электропечь шахтную СШО-13.11/5-И2. В электропечи шахтной кубель с брикетами находится не менее 2 ч, при температуре (250 ± 50) °С, после чего кубель с высушенной шихтой влажностью 0,1–0,5 % перемещается краном на передаточную площадку, откуда краном металлургическим кубель с брикетами подается на расходный бункер печи для приготовления расплава.

Соотношение между исходными сырьевыми материалами для каждой поступившей партии в соответствии с технологическими условиями ведения процесса приготовления расплава литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава необходимо корректировать, учитывая изменения химического состава и влажности отдельных составляющих.

В промышленных условиях подготовка первой партии шихты проводилась следующим образом: взвешивание компонентов шихты проводилось с помощью

тележки с электроприводом, оснащенной электронными весами, на которую был установлен кубель. В смесительную машину подавались компоненты шихты и лигносульфонат, подогретый до 60 °С. Для доведения шихты до соответствующей влажности (3–8 %) использовалась вода. Перемешивание шихты в смесительной машине осуществлялось не менее 20 мин. Затем из смесителя шихта подавалась в окомковательную машину для брикетирования шихты. Из машины окомковательной брикеты поступали на пластинчатый конвейер, перемещающий брикеты через печь конвейерную проходную СКОП-9,5.1,15.31,7/1,5. В проходной электропечи поверхность брикетов при температуре (150 ± 50) °С подсушивалась и упрочнялась. Затем в электропечи шахтной СШО-13.11/5-И2 проводилась сушка окомкованной шихты в течение 2 ч, при температуре 200 °С.

6.3. Изготовление, подготовка и сборка литейных форм

Изделия из литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава представляют собой толстостенные массивные отливки простой геометрической формы массой от нескольких десятков до сотен килограммов, которые изготавливают в графитовых и металлических литейных формах-кокилях, а также в комбинированных и разовых-песчаных литейных формах. Иногда для оформления в них полостей применяют стержни из ХТС. Формы из ХТС применяют в случае изготовления тонкостенных (от 15 до 25 мм) и сложных фасонных изделий.

Исходными материалами для приготовления формовочных холоднотвердеющих смесей являются: песок кварцевый, смола, катализатор отверждения смолы.

Заливку и разборку форм из холоднотвердеющих смесей (рис. 6.2), очистку отливок от остатков смеси производят на литейно-формовочном плацу литейно-термического участка. Под формовочным плацом установлена решетка выбивная инерционная (рис. 6.3) с устройством аспирационным для более тщательной очистки отливок от формовочной смеси после их отжига в печи с выкатным подом.

Графитовые кокили изготавливают (рис. 6.4) составными из блоков графита марки А22 или марок МГ-1, ППГ, 30ПГ ТУ 48-20-86-81. Металлический каркас кокиля служит

для крепления графитовых блоков, закрытия и раскрытия кокиля, транспортировки кокиля на разливочный плац для заливки расплавом.

Кокиль краном устанавливают на разливочный плац под один из аспирационных отсосов для заливки расплавом.



Рисунок 6.2 – Разовая форма перед заливкой



Рисунок 6.3 – Выбивная решетка

Для подготовки графитовых кокилей к заливке необходимо раскрыть кокиль, осмотреть целостность и состояние графитовых плит, убедиться в отсутствии влаги на поверхности плит, при необходимости протереть графитовые плиты ветошью для удаления влаги, закрыть кокиль.



Рисунок 6.4 – Графитовый кокиль

Необходимо разогреть кокиль до температуры от 150 до 200 °С. Время разогрева составляет от 30 до 60 мин и определяется экспериментально для каждого кокиля при освоении технологии изготовления отливок. Разогрев кокиля производится непосредственно перед заливкой расплава. После разогрева кокиля устанавливают литниковую чашу и прибыль.

6.4. Плавление шихты и приготовление расплава, его выпуск из печи и заливка в литейные формы

Расплав для получения изделий получали при плавлении шихтовых композиций в однофазной электродуговой печи с графитовым кокилем.

Плавление шихты в дуговых электропечах является периодическим процессом, включающим основные операции: старт, загрузку шихты, расплавление ее и слив готового расплава в разливочный ковш.

Электродуговая печь является частью плавильного комплекса (приложение 22), который включает:

- два трансформатора ОЭСЗ-190/0.38-У3;
- пульт управления;
- силовые щиты;
- загрузчик шихты.

Печь для приготовления расплава (приложение 23) является поворотной и состоит из:

- корпуса печи с графитированной футеровкой для защиты расплава от загрязнений примесями, выполненной в виде стакана с внутренним диаметром 510 мм и высотой 700 мм (рис. 6.5), корпус снабжен кессоном, в котором циркулирует вода для охлаждения корпуса печи;
- крышки, снабженной двумя поворотными секторами, предназначенными для визуального наблюдения за процессом приготовления расплава, в которой выполнен ряд отверстий: по оси печи для сводового электрода, диаметрально от оси два отверстия

для загрузки шихты в печь и для аспирационного отсоса. Крышка через фланцы закреплена на корпусе печи при помощи болтовых соединений;

- сводового электрододержателя, предназначенного для закрепления графитированного электрода диаметром 150 мм и для подвода электрического тока к сводовому электроду;

- механизма подъема, закрепленного на корпусе печи и предназначенного для перемещения сводового электрододержателя с помощью червячного мотор-редуктора и вала с трапецидальной резьбой. На кронштейне механизма подъема закреплен сводовый электрододержатель;

- штанги с путевыми выключателями, закрепленной на механизме подъема и предназначенной для остановки сводового электрододержателя в крайних верхнем и нижнем положениях;

- опор левой и правой, предназначенных для опирания и поворота печи, ограничения поворота печи, для крепления шлангов подвода и отвода воды и установки путевых выключателей на левой опоре;

- водоохлаждаемого подового электрода, предназначенного для подвода электрического тока к поду, закрепленного на нижнем фланце корпуса печи струбциной для поджатия подового электрода к поду печи;

- гибких связей, предназначенных для передачи электрического тока от сети короткой трансформаторов ОЭСЗ-190/0.38-УЗ к подвижному сводовому электрододержателю и к подовому электроду;

- механизма поворота печи, установленного на раме и предназначенного для поворота печи с помощью мотор-редуктора двухступенчатого червячного и муфты на 80 или 110° для слива расплава в ковш или изложницу;

- поворотного узла аспирационного отсоса, соединенного с патрубком крышки печи, установленного на одной раме с механизмом поворота печи, соединенным с валом мотор-редуктора двухступенчатого червячного и предназначенным для удаления пыли и газов из плавильного пространства печи во время приготовления и слива расплава.

Нижняя полость кокиля закрыта графитированным электродом диаметром 400 мм, а верхняя металлической крышкой с боковым патрубком для отсоса газов, выделяемых в процессе плавки. Сверху через отверстие в крышке вводится верхний подвижный электрод. Оба электрода изолированы от массы печи. Печь работает на гарнисаже, это значит, что конструкция печи не предусматривает футеровки тигля, за счет интенсивного водяного охлаждения на стенках печи образуется корка застывшего расплава, которая не только выполняет функцию футеровки, но и является диэлектриком. После плавки корка может быть легко удалена. В качестве источника питания используют два сварочных трансформатора ТШС-3000-1, включаемых параллельно и последовательно. Для крупных объемов расплава печь может быть дополнена внутри графитовой футеровкой толщиной 65 мм. Недостатком однофазных плавильных печей является перекос фаз в электросети.



Рисунок 6.5 – Графитовый кокиль

Преимущества использования таких плавильных печей заключаются в том, что:

- графитированный электрод позволяет применять электрический ток более высокой плотности, вследствие чего сокращается время плавки, увеличивается производительность плавильной печи;
- расход графитированных электродов и материалоемкость печи снижается;
- обеспечивают получение расплавов в широком диапазоне температур до 1700 °С.

Для выпуска расплава в ковш поворот печи осуществляется на 80° , при этом в печи остается 30–50 кг расплава в зависимости от износа графитового кокиля. При остановке печи для полного слива расплава печь поворачивается на 110° , при этом слив остатков расплава производится в металлическую мульду, установленную в приямок под печью.

Загрузка шихты в печь осуществляется загрузчиком, состоящим из расходного бункера, вибропитателя, воронки с поворотной заслонкой для дозирования порции загружаемой шихты и течки.

Управление работой печи производится вручную с пультов управления, расположенных в отдельном помещении. Максимально допустимый ток на электродах при плавке 4600 А.

Водоохлаждаемыми элементами печи являются: корпус и подовый электрод. Подвод технической воды на охлаждение элементов печи осуществляется из оборотного контура. Распределение воды производится из коллектора, расположенного рядом с печью.

Оборотная система охлаждения представляет собой двухконтурную схему, включающую комплекс градирен, баки охлажденной и нагретой воды, циркуляционные насосы и систему трубопроводов.

Вода оборотного контура системы водоохлаждения печи должна удовлетворять следующим требованиям:

- общая жесткость, не более – $3,5 \text{ }^\circ\text{Ж}$;
- железо общее, не более – $0,5 \text{ мг/дм}^3$;
- водородный показатель, в пределах – рН 6,5–8,5.

В процессе плавления расплав, накапливаясь на подине печи, формирует ванну, и при наплавлении объема расплава, достаточного для заполнения пространства между торцом подвижного электрода и подиной дуговой, разряд гаснет и ток, проходя через образовавшийся расплав, нагревает его за счет сопротивления расплава.

Это дает возможность в основном периоде плавки увеличить вводимую мощность, позволяет плавить шихту за счет джоулева тепла и с высокой

эффективностью использовать максимально подводимую электрическую мощность. По мере проплавления шихты производится загрузка очередных порций шихты. В основном периоде плавки образование в печи открытого зеркала расплава спеченных сводов шихты не допускается.

С увеличением количества (объема) расплава и повышением его температуры сила тока на электроде начинает увеличиваться, электрод постепенно поднимают вверх, регулируя межэлектродным расстоянием силу тока на электроде и нагрузку на трансформаторы. С целью увеличения мощности после достижения силы тока на высокой стороне трансформаторов 200 А на I ступени переходят на II ступень трансформаторов. При переходе на более высокую ступень трансформаторов сводовый электрод необходимо приподнимать для снижения силы тока на электродах, а после перехода на более высокую ступень трансформатора электрод необходимо постепенно опустить до достижения силы тока на высокой стороне трансформаторов на данной ступени 200 А. При увеличении силы тока выше 200 А на данной ступени трансформатора сводовый электрод постепенно поднимают вверх. По показаниям приборов следует контролировать силу тока на электродах и силы тока на высокой стороне трансформаторов (нагрузка на трансформаторы).

В начальный период плавки при работе на I и II ступенях нагрузка на трансформаторы не должна превышать 200 А.

С момента образования ванны расплава глубиной от 100 до 150 мм процесс плавления проводят на повышенной мощности (на III ступени трансформаторов), не допуская при этом дугового режима работы печи. В течение всего периода плавки электрод должен быть погружен в расплав.

Важный принцип ведения плавки в печи – не поднимать сводовый электрод над подиной выше половины расстояния от электрода сводового до стенок печи, чтобы предотвратить протекание тока между сводовым электродом и графитовой стенкой печи, так как при этом начнет схватываться расплав на подине печи. Максимальный подъём сводового электрода над подиной печи при плавке не должен превышать 170 мм. Для прогрева схватившегося расплава на подине потребуется значительное

увеличение температуры. Контроль высоты максимального подъема сводового электрода над подиной печи выполняется при помощи концевого выключателя на электрододержателе печи, положение которого устанавливается перед началом плавки.

Электропроводность расплава с повышением температуры увеличивается, и соответственно увеличивается вводимая электрическая мощность, поэтому при наплавлении от 70 до 80 % объема расплава на III ступени трансформаторов и увеличении нагрузки на трансформаторы до максимальной (500 А на высокой стороне трансформаторов и 4500 А на низкой стороне) трансформаторы переводят на II ступень. После перехода с более высокой стороны трансформатора на более низкую сторону электрод может быть немного опущен для сохранения мощности печи. При этом по мере увеличения температуры и снижения сопротивления расплава электрод необходимо постепенно приподнимать. После достижения максимальной нагрузки на трансформаторы на II ступени – 500 А на высокой стороне трансформаторов и 4600 А на низкой стороне, трансформаторы переводят на I ступень.

Продолжительность плавки зависит от вводимой мощности: с увеличением ее время плавки сокращается. Потребляемая мощность расходуется на плавление шихты, подогрев расплава, нагрев футеровки и покрытие тепловых потерь в ванне печи, уровень которых незначителен, так как зеркало расплава покрыто шихтой. Длительность плавки при полезной мощности от 300 до 310 кВт составит от 3 до 3,5 ч.

Заключительный период плавки выполняется на I ступени трансформаторов. После загрузки в печь всего объема окомкованной шихты (70 % от необходимого объема шихты) на загрузчик шихты устанавливается кубель с возвратом литья и порциями производится загрузка и расплавление возврата литья в количестве 30 % от необходимого количества шихты.

После наплавления от 85 до 90 % заданного объема проплавляется шихта на колошнике и берется проба расплава через раздвижные сектора в крышке печи металлическим ковшом. Отбор пробы расплава должен производиться при отключенном источнике питания печи.

Ковш для заливки расплава по завершении его плавления представляет собой сварную емкость в виде перевернутого усеченного конуса, устанавливаемую в подставку, служащую для перемещения и наклонов ковша. Для подъема и перемещения ковша служит комплектная траверса, захватывающая крюками ролики на цапфах подставки. Подставка имеет вынесенные на безопасное от ковша расстояние ворота для наклона ковша вручную, а также стопор, предохраняющий ковш с подставкой от раскачки при транспортировке, и фиксатор, страхующий ковш от выпадения из подставки при наклонах более 90°. Стопор удерживается в крайних положениях при помощи винта, фиксатор – при помощи штыря, блокирующего его вращение.

Ковш для разлива расплава используют без защитной обмазки, так как на внутренних стенках ковша образуется гарнисаж, который после слива расплава быстро нарастает (от 15 до 40 мм) и защищает ковш от расплавления во время заливки расплава в формы, а также позволяет использовать гарнисаж после чистки ковша в шихту, не загрязняя ее.

Перед началом работы следует удостовериться, что емкость ковша не содержит посторонних предметов и следов влаги, в последнем случае ковш подлежит сушке. Время сушки ковша – до 30 мин.

Из ковша после выпуска расплава отбирают контрольную пробу для определения качества расплава и три пробы (или более при необходимости) для определения механических свойств.

Перед заливкой литейных форм в ковше ломиком пробивают отверстия в поверхностной корке у носика и в противоположной стороне ковша (рис. 6.6).

Заливку литейной формы производят следующим образом: сначала необходимо дать умеренную струю, затем ускорить заливку до предельного заполнения воронки. Заливку литейной формы до прибыли производят полной, без перерыва, струей. Прибыль заливают медленно с подкачкой расплава. Для устранения возможности образования усадочных и газовых раковин расплав подкачивают до тех пор, пока не застынет прибыль.

После окончания разливки расплава в литейные формы с поверхности форм и кокилей удаляют сплески, разливы расплава, из форм также удаляют литниковые чаши (воронки). Сплески, разливы убирают в короба с отходами собственного производства и затем используют при плавке шихты.

Между температурой заливки расплава и структурой полученных отливок имеется непосредственная связь: с повышением температуры заливки структура укрупняется. Кроме того, появляется остеклование в углах и на гранях отливок, то есть в местах наибольшего переохлаждения расплава. В отливках, полученных при температуре заливки свыше $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, остеклование имеется практически на всех углах и в некоторых местах на гранях, также более высокая температура заливки способствует ликвационному расслоению, а при температурах заливки ниже $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ остеклование не наблюдается и дифференциация расплава не проявляется.



Рисунок 6.6 – Заливочный ковш

Объемная усадка, которая проявляется в виде концентрированных усадочных раковин, увеличивается с повышением температуры заливки. При температуре заливки более $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в отливках имеется до 11 усадочных раковин, расположенных одна под другой и отгороженных друг от друга мостами, толщина которых увеличивается от верха прибыльной части к телу отливки с 2 до 15 мм. При более высоких температурах заливки количество усадочных раковин сокращается до 5 штук, то есть более чем в два раза. Усадочные раковины сосредоточены в прибыли и под ней на глубине не более 60

мм. Величина их различная: от 30 до 60 мм, иногда до 100 мм в ширину и высотой от 15 мм в теле отливки и до 40 мм в прибыльной части.

Между температурой формы и строением контактной зоны прослеживается взаимосвязь: чем ниже температура формы перед заливкой, тем насыщеннее контактная зона отливки стеклофазой и тем мельче размер кристаллических составляющих в ней.

Наиболее интенсивно отливка охлаждается в первый период после заливки в графитовый кокиль на начальной стадии затвердевания. Особенно четко это проявляется в поверхностных слоях отливки, где в течение первых 6 мин в интервале температур «заливка – начало кристаллизации» охлаждение происходит со скоростью от 100 °С/мин до 120 °С/мин. Затем скорость охлаждения в этих слоях уменьшается от 20 °С/мин до 30 °С/мин, через промежуток времени от 10 до 20 мин скорость охлаждения достигает 5 °С/мин.

В центре отливки и в 50 мм от поверхности отливки в течение первых 6 мин в интервале температур «заливка – начало кристаллизации» скорость охлаждения значительно меньше, чем в наружных слоях и составляет около 30 °С/мин. Затем скорость охлаждения уменьшается до 10 °С/мин и меньше.

Перепад температур между центром и поверхностью отливки в течение всего времени затвердевания расплава достигает значительной величины от 700 до 1000 °С. Температура поверхностных слоев отливки через 6 мин после заливки расплава составляет уже около 900 °С, а через 10 мин – 800 °С. Именно поэтому при получении отливок в графитовой форме отливку можно извлекать из неё для термической обработки без опасности разрушения через промежуток времени от 15 до 20 мин, так как температура наружного слоя толщиной от 25 до 30 мм не будет превышать 1000 °С.

Заливка литейных форм производится при температуре расплава, которая в зависимости от размеров, массы и толщины стенки отливки должна быть в пределах от 1500 до 1600 °С после выдержки в течение от 1 до 2 мин для дегазации расплава в ковше. Чем сложнее конструкция, больше габариты отливки и тоньше стенки, тем

должна быть выше температура заливки расплава. Толстостенные и массивные отливки заливают при минимальном перегреве расплава.

Для создания условий направленного затвердевания и уменьшения размеров усадочных раковин и пор в отливке необходимо обеспечить минимальную скорость заполнения кокиля расплавом. Однако медленный подъем уровня расплава в полости кокиля приведет к образованию литейных дефектов типа неспаев и неслитин. Обычно скорость заливки составляет от 1 до 5 кг/с и для разных отливок определяется экспериментально.

Отливки, полученные литьем в графитовую форму и форму из ХТС, имеют зональное строение материала. Однако при литье в форму из ХТС толщина корковой зоны не превышает 2 мм, в то время как в графитовую составляет около 5 мм, что объясняется изменением теплофизических условий затвердевания.

Для получения расплава помимо однофазных могут использоваться и трехфазные дуговые электропечи, питаемые переменным или постоянным током.

По конструктивному исполнению плавильная печь должна быть закрытая, с круглой ванной, с графитированными электродами и футеровкой, поворотной, обеспечивать слив расплава через сливной желоб, расположенный в верхней части ванны печи. Глубина ванны печи должна быть больше ее диаметра, чтобы уменьшить поверхность испарения расплава.

В своде печи должны быть выполнены отверстия для электрода, для труботечек шихты и отходов, для патрубка отсоса газов, люков для контроля качества расплава и обслуживания. Кожух печи и свод должны быть с водяным охлаждением.

В современных условиях производства контроль работы плавильного агрегата необходимо осуществить с помощью компьютерной системы.

6.5. Затвердевание отливок и извлечение их из форм

Затвердевание расплава и охлаждение отливки, выдержка (определяется экспериментально) в кокиле или форме из ХТС до температуры, при которой она приобретает необходимую прочность, чтобы противостоять разрушению при

извлечении её из литейной формы и транспортировке в термическую печь (рис. 6.7). Температура отливок перед отжигом должна составлять не менее 850 °С. Для регулирования процесса охлаждения через определенное время (устанавливается экспериментально), необходимое для образования прочной корочки отливки, прибыльную часть кокиля разбирают и удаляют, а стенки кокиля раскрывают, чтобы уменьшить их нагрев. Воздушный зазор, создаваемый между поверхностями отливки и кокиля, обеспечивает возможность управления процессом затвердевания и структурообразования отливки. Образование регулируемого зазора создает условие для кристаллизации и отжига и формирования мелкозернистой структуры во внутренних слоях, что повысит качество отливок.

Затвердевшую полностью отливку с помощью грузозахватных клещей крана извлекают из кокиля и транспортируют на отжиг в электропечь сопротивления камерную с выдвижным подом СДО-15.12.19/9-5.



Рисунок 6.7 – Отливка, извлеченная из кокиля перед отжигом

Формы из ХТС после заливки выдерживают в течение от 25 до 50 мин (определяется экспериментально для каждого вида отливок), после чего формы раскрывают. Отливки, залитые в формы из ХТС, после выдержки с помощью грузозахватных клещей краном извлекают из формы, очищают от больших кусков смеси специальными инструментами и транспортируют на отжиг в электропечь сопротивления камерную с выдвижным подом СДО-15.12.19/9-5.

6.6. Термическая обработка отливок

В электропечи СДО-15.12.19/9-5 проводится изотермическая выдержка изделий при температуре от 900 °С до 950 °С в течение 2 ч и обеспечивается режим охлаждения изделий со скоростью от 35 до 110 °С/ч в зависимости от массы, конфигурации и назначения изделий.

Отливки устанавливают на выдвижной под печи (рис. 6.8) в том положении, в котором они находились в литейной форме. Под выдвижной перемещают внутрь печи до полного закрытия двери печи. Начальная температура в термической печи должна быть от 900 до 950 °С. После выдержки отливок при данной температуре в течение 2 ч, электропитание печи отключают.

Охлаждение отливок происходит вместе с печью согласно режиму, соответствующему функциональному назначению материала отливки.

После прохождения процедуры отжига отливки, изготовленные методом литья в формы из ХТС, с помощью грузозахватных клещей краном извлекают из печи и через проем устанавливают на решетку выбивную инерционную для более тщательной очистки отливки от формовочной смеси.



Рисунок 6.8 – Печь для термической обработки

Затем отливки устанавливаются на ручную гидравлическую тележку и транспортируются на склад готовой продукции для механической обработки.

Отливки, изготовленные методом литья в кокиль, после извлечения из печи также транспортируются на гидравлической тележке на склад готовой продукции для механической обработки.

Режим термической обработки назначается таким, чтобы обеспечить формирование структуры с заданными морфометрическими параметрами.

Для прогнозирования размера структурных составляющих использовали формулу:

$$D = (((D_0 + d_1) + d_2) + d_3) \dots d_n, \quad (6.1)$$

где D – размер структурного составляющего, мкм; D_0 – начальный размер составляющего в расплаве до термической обработки, мкм; $d_{1,2,3\dots n}$ – величина прироста при определённой скорости охлаждения.

Величину D_0 , $d_{1,2,3\dots n}$ определяют экспериментально, для этого использовалась методика, описанная в патенте RU 1791777.

Для определения термодинамических параметров термообработки для получения износостойкого каменного литья с фиксированной текстурой ликвации дополнительно используется формула, позволяющая определить толщину кристаллических слоев:

$$v = 2/g \cdot r^2 (\rho_1 - \rho_2) \cdot g / \eta, \quad (6.2)$$

где v – скорость разделения фаз, м/с; g – ускорение свободного падения; r – размер сферолитов, мкм; ρ_1 – плотность материала сферолитов, г/см³; ρ_2 – плотность жидкой фазы, г/см³; η – вязкость, Па·с.

В результате расчетов составлены режимы термической обработки для экспериментальных составов (рис. 6.9).

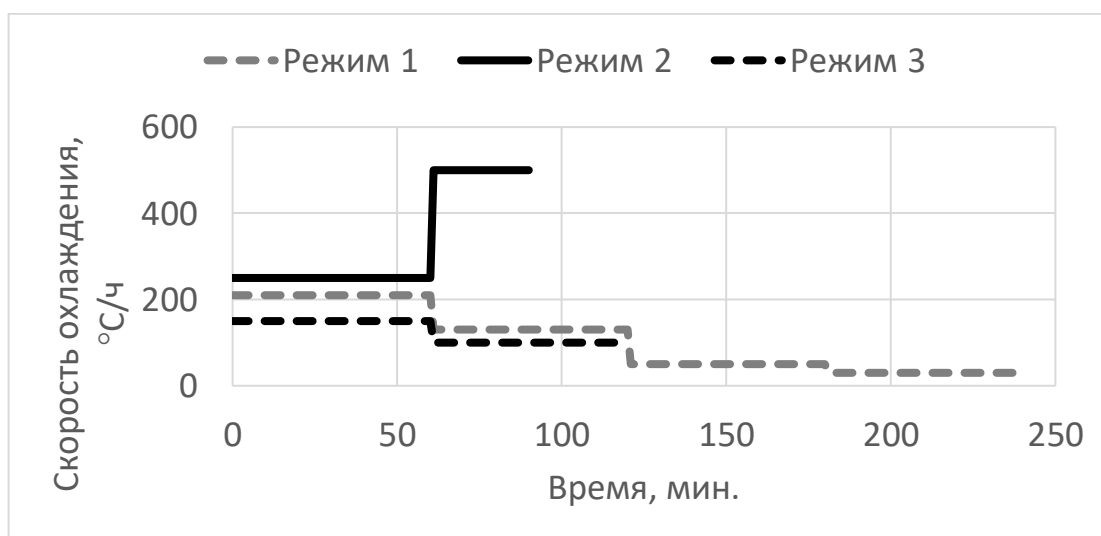
Для экспериментальных составов износостойкого и термостойкого литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава предлагается проводить выдержку в течение четырех часов, при этом через каждый час менять скорость охлаждения, в первый час 210, далее 130, 50 и 30 °С/ч, это позволяет добиться

контролируемого роста структурных составляющих. Режим охлаждения предлагается разбить на три последовательных этапа, также с разной скоростью охлаждения. Выбор температур для режимов определяли по результатам исследований, представленных в гл. 3 о положении фигуративных точек составов на диаграммах и термическом анализе. Данный режим позволяет добиться нужной степени кристалличности и толщины аморфной прослойки в первые два этапа и отсутствия термических напряжений в течении последнего. На первом этапе охлаждения скорость понижения температуры равна 30, затем ее следует увеличить до 45, а далее снизить до 25 °С/ч. На первом этапе охлаждения происходит наиболее важный этап полимеризации, последующее увеличение позволяет полученным полимерным цепочкам распределиться относительно друг друга, завершение как раз признано на снятие напряжений и распределение аморфной фазы.

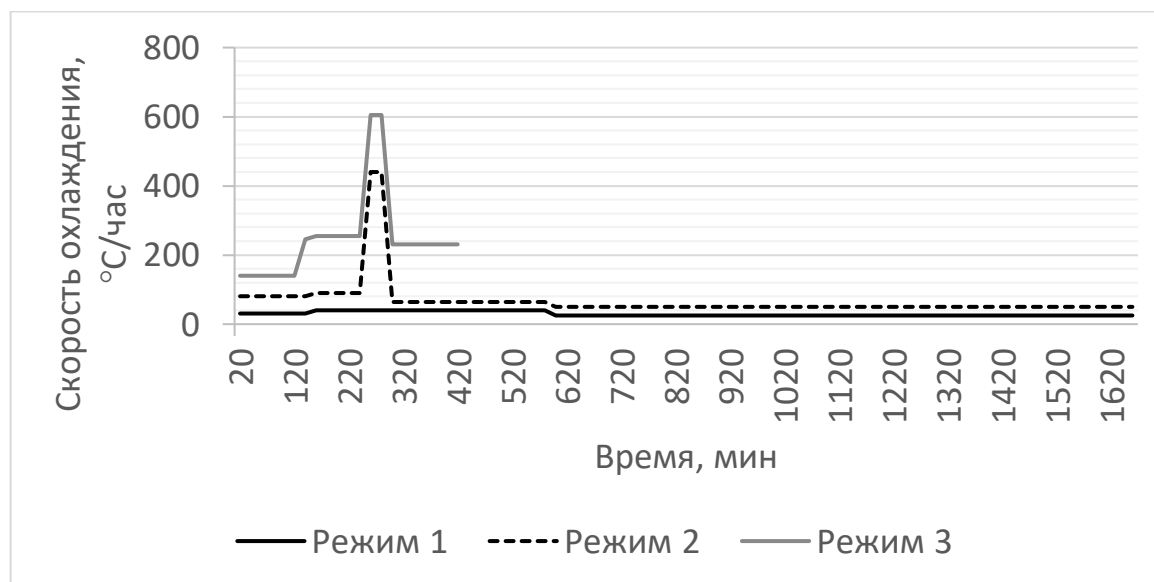
Особенный режим термической обработки предлагается проводить для достижения ликвационной текстуры. Поскольку ликвационная текстура характерна для рассматриваемых составов при высоких температурах, режим термообработки условно делится на два этапа: «фиксация», в течении которого текстура, расслоённая за счет быстрой скорости охлаждения, не переходит в зернистую, но при этом остается в вязком состоянии. Этап фиксации длится полтора часа, сначала час со скоростью 250, а затем 500 °С/ч. Последующий этап направлен уже на рост кристаллических прослоек и снятие термических напряжений, начало длится 4 ч со скоростью 50 °С/ч, средняя часть длится 30 мин со скоростью 400 °С/ч, и завершается этап в течение 18 ч со скоростью 25 °С/ч.

Для обеспечения диссипативной способности материала после заливки, формы с отливками охлаждают со скоростью 120–300 °С/мин в течение 1,5 ч с целью обеспечения скорости перехода расплава в кристаллическое состояние; в диапазоне температур 1360–1230 °С количество жидкой фазы, кристаллизующейся при снижении температуры на 1 °С, составляет 0,12–0,25 %, в диапазоне температур 1230–1170 °С количество жидкой фазы, кристаллизующейся при снижении температуры на 1 °С, составляет 1,60–2,30 %. Стеклофаза в таких условиях кристаллизуется при температуре

1190–1220 °С. Термообработку проводят в камерных печах или туннельных печах непрерывного действия по следующей схеме: 1-й этап продолжительностью 4 ч – охлаждение со скоростью 90–110 °С/ч и 2-й этап продолжительностью 12 ч – охлаждение со скоростью 35–55 °С/ч.



а



б

Рисунок 6.9 – Режимы термической обработки: а – первый этап – выдержка/фиксация; б – охлаждение; режим 1 – для моношихтового, термостойкого и износостойкого литья; режим 2 – для литья с ликвационной текстурой; 3 – для термостойкого

Указанные условия термической обработки различных разновидностей материалов в совокупности обеспечивают протекание реакций шпинелидообразования при неравновесных условиях, что способствует формированию сферолитной структуры. Наличие оксида хрома в шихте в сочетании с габбродолеритами обеспечивает в расплаве условия для кристаллизации именно двухслойных сферолитов, в которых ядром является шпинелид, а оболочкой пироксен: режимы охлаждения и кристаллизации обеспечивают сохранение сферолитной структуры в готовом материале или изделии и позволяют добиться степени кристалличности 93–96 %.

6.7. Режимные параметры технологического процесса получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава

В совокупности параметры технологических режимов получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава различного функционального назначения представлены в табл. 6.1.

Таблица 6.1 – Параметры технологического режима для получения литых стеклокристаллических материалов различного функционального назначения

Наименование технологического параметра	Термостойкое	Износостойкое	Диссипативное
1	2	3	4
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
Массовая доля влаги в компонентах шихты, %	1–5 %		
Температура сушки в печи камерной с выдвигным подом, °С	250 ± 50		
Время сушки, ч	1–2		
Приготовление шихты			

Продолжение табл. 6.1

Состав шихтовой композиции (мас. %)			
Габбродолерит	70–95	70–95	95
Хромит	0	0	5
Отходы обогащения железистых руд	5–30	0	0
Хромсодержащие техногенные образования	0	5–30	0
Масса одного замеса шихты в смесительной машине, кг	250		
Температура в печи с баком для подогрева лигносульфонатов, °С	60–80		
Время смешивания компонентов шихты, мин	20		
Влажность шихты в машине смесительной, %	3–8		
Температура подсушки брикетов шихты в печи конвейерной проходной, °С	150 ± 50		
Температура сушки брикетированной шихты в печи шахтной, °С	250 ± 50		
Время сушки брикетов шихты в печи шахтной, не менее, ч	2		
Влажность брикетированной шихты после сушки, %	0,1–0,5		
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		
Соотношение шихты к возврату собственного производства, %	70:30		
Подъем сводового электрода над подом при плавке, мм	140–170		
Требования к воде, подаваемой в систему водоохлаждения печи общая жесткость, °Ж	3,5		
железо общее, мг/дм ³	0,5		
водородный показатель рН	6,5–8,5		
Давление воды в системе охлаждения печи, МПа	0,3–0,4		
Температура воды на входе в систему охлаждения печи, °С	20–30		
Температура воды на выходе из системы охлаждения печи, °С	35–45		
Выпуск расплава из печи и заливка литейных форм			
Температура прогрева кокилей, °С	150–200		
Время прогрева кокиля, мин	30–60		
Температура расплава после выпуска из печи в ковш, °С	1600–1700		

Окончание табл. 6.1

Время дегазации расплава в разливочном ковше, мин	2	
Температура расплава в ковше при заливке в литейные формы, °С	1500–1600	
Продолжительность заполнения литейных форм, с	15–100	
Продолжительность кристаллизации расплава в литейной форме, мин в графитовом кокиле в форме из ХТС	15–30 25–50	
Термическая обработка отливок		
Температура отливок перед отжигом, °С	800	
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	

6.8. Очистка, обработка отливок и складирование готовой продукции

После термообработки изделия на ручной гидравлической тележке перемещаются на участок, где осуществляется срезка прибылей, очистка, контроль размеров согласно чертежу на изделие, механическая обработка, визуальный контроль качества изделий.

Годные отливки комплектуют в отдельные узлы и производят подгонку их друг к другу на стенде для контрольной сборки, маркируют и складывают на стеллажи.

Прибыли и бракованные изделия загружаются в металлическую емкость и по мере накопления отправляются на участок подготовки шихты для дробления и последующего использования при плавке шихты. Также окончательно забракованные по внешнему виду и геометрии изделия подвергаются дроблению и измельчению для получения заполнителей и порошков заданных фракций.

6.9. Идентификация и прослеживаемость продукции

Идентификация продукции обеспечивается постоянным контролем над сырьевыми материалами, поступающими на склад, каждая партия которых подвергается проверке на соответствие требованиям.

После поступления в цех, перед непосредственным использованием в производстве, осуществляют контроль сырьевых материалов на содержание влаги с регистрацией данных в рабочем журнале.

Технологические параметры приготовления шихты и расплава контролируются и регистрируются в суточном рапорте. После приготовления расплава из ковша отбирается контрольная проба для определения качества расплава и три пробы для определения физико-механических свойств. Результаты физико-механических испытаний на образцах-свидетелях регистрируются в журнале испытаний.

Готовые изделия принимаются партиями. За партию принимается любое количество изделий, отлитых в течение одной смены из одной партии исходных материалов и оформленных одним документом о качестве, удостоверяющем соответствие изделий установленным требованиям. Изделия должны иметь маркировку.

Контролёр отдела технического контроля проводит приёмку готовых изделий по внешнему виду, соответствию геометрических размеров, проверяет наличие маркировки и её соответствие требованиям, а также выполняет простукивание деревянным молотком для выявления поверхностных несплошностей и внутренних напряжений.

6.10. Действия при выявлении несоответствующей продукции

Продукция признаётся несоответствующей по физико-механическим показателям, по показателям внешнего вида, геометрических параметров и техническим требованиям чертежа.

При выявлении в получаемой продукции отклонений от требований нормативной документации принимаются меры по установлению причин отклонений, производится их анализ: проверяются качественные показатели исходного материала, его фактический расход, соответствие режимных параметров установленным требованиям. На основе анализа разрабатывают корректирующие (предупреждающие) действия для устранения (предотвращения) причин отклонений.

Несоответствующая продукция изолируется в специально отведенное место – «Изолятор несоответствующей продукции», принимается решение о дальнейшей её использовании или утилизации согласно регламента предприятия.

6.11. Механическая обработка литых стеклокристаллических материалов

Традиционные технологии резки и механической обработки твердых неметаллических материалов характеризуются низкой производительностью, высокой стоимостью отрезного инструмента, большим количеством брака и отходов, а также нестабильностью результата. Наиболее современной и востребованной технологией резания является обработка гидроабразивной струей.

Гидроабразивная обработка предполагает локализованное (точечное) воздействие на материал потоком жидкости (как правило, воды) с распределенными абразивными частицами – гидроабразивной струей.

Гидроабразивная струя является гибким инструментом резания, удаления материала из места ее приложения осуществляется за счет сосредоточенного действия ускоренных абразивных частиц, создается эффект микромеханической обработки и разрушения под действием быстроизменяющегося поля местных напряжений.

При обработке литых стеклокристаллических материалов абразивный материал смешивается с водой в сосуде высокого давления. Далее гидроабразивная суспензия направляется в струеформирующую насадку с отверстием малого диаметра, выполненную из износостойкого материала, при проходе через которую

и формируется высокоскоростная гидроабразивная струя. Способ прямого введения основан на взвешивании абразивных частиц в вязком полимерном растворе.

Для реализации технологии резания и обработки материалов гидроабразивной струей созданы различные технологические системы, включающие раскройный стол, насосную станцию и устройства для программного перемещения сопла или заготовки.

Поверхность литых стеклокристаллических материалов, обработанную гидроабразивной струей, можно характеризовать следующими параметрами: *доля площади* штрихов обработки от общей площади поверхности реза; *разница в уровне* Ra и Rz для гладкого и штрихового участка поверхности реза.

Данные, полученные нами в рамках исследования, позволяют утверждать, что на качество поверхности реза в значительной мере влияет скорость гидроабразивной струи, выбор скорости следует осуществлять исходя из толщины обрабатываемой заготовки (табл. 6.2). На рис. 6.10 представлены примеры срезов, полученных с помощью гидроабразивной резки, а на рис. 6.11 примеры изделий, обработанных по этой технологии.

Добиться шероховатости поверхности $Ra=1,6...0,8$ можно нанесением цветных декоративных и/или износо- и коррозионностойких покрытий на поверхность изделий из литых стеклокристаллических материалов. Материалом покрытия служат фритты – сухой порошок силикатной эмали дисперсностью 0,01–0,03 мм с ТКЛР, близким к ТКЛР литых стеклокристаллических материалов. В работе использовали фритты марок ФПвБС, ФПвОС, ФПвЦС, ФПвОЯС, ФПОЯС, ФПЦС (ГОСТ Р 52569-2006).

Наносят фритты в виде сухого порошка на открытую поверхность отливок непосредственно после прохождения первого этапа термообработки «выдержка». На данном этапе поверхность отливки имеет температуру ~ 900 °С, что соответствует температуре плавления порошка фритт.

Медленное охлаждение отливки, предусмотренное на следующем этапе термообработки, способствует равномерному растеканию расплавленной фритты по поверхности изделия, предотвращению вздутия покрытия, а также исключает образование трещин и сколов в самом изделии. Покрытие полностью перекрывает исходный черно-серый цвет материала, выравнивает волнообразную поверхность отливки, формирующуюся при контакте с воздухом, имеет хорошее сцепление с литым стеклокристаллическим материалом. Фритты также могут применяться для создания паяных соединений.



Рисунок 6.10 – Поверхность реза литых стеклокристаллических материалов (штриховые участки реза выделены белыми рамками)

Таблица 6.2 – Скорости подачи абразива при различных толщинах отливки, м/мин

Вид литья	Толщина материала, мм				
	5	10	20	50	100
Термостойкое	4,5–6,0	2,0–2,7	0,9–1,2	0,3–0,4	0,1–0,15
Износостойкое	3,8–3,5	1,5–1,0	0,1–1,8	0,35–0,5	0,13–0,16
Диссипативное					

*a**б**в*

Рисунок 6.11 Примеры изделий из литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава, обработанных гидроабразивной резкой: *a* – образец диссипативного изделия с перфорацией диаметром 3 мм; *б* – втулка из износостойкого материала диаметром 20 мм; *в* – плита на основе моношихты с инкрустацией из натурального камня

6.12. Специальные изделия промышленного и художественного назначения из литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава

Выявленное в работе свойство литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава – диссипативная способность позволяет рассматривать их в качестве материалов для различных видов бронезащит. Например, объемно-комбинированная броня подразумевает использование неметаллических рельефных элементов, которые способны создать условия рикошета и изменить траекторию поражающего элемента; такой подход показывает хорошие результаты при испытаниях, так, пулестойкость повышается без утяжеления или утолщения конструкции.

Однако, поскольку рельефные неметаллические элементы, как правило, изготавливаются из специализированной керамики, изготовление рельефных элементов требует усложнения и удорожания технологии изготовления изделий.

Сократить расходы на изготовление объемных элементов без потери в уровне эксплуатационных характеристик представляется возможным при использовании шпинелид-пироксеновых литых материалов. Для экспериментальной оценки влияния угла наклона поверхности рельефа литых стеклокристаллических бронезащитных элементов на их баллистические характеристики использовали образцы-пластины размером 115×180×15 мм, их устанавливали под углом 75°, 60°, 45°, 30°, 15° по отношению к траектории движения пробойника (рис. 6.12, а). Результаты эксперимента были установлены с помощью системы скоростной видеорегистрации процесса соударения, которая состояла из скоростной видеокамеры Photron Fastcam SA5 и осветительного комплекса. Максимальная скорость съемки камер составляет 775000 к/с при разрешении 128×24 пикселей.

При изучении видеоматериала, полученного после проведения испытаний с пластиной, установленной под углом 75°, было обнаружено, что взаимодействие с пробойником начинается в точке, смещенной относительно его оси симметрии (рис. 6.12, б). Это приводит к тому, что после столкновения с пластиной в течение

$4 \cdot 10^{-5}$ с пробойник перемещается по касательной, из-за чего изменяется его форма посредством деформации и траектория движения. Пробойник входит в тело пластины под тупым углом и через больший промежуток времени, чем при фронтальном столкновении.

При испытании с пластиной, установленной под углом 60° , промежуток времени между соприкосновением и началом внедрения пробойника в материал увеличился до $6 \cdot 10^{-5}$ с.

В испытании с пластиной, установленной под углом 45° , наблюдалось, что пробойник не продолжает двигаться по прямолинейной траектории после соударения. Он наносит удар, который приводит к ее разрушению, но при этом сам смещается от места соударения.

В испытаниях с пластинами, установленными под углами 45° , 30° , 15° , удавалось зафиксировать конечную точку движения пробойника (рис. 6.13), положение которой было смещено относительно места изначального попадания на 4–10 см.

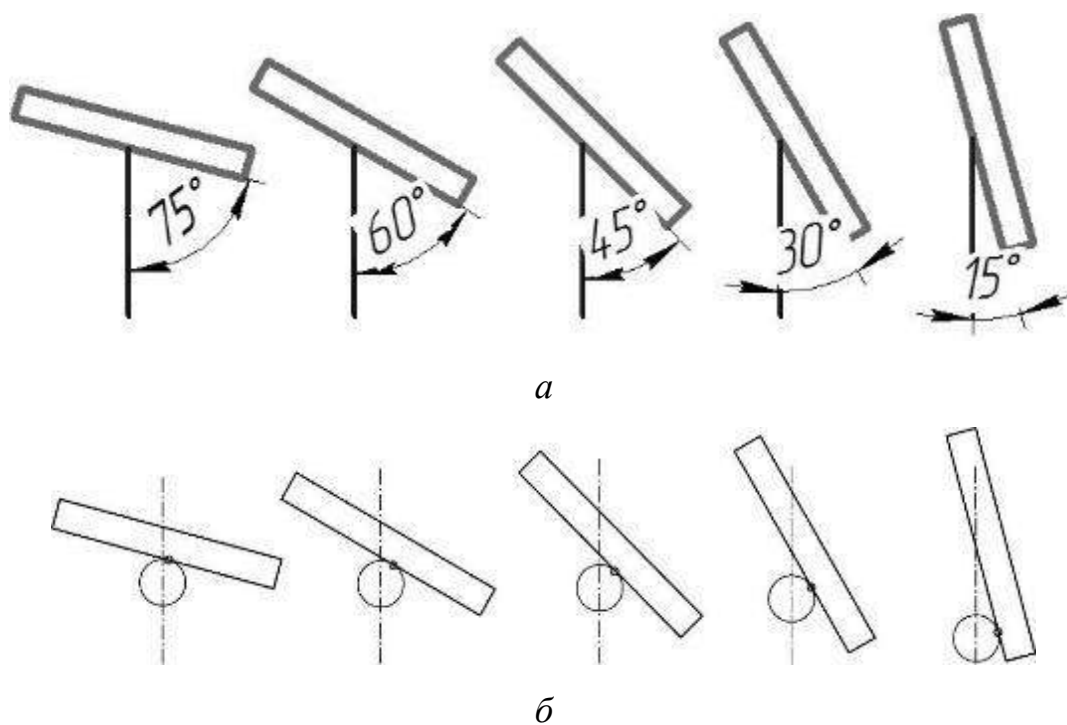


Рисунок 6.12 – Схема эксперимента: *a* – положение плит из каменного литья относительно движения пробойника; *б* – положение точки первичного соударения пробойника и плитки

В испытании с пластиной, установленной под углом 30° , было зафиксировано явление «двойного удара», то есть после столкновения с пластиной пробойник, двигаясь в сторону, сталкивался с боковой гранью частично разрушенной пластины (рис. 6.14), что приводило к дополнительному влиянию на скорость и движение пробойника. Показательно, что в испытании с пластиной, установленной под углом 15° , двойного соударения не происходило.

Экспериментально установлено, что угол наклона поверхности рельефа литых стеклокристаллических бронезащитных элементов увеличивает их баллистическую стойкость на 10–15 %. Установлено, что наиболее эффективно использование элементов с рельефом поверхности, имеющим угол при вершине $30\text{--}45^\circ$, эти показатели следует использовать при проектировании средств индивидуальной бронезащиты с диссипативными элементами из литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава.

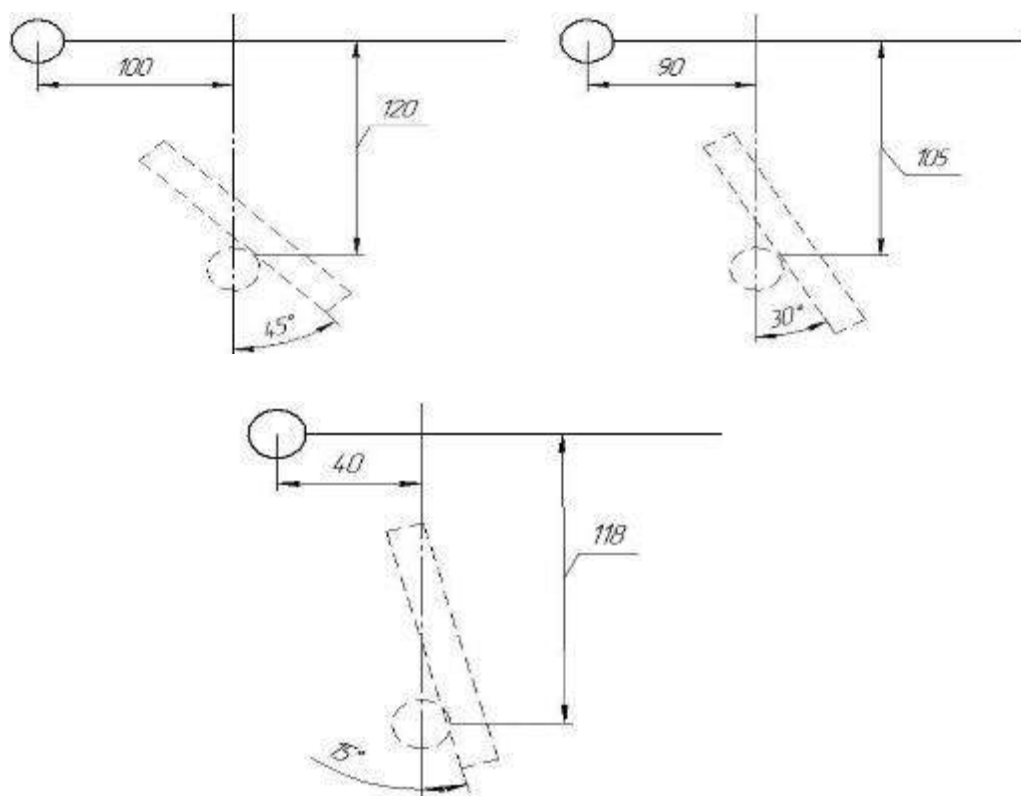


Рисунок 6.13 – Схема положения конечной точки ударника

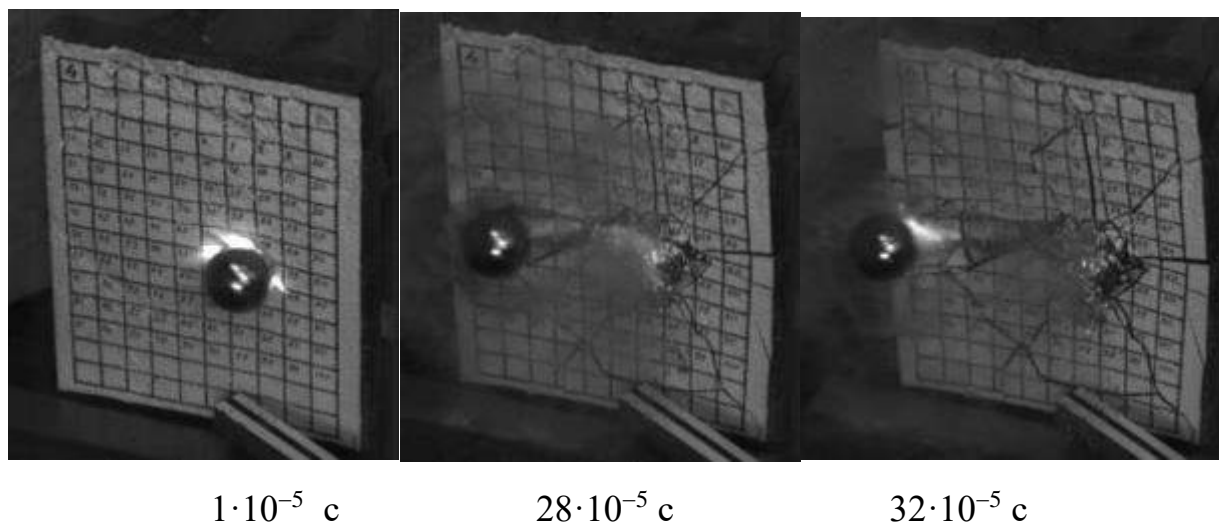


Рисунок 6.14 – Удар о пластину, установленную под углом 30°

Был поставлен практический эксперимент по оценке взаимодействия кумулятивного заряда и плиты из литых стеклокристаллических материалов. Для этого в полигонных условиях было использовано взрывчатое вещество тринитротолуол массой 50 г, капсуль-детонатор, кумулятивная облицовка из стали Ст3 толщиной 0,8 мм конической формы со следующими геометрическими параметрами: $h = 45 \text{ мм}$, $\varnothing = 30 \text{ мм}$. Эксперимент осуществлялся следующим образом (рис. 6.15): кумулятивный заряд устанавливался на поверхность плитки из износостойкого литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава, которая находилась на бронепластине толщиной 7 мм

Для сравнительной оценки защитных свойств плитки из литого стеклокристаллического материала одновременно был установлен кумулятивный заряд прямо на поверхности бронепластины. В обоих вариантах от поверхности заряда до преграды соблюдалось фокусное расстояние порядка 30 мм для полноценного формирования кумулятивной струи на поверхности исследуемого материала. В случае, когда кумулятивный заряд был установлен прямо на поверхность бронепластины, произошло формирование кумулятивной струи, которая пробила в бронепластине сквозное отверстие диаметром 2–3 мм и сформировала углубление в форме лунки в плотно утрамбованном грунте под бронепластиной. В случае, когда в качестве пассивной защиты использовали

плитку из литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава размером $180 \times 120 \times 15$ мм, повреждений на бронепластине обнаружено не было. Образец литого стеклокристаллического материала под действием детонационной волны и кумулятивной струи разрушился полностью на куски мелкого и среднего размера, а значит, выполнил защитные функции в полном объеме..

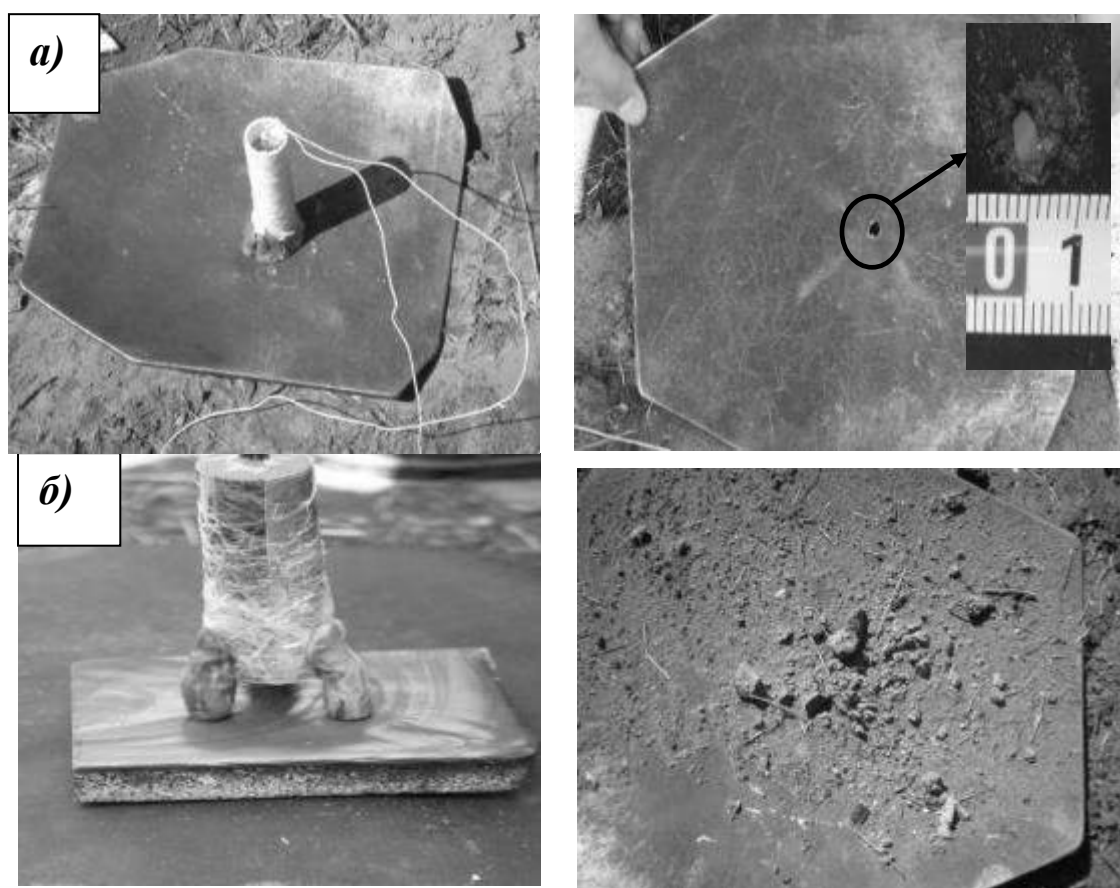


Рисунок 6.15 – Результат воздействия кумулятивной струи: *а* - пробиваемая преграда в виде бронепластины (без использования пассивной защиты) → сквозное пробитие в бронепластине; *б* - пробиваемая преграда в виде пластины литого стеклокристаллического материала (пассивная защита) → повреждений на бронепластине не обнаружено

Кумулятивное воздействие сопровождается прожиганием материала с образованием кратера определенных размеров, главным из которых является его глубина. Объем кратера можно считать зависящим от энергии струи и прочности

материала преграды. Глубина внедрения струи должна зависеть от твердости материала преграды и ее геометрии. По результатам, полученным на металлических материалах, нельзя с уверенностью судить о возможной глубине пробития преграды из неметаллического материала с иными прочностными характеристиками. В теле образца литых стеклокристаллических материалов от действия струи не образуется подобных характерных повреждений, что может быть вызвано особенностью деформационного поведения, заключающейся в скачкообразном изменении структуры под воздействием внешних сил. Создается ситуация многократного рикошета струи в короткий промежуток времени на поверхности бронезлемента. В результате нарушается предполагаемый механизм воздействия струи как поражающего, из-за многочисленных рикошетов она преобразуется в серию ударов по пластине.

Таблица 6.3 – Характеристики средств поражения и условия испытаний литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава

Характеристики средств поражения и условия испытаний	Средство поражения			
	Пистолет Макарова (ПМ)	Автомат АК-74	Снайперская винтовка СВД (1)	Снайперская винтовка СВД (2)
Индекс патрона	9-мм пистолетный патрон 57-Н-181С с пулей Пст	5,45-мм патрон 7Н6 с пулей ПС	7,62-мм патрон 57-Н-323С с пулей ЛПС	7,62-мм патрон 7-БЗ-3 с пулей Б-32
Тип сердечника	Стальной	Стальной	Стальной	Специальный
Масса, г	5,9	3,4	9,6	10,4
Скорость, м/с	305–325	890–910	820–840	800–835
Дистанция, м	5	7	7	7

Таблица 6.4 – Результаты испытаний образцов литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава на пулестойкость

Номер состава	Средство поражения			
	Пистолет Макарова (ПМ)	Автомат АК-74	Снайперская винтовка СВД (1)	Снайперская винтовка СВД (2)
1	Пробитие	Пробитие	Пробитие	Пробитие
2	Нет пробития	Нет пробития	Нет пробития	Пробитие
3	Нет пробития	Нет пробития	Нет пробития	Нет пробития
4	Нет пробития	Нет пробития	Пробитие	Пробитие
5	Нет пробития	Пробитие	Пробитие	Пробитие

Образцы литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава размером 100×100×15 мм подвергли полигонным испытаниям в соответствии с требованиями ГОСТ Р 50744-95 на пулестойкость – свойство элементов броневой защиты противостоять сквозному пробитию метаемыми элементами или их фрагментами. В табл. 6.3 приведен перечень использованных при этом регламентированных средств поражения, их характеристики и условия испытаний. В табл. 6.4 приведены результаты испытаний образцов.

Диссипативные литые стеклокристаллические материалы шпинелид-пироксенового состава по пулестойкости соответствует 6-му классу защитной структуры бронеодежды, определяемому по баллистической таблице, приведенной в ГОСТ Р 50744-95, в зависимости от применяемого средства поражения.

В общем случае результат испытания «нет пробития» означает, что при попадании пули в экспериментальные пластины наблюдают их разрушение: в месте контакта пули и пластины происходит образование большого количества маленьких осколков. При этом продвижения пули или маленьких осколков дальше пластины нет, что свидетельствует об успешном распределении кинетической энергии пули пластиной из литого стеклокристаллического материала, то есть о диссипативной способности материала.

Таким образом, результатами полигонных испытаний литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава установлено, что они соответствуют требованиям по пулестойкости, указанным в ГОСТ Р 50744-95, и пригодны для изготовления пулезащитных панелей.

Особенности структуры позволяют литому стеклокристаллическому материалу шпинелид-пироксенового состава диссипировать (рассеивать) механическую энергию ударно-волнового воздействия объекта, движущегося со скоростью 100–4000 м/с, так, что вся кинетическая энергия расходуется на разрушение и нагрев материала, это позволяет рассматривать материалы как перспективные для создания бронезащитных изделий и конструкций. В сочетании с химической стойкостью, высокой теплоемкостью, а также стойкостью к воздействию биологической деструкции и ионизирующего излучения структура разработанного материала обеспечивает ему преимущество перед существующими аналогами.

Предварительные испытания динамических свойств разработанного материала показали, что основным механизмом, благодаря которому происходит диссипация энергии воздействия, является фрагментация.

Подробный фракционный анализ фрагментарного разрушения показывает, что фрагменты разрушения образцов при воздействии ускоренного пробойника можно разделить на размерные группы, условно характеризующие этапы распространения деформации в материале. В зависимости от свойств материала количество фрагментов в каждой такой размерной группе может быть разным и отличаться для разных образцов в десятки раз, при том, что общий вес всех фрагментов, составляющих группу, остается практически неизменным. Логарифмированная функция, описывающая фрагментацию материала при ударном воздействии, представлена на рис. 6.16.

Процесс диссипации протекает без образования поражающих осколков, что позволяет рассматривать литые стеклокристаллические материалы шпинелид-пироксенового состава перспективными при диссипации воздействия метеоров и космического мусора. Иными словами, 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 разработанного материала была предложена технология их обработки, которая позволяет методом перфорации получать изделия плотностью $0,7-1,2 \text{ г/см}^3$ (рис. 6.17). Разработана технология изготовления бронепластин, сочетающих разработанный литой стеклокристаллический материал, пенометалл и пенокерамику (рис. 6.18).

Для защиты корпусов авиационной и космической техники от поражающего воздействия метеоров и космического мусора могут использоваться технология получения бронепластин с точными размерами и толщинами (рис. 6.19) методом гидроабразивной резки.

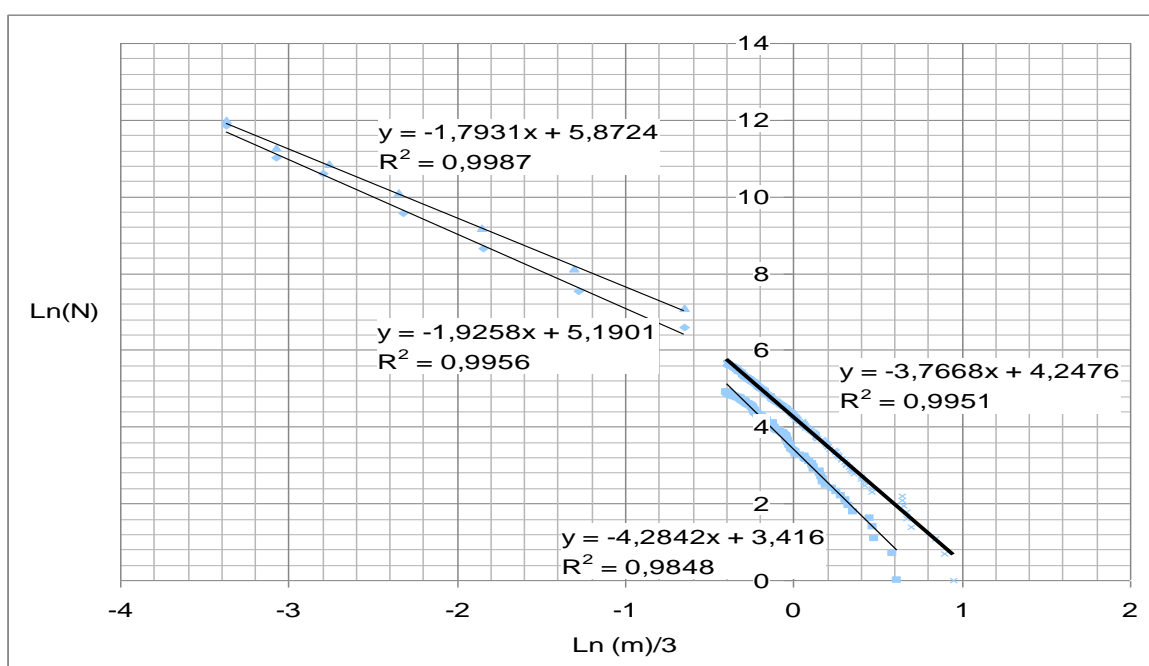


Рисунок 6.16 – Логарифмированная функция распределения фрагментов разрушения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава при ударно-волновых испытаниях на скорости 3000 м/с

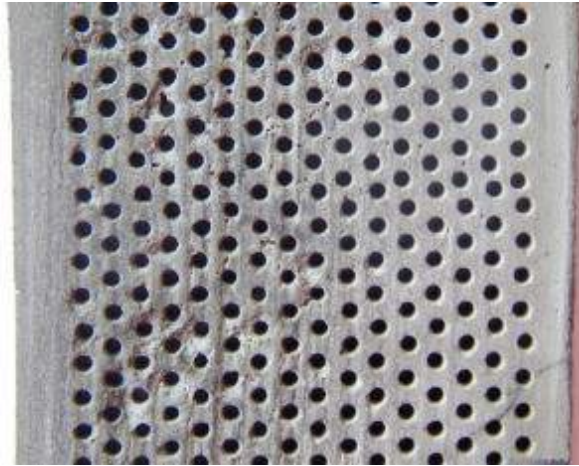


Рисунок 6.17 – Образец перфорированного диссипативного литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава



Рисунок 6.18 – Пенометалл, используемый в разрабатываемых конструкциях бронепластин

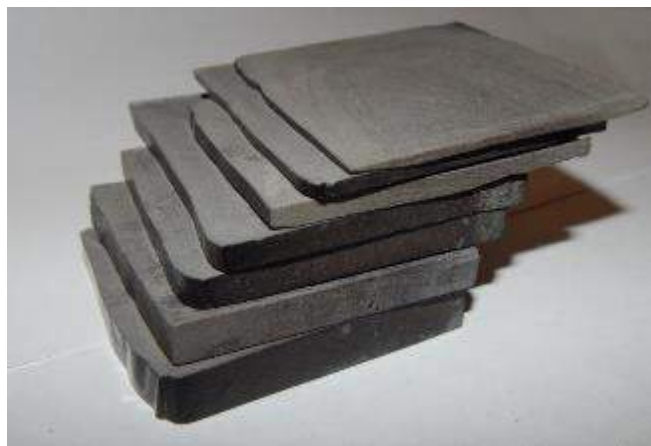


Рисунок 6.19 – Образцы бронепластин разной толщины из литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава

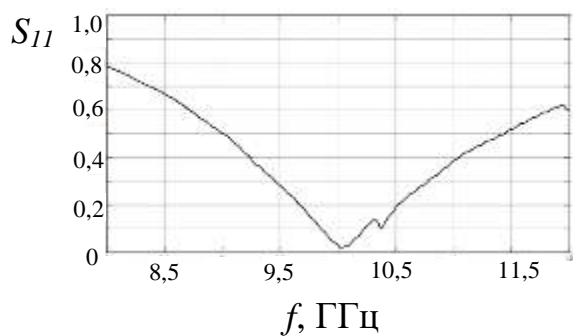
Литые стеклокристаллические материалы обладают способностью к рассеиванию и поглощению энергии не только механического воздействия, но и электромагнитного излучения.

Оценка способности этих материалов к поглощению и отражению электромагнитных волн проводилась методом линии передачи, который заключается в измерении компонентов комплексной матрицы рассеяния образца, помещенного в отрезок линии передачи. Данный метод включает в себя измерения параметров отраженного и прошедшего сигналов. Использовалось следующее оборудование: векторный анализатор параметров цепей Rohde&Schwarz ZVA50, держатель в виде отрезка волновода сечением 23×10 мм, а также коаксиально-волноводный переход и соединительный коаксиальный кабель. График зависимости, характеризующий величину линейного коэффициента отражения и коэффициента передачи от частоты волн, представлен на рис. 6.20 и 6.21.

Сечение образцов составило 23×10 мм в соответствии с сечением волновода, толщина образцов 6 и 8 мм. Измерение коэффициентов отражения (S_{11}) и передачи (S_{21}) проводилось в диапазоне частот 8–12 ГГц. Максимальные потери излучения при отражении для образца толщиной 6 мм составили 34 дБ при частоте 10 ГГц, а максимальные потери при прохождении составили 4 дБ и фиксировались при 8 и 12 ГГц. Максимальные потери излучения при отражении для образца толщиной 8 мм составили 11 дБ при частоте 10–12 ГГц, максимальные потери при прохождении составили 4,3 дБ и фиксировались также при 10–12 ГГц. В результате измерений установлено, что коэффициент отражения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава в диапазоне частот 8–12 ГГц составляет 0,8, а пропускания – 0,6.

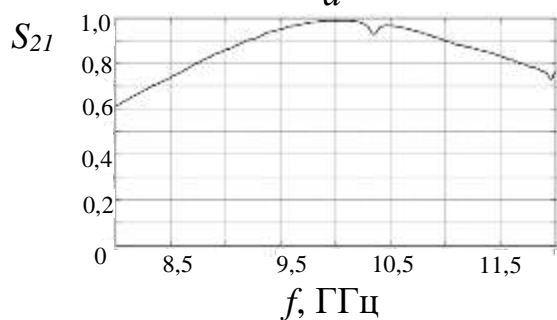
Таким образом, исследование способности литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава, содержащих шпинельную фазу размером 2,5–4 мкм и толщиной аморфной составляющей 2–7 мкм, поглощать и отражать излучения СВЧ-диапазона частотой 8–12 ГГц показало, что его коэффициент отражения составляет 0,8, а пропускания – 0,6. Полученные данные

характеризуют изученный материал как типичный диэлектрик, характеристики которого согласуются с аналогичными радиопоглощающими материалами, данный материал имеет оптимальные экранирующие способности к СВЧ-изучению в диапазоне 8–12 ГГц и может быть использован для экранирования в сфере гражданского и промышленного машиностроения.



f , ГГц

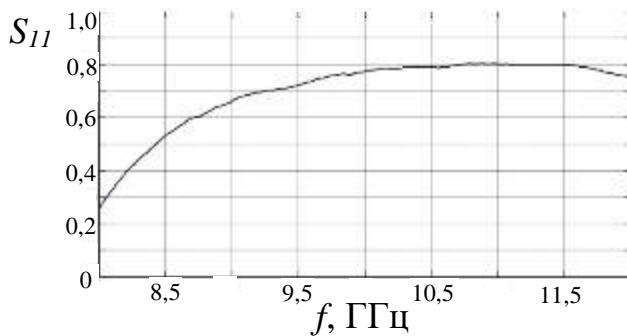
a



f , ГГц

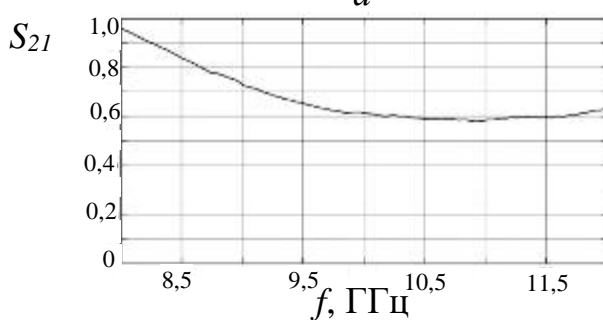
б

Рисунок 6.20 – Частотные зависимости для образца толщиной 6 мм: *a* – коэффициент отражения; *б* – коэффициент пропускания



f , ГГц

a



f , ГГц

б

Рисунок 6.21 – Частотные зависимости для образца толщиной 8 мм: *a* – коэффициент отражения; *б* – коэффициент пропускания

Поскольку литые стеклокристаллические материалы шпинелид-пироксенового состава обладают стойкостью и к радиационному воздействию были предложены варианты их использования в качестве материала защитных контейнеров.

В первой конструкции контейнера предусмотрено наличие многослойной капсулы с вариативным слоем и фиксацией содержимого за счет сыпучего

материала. В качестве диссипирующего материала используется литой стеклокристаллический материал с добавкой хромовой руды, который помимо рассеивания энергии взрыва обеспечивает ингибирование возможного возгорания, биологического, химического и радиационного заражения. Для опломбирования содержимого или детонации в крышке контейнера используется служебный паз.

На рис. 6.22 представлен разрез по оси контейнера. Контейнер содержит корпус 1, заглушку фланцевую 2 и крышку 9. В корпусе расположена капсула, состоящая из донной заглушки 3, внешнего слоя 4, вариативного слоя 5, конического внутреннего слоя 6 и крышки с ручкой 8.

Корпусом контейнера служит труба из высокопрочной стали с фланцами на концах, к которым крепятся заглушки на болтовое соединение. Со стороны загрузки во фланцевой заглушке выточен цилиндрический паз диаметром меньшим, чем диаметр крышки капсулы 8, и глубиной, позволяющей разместиться в ней ручке крышки.

Донная часть капсулы 3 представляет собой диск из литого стеклокристаллического материала, диаметр которого совпадает с внутренним диаметром корпуса 1. Внешний слой капсулы также представляет собой монолитную трубу, этот внешний слой неразъемно связан с внутренней стенкой корпуса и получен по технологии литья «труба в трубе». Конический внутренний слой с уклоном 11° также выполнен из литого стеклокристаллического материала по технологии центробежного литья. Диаметр внешнего и внутреннего слоев капсулы подобраны таким образом, чтобы при сборке со стороны загрузки между их торцами образовался зазор, достаточный для заполнения пространства между ними. Пространство между ними является вариативным слоем 5, оно может быть заполнено порошком из литого стеклокристаллического материала, или другого диссипирующего материала также диссипирующей жидкостью. Донная заглушка прикреплена к слоям капсулы с помощью герметичного паяного соединения на основе припоя из фритты. Опасное вещество или устройство размещается в полости капсулы 7. Для фиксации оно засыпается порошком литого

стеклокристаллического материала. Со стороны загрузки устанавливается крышка с ручкой 8, в крышке имеется паз. При необходимости опломбирования контейнера между крышкой 8 и капсулой на поверхность торцов слоем капсулы насыпается припой и прокладывается проволока, крышка надевается, а концы проволоки выводятся в паз, на провода подается напряжение, за счет собственного сопротивления они разогреваются, расплавляют припой, при снятии нагрузки припой застывает и образует сцепление. На крышку 8 засыпается порошок из литого стеклокристаллического материала, после устанавливается фланцевая заглушка 9 и фиксируется болтовым соединением.

При необходимости подрыва провода подводят не на торцы, а на устройство или взрывчатое вещество внутри капсулы, сверху устанавливают крышку 8, засыпают порошок, устанавливают сверху загрузочного окна взрывозащитный экран любой конструкции и детонируют. Наклонные стенки внутреннего слоя капсулы направляют остаточную взрывную волну таким образом, что она распространяется вверх, а не в стороны.

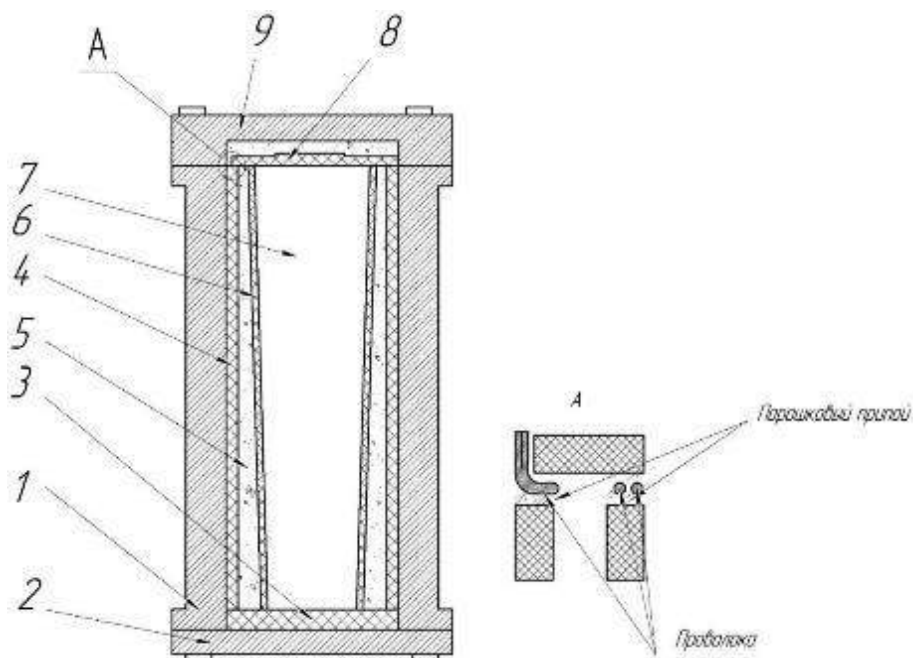


Рисунок 6.22 – Контейнер для транспортировки, хранения и детонации взрывчатых веществ из литого стеклокристаллического материала, полученного из состава на основе габбродолерита с добавкой хромовой руды

Трехслойная конструкция создает условия многократного отражения волн внутри капсулы, что приводит к тому, что в случае санкционированного или несанкционированного подрыва капсула просто разрушится и вместе с остатками устройства останется внутри металлического корпуса. Кроме того, поскольку литые стеклокристаллические материалы не подвержены химической, биологической и радиационной деструкции. Они не позволят излучениям или токсичным веществам покинуть пределов капсулы или корпуса. Порошок литого стеклокристаллического материала способен ингибировать возгорание внутри контейнера.

Вторая вариация предлагает изготовление контейнера с автономной капсулой из шпинелид-пироксенового литого стеклокристаллического материала, полученного из состава на основе габбродолерита с добавлением хромовой руды, внешний вид которого представлен на рис. 6.23, *а* и поперечный и продольный разрезы на рис. 6.23, *б*, *в*. Контейнер содержит внешний слой, состоящий из верхней и нижней заглушек *1* и *10* (рис 6.23 *г*, *д*). Внешний вид девиационно-дробящего элемента представлен на рис. 6.23, *е*. Верхняя и нижняя заглушки имеют рельеф в виде полукруглых выпуклых элементов. Каждая имеет полость в днище для заполнения амортизирующим материалом, необходимым для организации среднего слоя. Каждый девиационно-дробящий элемент имеет рельеф в виде четырехгранных шипов с углом при вершине 120° . Рельеф обеспечивает дополнительную защиту капсулы от поражающих элементов, в том числе пуль огнестрельного оружия и кумулятивных боеприпасов. Наличие рельефа обеспечивает смещение поражающего элемента с его траектории и рикошет, что приводит к резкому снижению его кинетической энергии и поражающей способности.

Такое же воздействие оказывается и при контакте с кумулятивной струей, ее траектория смещается и направляется по касательной к капсуле, что приводит к резкому снижению эффективности действия поражающего фактора.

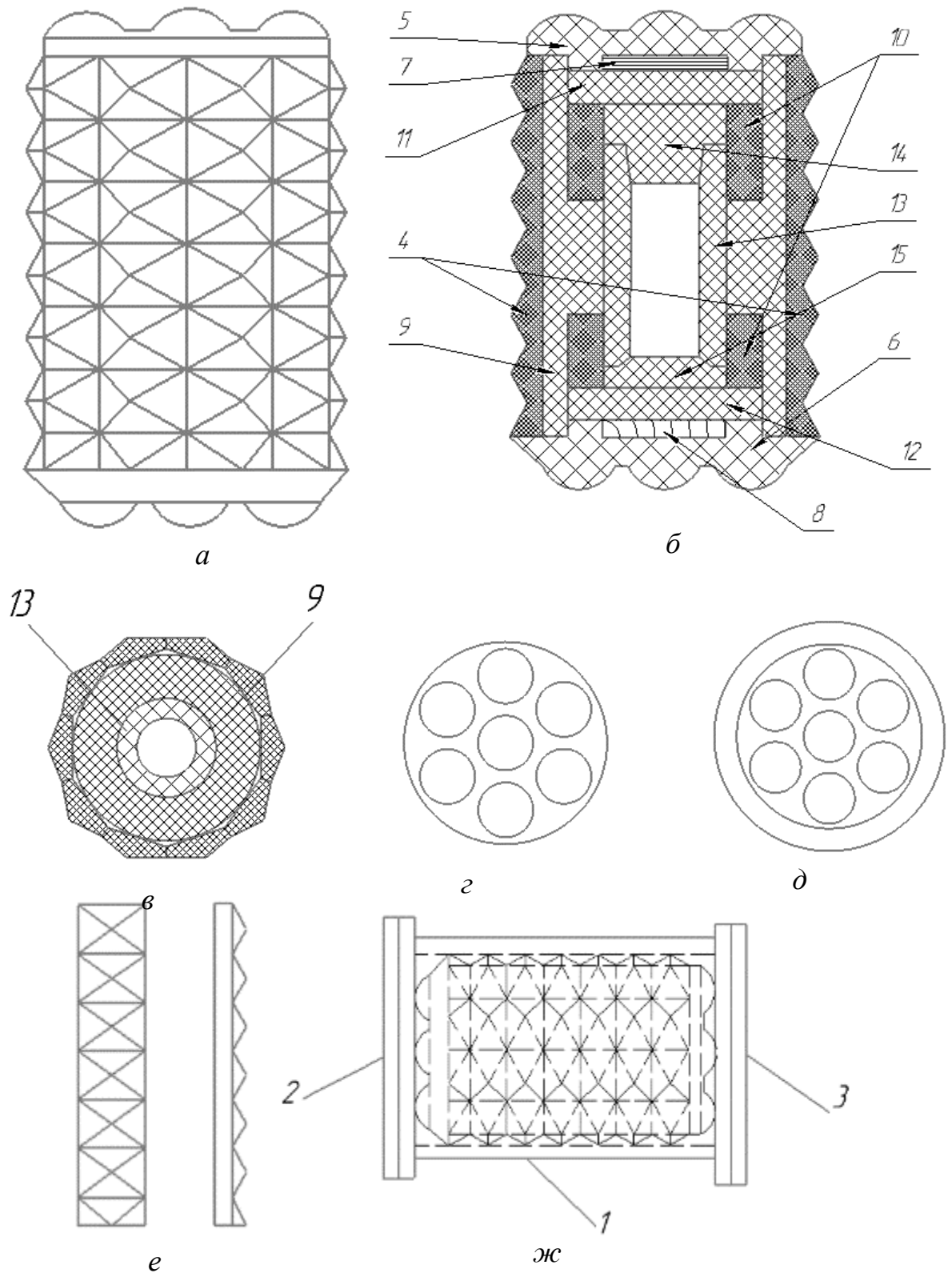


Рисунок 6.23 – Конструкция контейнера из литого стеклокристаллического материала для перевозки и хранения опасных веществ и грузов: *а* – внешний вид; *б* – разрез; *в–ж* – конструктивные элементы

При встрече поражающего элемента с твердым сердечником с такой преградой из шпинелид-пироксенового материала происходят косое соударение, разрушение оболочки пули и хрупкое разрушение сердечника.

Условия такой нейтрализации сердечника создаются первоначально в зоне микроконтакта с преградой, где преобладают зоны с одновременным сжатием, а затем при наклонном проникновении в последующий слой преграды – в области с большими сдвиговыми напряжениями.

Девиационно-дробящие элементы крепятся на цилиндрическую поверхность среднего слоя на цементно-бетонную смесь на кислотоупорном порошке. Средний слой капсулы состоит из стойки 5, амортизирующих вставок 2 и 6 и крышек 3.

В качестве амортизирующего материала для вставок может использоваться традиционная бальза, резина или графитизированный пористый материал. Также может быть использован порошок литого стеклокристаллического материала и волокна на его основе. Внутренний слой капсулы, непосредственно контактирующий с опасным грузом, состоит из трубчатого вместилища 8, днища 9 и крышки 7. Элементы конструкции предполагается получать по технологии литья, а доводка элементов по размеру может обеспечиваться гидроабразивной резкой. Капсула размещается в цилиндрическом стальном контейнере и запирается в нем с помощью фланцевых заглушек (рис. 6.23, ж).

Принцип действия контейнера следующий: радиоактивный груз размещается во внутренний слой капсулы. Элементы внутреннего слоя скрепляются смесью на основе кислотоупорного порошка. Затем на заглушку 3 устанавливается стойка 5, они скрепляются также смесью на основе кислотоупорного порошка, после его отверждения выкладывается слой амортизирующего материала, устанавливается внутренний слой с содержимым, сверху выкладывается еще один слой амортизатора 6 и крышка 3. Затем в полости деталей 2 и 10 выкладывают амортизирующий материал и осуществляют их монтаж на торцы среднего слоя. Последними осуществляют монтаж девиационно-дробящих элементов.

Литые стеклокристаллические материалы шпинелид-пироксенового состава обладают декоративными свойствами [15, 18, 105, 120, 151, 164, 178, 256, 257, 258, 260], при определенной корректировке их эстетические характеристики могут быть улучшены, в том числе путем создания ликвационной текстуры и придания изделию цветности как за счет покрытий, так и за счет изменения шихтового состава для их получения.

*a**б**в**г*

Рисунок 6.24 – Декоративные изделия из литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава: *a* – кабинетное литье, 100×100×15 мм; *б* – сувенир с корпоративной символикой, 100×180×20 мм; *в* – барельеф с орнаментом, Ø 350 мм; *г* – портретный барельеф, Ø 350 мм

Автором освоено использование литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава при изготовлении бытовых, архитектурных и художественных изделий, примеры которых представлены на рис. 6.24.

Практические аспекты диссертационной работы подтверждаются апробацией на промышленных предприятиях и экспериментальными работами в аттестованных научных лабораториях (приложения 24–27).

Выводы по главе 6

1. Шпинелид-пироксеновые литые стеклокристаллические материалы с контролируемыми параметрами структуры могут быть получены из расплавов, приготовленных в электродуговых лабораторных, полупромышленных и промышленных плавильных установках с графитовым электродом.
2. Параметры структуры, необходимые для достижения прогнозируемых свойств, обеспечиваются термической обработкой отливок:
 - а) для износостойкого и термостойкого литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава, предложенного в работе, проводить выдержку в течение четырех часов, при этом каждый час менять скорость охлаждения, в первый час 210, далее 130, 50 и 30 °С/ч, это позволяет добиться контролируемого роста структурных составляющих. Режим охлаждения предлагается разбить на три последовательных этапа, также с разной скоростью охлаждения. На первом этапе охлаждения скорость понижения температуры равна 30, затем ее следует увеличить до 45, а далее снизить до 25 °С/ч;
 - б) для получения шпинелид-пироксенового литого стеклокристаллического материала с ликвационной текстурой режим термообработки условно делится на два этапа: «фиксация», в течение которого расслоённая текстура за счет быстрой скорости охлаждения не переходит в зернистую, но при этом остается в вязком состоянии.

Этап фиксации длится 1,5 ч, сначала час со скоростью 250, а потом 500 °С/ч. Последующий этап направлен на рост кристаллических прослоек и снятие термических напряжений, начало длится 4 ч со скоростью 50 °С/ч, средняя часть длится 30 мин со скоростью 400 °С/ч, и завершается этап в течение 18 ч со скоростью 25 °С/ч;

в) для диссипативного шпинелид-пироксенового литого стеклокристаллического материала после заливки расплава формы с отливками охлаждают со скоростью 120–300 °С/ч в течение 1,5 ч, после охлаждают 4 часа со скоростью 90–110 °С/час и затем 12 ч со скоростью 35–55 °С/ч, что позволяет получить материал и изделия со сферолитной структурой, обладающие повышенной износостойкостью, поглощающей способностью кинетической энергии удара и степенью кристалличности 93–96 %.

3. Представлена таблица с величиной и размерностью параметров технологических режимов этапов технологического процесса для получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава различного функционального назначения.
4. Номенклатура изделий из литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава может быть расширена за счет изделий для транспортной и индивидуальной бронезащиты, в том числе в виде контейнеров для провоза опасных и взрывчатых веществ, изделий для экранирования от воздействия электромагнитных излучений, а также изделий художественного, бытового и декоративного назначения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из рабочей гипотезы, которая заключается в том, что для достижения требуемых свойств литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава необходимо определенное соотношение пироксенов, шпинелидов и стеклофазы и определенные морфометрические параметры этих составляющих, принято, что это соотношение достигается химическим и фазовым составом основного сырьевого компонента шихтовой композиции.

В качестве структурной модели принято, что кристаллические составляющие образуют сферолиты, ядрами которых являются шпинелиды, оболочку сферолитов формируют пироксены, а стеклофаза является связкой между сферолитами.

Исследование выполнено на примере природного и техногенного сырья Урала. Рассмотрены наиболее соответствующие требованиям к сырью разновидности, а именно габбродолериты Ломовского месторождения Сарановского комплекса, отходы мокрой магнитной сепарации Качканарского ГОКа, техногенные образования ОАО «Первоуральский завод горного оборудования», доменные шлаки ОАО «Чусовской металлургический завод», в качестве добавки использовали руду хромистого железняка Саранского месторождения Горнозаводского района Пермского края. Установлены основные характеристики сырья петрографическим, термическим и рентгенофазовым видами анализа.

Плавление сырья проводилось в лабораторной тигельной установке с графитовым электродом и в полупромышленной водоохлаждаемой бестигельной установке с графитовыми электродом и подиной. Термическая обработка отливок проводилась в нагревательных камерных печах. Исследованы технологические режимы получения расплава и термической обработки отливок.

Полученные образцы литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава исследованы методами оптической и растровой электронной микроскопии, рентгенофазовым анализом. Установлены

механические свойства полученных литых стеклокристаллических материалов в условиях динамических и статических нагрузок.

Установлены граничные содержания оксида кремния ($\text{SiO}_2 = 43...48\%$ при отношении в расплаве $\text{SiO}_2/\Sigma\text{RO} = 0,78...1,03$) для формирования пироксеновой фазы и граничные содержания оксида алюминия и оксида хрома ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 13...17\%$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 1...4\%$ при отношении в расплаве $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,02...0,25$; $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,002...0,06$) для формирования шпинелидной фазы. Определены основные элементы структуры шпинелид-пироксеновых литых стеклокристаллических материалов: пироксеновый сферолит, шпинелидное ядро и стеклофаза, связывающая кристаллические элементы структуры в прочный монолит. Установлены температурные и химические параметры расплава, обеспечивающие образование пироксенов и шпинелидов в расплаве и их кристаллизацию при охлаждении в сферолитную структуру. Установлены граничные размеры и количества элементов структуры для литых материалов различного функционального назначения и, соответственно, их химические составы. Установлены зависимости свойств литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава от количества, размеров, распределения относительно друг друга кристаллических фаз (пироксены и шпинелиды) в стеклофазе.

Выявленные закономерности и новые свойства литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава позволяют использовать их в качестве материалов для изготовления контейнеров для хранения взрывчатых и опасных веществ, бронезщиты, элементов экранирования от воздействия электромагнитного излучения. Кроме того, благодаря универсальности установленных закономерностей возможно использовать их при переработке маложелезистого природного и техногенного сырья для получения электроизоляционных, художественных и бытовых изделий.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Фазовый состав литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава (каменного литья) со степенью кристалличности 94–97 % и сферолитной структурой определяется отношениями в расплаве $Al_2O_3(Cr_2O_3)/RO$ от 0,1 до 0,3 и SiO_2/R_2O_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 $Al_2O_3(Cr_2O_3)/RO$; SiO_2/R_2O_3 ; SiO_2/RO и летучестью кислорода ($\log fO_2$). Формированию шпинельной фазы соответствует: $Al_2O_3(Cr_2O_3)/RO = 0,1...0,3$ и $\log fO_2 = (-8,00...-6,76)$; формированию пироксеновой фазы соответствует: $SiO_2/R_2O_3 = 3...4,5$ и $SiO_2/RO = 0,96...1,03$ и $\log fO_2 = (-8,21...-8,00)$, состав стеклофазы по завершению структурообразования соответствует: $SiO_2/R_2O_3 > 4$, $SiO_2/\sum(RO + R_2O + R_2O_3) = 0,92$ и $\log fO_2 = (-8,54)$; расслоению расплава на две жидкие фазы соответствует: $SiO_2/\sum(RO + R_2O + R_2O_3) = 1,08...1,15$ и $\log fO_2 = (-8,52...-8,08)$. 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 ($RO \cdot Al_2O_3$; $RO \cdot Cr_2O_3$), 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 $(0,45 \dots 8,3) \cdot 10^6$ 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 $(1,7 \dots 3,5) \cdot 10^5$ шт./мм³, остаточное количество расплава из которого формируется стеклофаза составляет 4–7 %. При плавлении шихтовых композиций с добавлением диоксидного 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 – твердость 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 $((0,5...1,5) \cdot 10^6$ шт./м³), индекса сферолита, выраженного отношением толщины пироксеновой прослойки к приведенному диаметру шпинелидного ядра (1,2–10) и степенью разветвлённости 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 разветвлённости 0,20–0,60 и количеством сферолитов в единице объема $(0,5...1,5) \cdot 10^6$ 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 разветвлённости 0,12–0,20 и

количеством сферолитов в единице объема $(6...7) \cdot 10^6$ 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 $(0,9...1,1) \cdot 10^6$ 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 методике 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 объёме 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 текстуры: 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 расслоённая 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, контролю 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 55-й международный коллоквиум по огнеупорам в Аахене – огнеупоры для металлургии // Новые огнеупоры. – 2013. – № 8. – С. 62–68.
2. Al-Hasni, B.M. A molecular dynamics study of the atomic structure of $x(\text{MgO})_{100-x}(\text{SiO}_2)$ / B.M. Al-Hasni, G. A. Mountjoy // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2014. – No. 389. – P. 33–44.
3. 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.
4. Artemov, A. 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.
5. Best, M.G. Igneous and metamorphic petrology. Mind over magma / M.G. Best, D. Young – John Wiley & Sons, 2009. – 712 p.
6. Carroll, M.R. Solubilities of sulfur, noble gases, nitrogen, chlorine and fluorine in magmas. In Volatiles in Magmas / M.R. Carroll, J.D. Webster // Rev. Mineral. Mineralogical Society of America. – 1994. – No. 30 – P. 231–279.
7. 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.
8. Control of the structure of porous glass-ceramic material / E.S. Dorokhova, N.F. Zhernovaya, V.S. Bessmertnyi, F.E. Zhernovoi, E.E. Tarasova // Glass and Ceramics. – 2017. – Vol. 74, No. 3-4. – P. 95-98.
9. 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.
10. Eremin, N.N. Computer modeling of the local structure and mixing properties of a solid solution of $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$ / N.N. Eremin, R.A. Talis, A.E. Grechanovski // Glass Physics and Chemistry. – 2013. – Vol. 39, Iss. 5. – P. 555–562.

11. Gautam, S. Basalt magma generation: perspectives from experimental petrology // *Petrology*. – New York: Springer, 2013. – P. 151–161.
12. Ignatov, M.N. 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.
13. Ignatov, M.N. Synthesis of synthetic mineral-based alloys liquation phenomena of differentiation / M.N. Ignatov, A.M. Ignatova // *Materials Science and Engineering: Physical Process, Methods, and Models*. – 2016. – P. 189–198.
14. 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.
15. 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.
16. Ignatova, A.M. Liquation differentiation and interaction of liquid phases in synthetic mineral alloys melts / A.M. Ignatova, Ignatov M.N. // *Теория и практика в физико-математических и технических наук: Тр. XXIV Междунар. науч.-техн. конф.*, г. Одесса, 2012. – С. 36–40.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. 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.

21. 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.
22. Influence of polarizability on metal oxide properties studied by molecular dynamics simulations / Ph. Beck, P. Brommer, J. Roth, H.-R. Trebin // J. Phys.: Condens. Matter. – 2012. – No. 4. – P. 401–408.
23. Jacob, K. T. Spinel-corundum equilibria and activities in the system MgO–Al₂O₃–Cr₂O₃ at 1473 K / K. T. Jacob, C. K. Behera // Metallurgical and Materials Transactions. – 2000. – Vol. 31, Iss. 6. – P. 1323–1332.
24. Jianping, L. Experimental study on the solubility of Cr²⁺ in olivine, orthopyroxene and spinel solid solutions / L. Jianping, H.S. O’Neill, C. Seifert, F. Chin // Chinese Journal of Geochemistry. – 1997. – Vol. 16, Iss. 2. – P. 139–147.
25. Keshav, S. Experimentally dictated stability of carbonated oceanic crust to moderately great depths in the Earth: Results from the solidus determination in the system CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ / S. Keshav, G.H. Gudfinnsson // J. Geophys. Res. – 2010. – No.115. – P. 1–20.
26. Keshav, S. Silicate liquid-carbonatite liquid transition along the melting curve of model, vapor-saturated peridotite in the system CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–CO₂ from 1.1 to 2 GPa / S. Keshav, G.H. Gudfinnsson // J. Geophys. Res.: Solid Earth. – 2013. – No.118. – P. 3341–3353.
27. Kosenko, N.F. Binding materials activity regulating by mechanical chemical methods / N.F. Kosenko, Filatova N.V. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2018. – Т. 61, № 1. – С. 66–71.
28. Lampropoulou, P.G. New periclase-magnesium aluminate spinel refractories from sintered high-purity dead burned magnesite and new various presynthesized spinel-based compositions. II. Compositional variation between coexisting spinel, periclase, and Ca-silicate and Ca-aluminate phases in magnesia spinel refractories and in their spinel-based precursors / P.G. Lampropoulou, C.G. Katagas, I.

- Iliopoulos // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2013. – Vol. 53, Iss. 6. – P. 364–378.
29. Lee, S. Formation of plagioclase-bearing peridotite and plagioclase-bearing wehrlite and gabbro suite through reactive crystallization: an experimental study / S. Lee, L. Yan // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 2014. – Vol. 3(167). – P. 950–985.
30. Lijing, Y. A parameterized model for REE distribution between low-Ca pyroxene and basaltic melts with applications to REE partitioning in low-Ca pyroxene along a mantle adiabat and during pyroxenite-derived melt and peridotite interaction / Y. Lijing, S. Chenguang, L. Yan // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 2012. – Vol. 164. – No. 2. – P. 261–280.
31. Meier, A. Industrial minerals: from a consumer's perspective. 17th Industrial Copngress. – Spain: Barselona, 2004. – P. 1–8.
32. Moore, J. G. An estimate of the juvenile sulfur content of basalt / J. G. Moore, B. P. Fabbi // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 1971. – Vol. 33, Iss. 2. – P. 118–127.
33. Naumov, S.V. 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.
34. Ni, H. In situ observation of crystal growth in a basalt melt and the development of crystal size distribution in igneous rocks / H. Ni, H. Keppler, N. Walte // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 2014. – Vol. 167, No. 5. – P. 1234–1239.
35. Richet, P. High-temperature heat capacity and premelting of minerals in the system MgO–CaO–Al₂O₃–SiO₂ / P. Richet, G. Fiquet // *Journal of Geophysical Research* – 1991. – No. 96. – P. 445–456.
36. Routschka, G. Handbook of refractory materials. Design, properties, testing / G. Routschka, H. Wuthnow – Germany: Vulkan-Verlag GMBH, 2012. – 320 p.

37. Ryabova, A.V. Protection of steel pipelines with glass-enamel coatings based on silica-containing raw materials of the far east of Russia / A.V. Ryabova, E.A. Yatsenko, L.V. Klimova, B.M. Goltsman, A.Yu. Fanda // *International Journal of Mechanical Engineering and Technology*. – 2018. – Vol. 9, Iss.10. – P. 769–774.
38. Sakamaki, T. Contrasting sound velocity and intermediate-range structural order between polymerized and depolymerized silicate glasses under pressure / T. Sakamaki // *Earth Planet Sci Lett*. – 2014. –No. 391. – P. 288–295.
39. Shrink-free face material based on cullet and colemanite / E.S. Dorokhova, F.E. Zhernovoi, I.A. Izotova, V.S. Bessmertnyi, N.F. Zhernovaya, E.E. Tarasova // *Glass and Ceramics*. – 2016. – Vol. 73, No. 3-4. – P. 103–106.
40. Spickenbom, K. Carbon dioxide and argon diffusion in silicate melts: Insights into the CO₂ speciation in magmas / K. Spickenbom, M. Sierralta, M. Nowak // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2010. – No. 74. – P. 6541–6564.
41. Timothy, G. G. Thermodynamic analysis of resources used in manufacturing processes / G. G. Timothy, S. B. Matthew, B. D. Jeffrey, J. J. Alissa, T. Alexandre, P. S. Dusan // *Environ. Sci. Technol*. – 2009. – Vol. 43, No. 5. – P. 1584–1590.
42. Wang, C. Effect of melt composition on basalt and peridotite interaction: laboratory dissolution experiments with applications to mineral compositional variations in mantle xenoliths from the North China Craton / C. Wang, Y. Liang, W. Xu, N. Dygert // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 2013. – Vol.166, Iss. 5. – P. 1469–1488.
43. Wang, S. In situ high-temperature powder X-ray diffraction study on the spinel solid solutions (Mg_{1-x}Mn_x)Cr₂O₄ / S. Wang, X. Liu, Y. Fei // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2012. – Vol. 39, Iss. 3. – P. 189–198.
44. Whitely, P.G. Challenge to the refractory industry / P.G. Whitely // *Stahl und eisen*. – 1997. – Special Iss. – P. 16–21.
45. Yatsenko, E. A. Optimal fractional composition of batch for synthesis of foam-glass materials based on diatomite from the chernoyarskoe deposit / E.A. Yatsenko, V.A.

- Smolii, B.M. Gol'tsman, A.V. Ryabova, L.V. Klimova, N.S. Gol'tsman // *Glass and Ceramics*. – <https://link.springer.com/article/10.1007/s10717-019-00092-8>.
46. Yatsenko, E.A. Design of compositions of low-melting phosphate glass-enamel coatings based on composites in the $R_2O-TiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-P_2O_5$ system for aluminum / E.A. Yatsenko // *Glass Physics and Chemistry*. – 2011. – Vol. 37, No. 1. – P. 34–40.
47. Yatsenko, E.A. Resource-conserving technology of heat-insulation-decorative glass-composite material based on ash-slag wastes / E.A. Yatsenko, A.P. Zubekhin, V.A. Smolii, I.S. Grushko, A.S. Kosarev, B.M. Gol'tsman // *Glass and Ceramics*. – 2015. – Vol. 72, No. 5–6. – P. 216–219.
48. Zaitseva, N.V. 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.
49. Žnidaršič-Pongrac, V. The crystallization of diabase glass / V. Žnidaršič-Pongrac, D. Kolar // *Journal of Materials Science*. – 1991. – Vol. 26, Iss. 9. – P. 2490–2494.
50. Абдрахимов, В.З. Кристаллизация муллита при синтезе керамических материалов из отходов производств / В.З. Абдрахимов, А.В. Колпаков, Д.Ю. Денисов // *Концепт науч.-метод. электрон. журнал*. – 2013. – № 3. – С. 2716–2720.
51. Абетковская, С.О. Оценка свойств вязкоупругих материалов наноиндентированием / С.О. Абетковская, С.А. Чижик, В.А. Рудницкий, А.П. Крень // *Трение и износ*. – 2010. – Т. 31, № 3. – С. 249–253.
52. Абразивная износостойкость литых сталей и чугунов / В.М. Колокольцев, В.В. Бахметьев, К.Н. Вдовин, В.А. Куц. – М.: Наука, 1997. – 148 с.
53. Алексеев, А.В. Особенности состава сосуществующих пар минералов (силикат-хромшпинелид) в хромитовых рудах халиловского массива / А.В. Алексеев, М.В. Чернецкая // *Тр. Ин-та геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого*. – 2011, № 158. – С. 144–147.

54. Алексенцева, С.Е. Ударно-волновые процессы взаимодействия высокоскоростных элементов с конденсированными средами: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Светлана Евгеньевна Алексенцева; Самар. гос. техн. ун-т. – Самара, 2015. – 42 с.
55. Анализ фрагментации пластин из синтетических минеральных сплавов при высокоскоростном ударе шаром методом визуализации / А.М. Игнатова, М.А. Нихамкин, В.Л. Воронов, М.Н. Игнатов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2015. – № 3. – С. 63–73.
56. Анастасиади, Г.П. Работоспособность броневых материалов / Г.П. Анастасиади, М.В. Сильников; НПО «Специальные материалы». – СПб, 2004. – 624 с
57. Андреев, К. Расчет формирования трещин в огнеупорах / К. Андреев, Х. Хармут // Физическая мезомеханика. – 2001. – Т. 4, № 4. – С. 109–115.
58. Анциферова, А.Н. Определение степени кристалличности кварцитов методом инфракрасной спектроскопии / А.Н. Анциферова // Минералы: строение, свойства, методы исследования. – 2010. – № 2. – С. 80–81.
59. Арискин, А.А. Моделирование микроэлементного состава сульфидной жидкости в кристаллизующейся базальтовой магме: развитие концепции г-фактора / А.А. Арискин, К.А. Бычков, Г.С. Николаев // Геохимия. – 2017. – № 5. – С. 453–462.
60. Арьяева, Н.С. Ликвидусный термобарометр для моделирования равновесия хромшпинелиды-расплав: метод вывода и верификация / Н.С. Арьяева, Е.В. Коптев-Дворников, Д.А. Бычков // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 2016. – № 4. – С. 30–39.
61. Бабиевская, И.З. Равновесный состав продуктов плавления основных минералов, входящих в состав базальта // И.З. Бабиевская, С.В. Фомичев, В.А. Кренев // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45, № 1. – С. 58–64.

62. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян – 4-е изд., перераб. и доп. - М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
63. Байдак, В.И. Концептуальные основы создания средств индивидуальной защиты. Ч. 1. Бронежилеты / В.И. Байдак, О.Ф. Блинов, В.А. Знахурко [и др.] – М., 2003. –340 с.
64. Белавина, О.А. Оценка точности результатов контроля степени измельчения лабораторных проб минерального сырья способом просеивани / О.А. Белавина, В.А. Швецов, М.П. Гузь // Наука, образование, инновации: пути развития: материалы седьмой Всероссийской науч.-практ. конф-и./ Отв. за вып. О.А. Белов. – Петропавловск-Камчатский, 2016. – С. 107–108.
65. Белов, Н.В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами/ Н.В. Белов. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 456 с.
66. Белянкин, Д.С. Физико-химические системы силикатной технологии / Д.С. Белянкин, В.В. Лапин, Н.А. Торопов. – М.: Промстройиздат, 1954. – 342 с.
67. Бобкова, Н.М. Влияние Fe_2O_3 и Cr_2O_3 на процессы пироксенообразования в силикатных стеклах / Н.М. Бобкова, С.Е. Баранцева // Журнал прикладной спектроскопии. – 2002. – Т. 69, № 5. – С. 585–588.
68. Богатырева, Ж.Д. Изучение процесса кристаллизации стекол из базальтовых расплавов с некоторыми добавками / Ж.Д. Богатырева, А.В. Косинская, Б.Х. Хан // Проблемы каменного литья: сб. – Киев: Наук. Думка, 1975. – С. 35–42.
69. Борисов, А.А. Влияние структурообразующих катионов на фракционирование изотопов кислорода между силикатными расплавами: экспериментальное исследование при 1400–1570°C / А.А. Борисов, Е.О. Дубинина //Петрология. – 2014. – Т. 22, № 4. – С. 380–391.
70. Боровко, В.Н. Искусственные базальты - новые антифрикционные и конструкционные материалы/ В.Н. Боровко // Вопросы материаловедения. – 2012. – № 4 (72). – С. 376–380.
71. Брок, Д. Основы механики разрушения / Д. Брок – М.:Высш. шк., 1980. – 368 с.

72. Вакарь, Ю.В. Проблемы поисков антропогенных месторождений / Ю.В. Вакарь // Минералогия техногенеза. – 2010. – Т. 11. – С. 243–249.
73. Валуева, М.И. Современные материалы и технологии для получения бронезащитных изделий / М.И. Валуева // Вопросы материаловедения. – 2017. – № 2 (90). – С. 197–207.
74. Васильева, Н.Ф. Разработка технологии каменного литья повышенной термостойкости на основе пироксенового порфирита и доменного шлака: дис. ... канд. техн. наук. / Наталья Феликсовна Васильева. – М., 1984. – 247 с.
75. Вахитов, А.А. Технология и свойства теплоизоляционных материалов на основе металлургических и химических шлаков Казахстана: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Абдурахим Абдухалилович Вахитов. Алма-Ата. –1991. – 24 с.
76. 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.
77. Возможности и перспективы использования отходов горно-промышленного комплекса для получения стекла и стеклокристаллических материалов / О.В. Суворова, Д.В. Макаров, Р.Г. Мелконян, И.В. Макарова // Экология промышленного производства. – 2011. – № 1. – С. 54–60.
78. Габбродолериты усьвинского комплекса (Средний Урал, Пермский Край) и оценка их пригодности для производства базальто-вого волокна / Т.В. Манькова, С.Б. Суслов, Г.А. Исаева, К.П. Казымов // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 5. – С. 542–551.
79. Гинзберг, А.С. Влияние изменения химического состава различных окислов на свойства плавящихся горных пород / А.С. Гинзберг, Я.Я. Лисютин // Тр. Петрографического института АН СССР. – 1938. – № 12. – С. 287–289.
80. Гнедаш, Е.Е. Состояние и перспективы развития технологий жаростойких композиционных материалов / Е.Е. Гнедаш, А.К. Акчурин, И.В. Стефаненко //

- Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2018. – № 9 (219). – С. 56–61.
81. Головин, Ю. Наноиндентирование – универсальный подход к характеристике механических свойств материалов в наномасштабе / Ю. Головин, А. Самодуров, В. Шиндяпин // Наноиндустрия. – 2009. – № 3. – С. 26–29.
 82. Головин, Ю.И. Нано- и микротвердость твердых тел – современные проблемы / Ю.И. Головин, А.И. Тюрин // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2000. – Т. 5, № 2–3. – С. 249–251.
 83. Горячева, И.Г. Контактные задачи в трибологии / И.Г. Горячева, М.Н. Добычин. – М.: Машиностроение, 1988. – 256 с.
 84. Грейг, Дж. В. Явления несмешиваемости в силикатных расплавах / Дж. В. Грейг // Классические работы по физикохимии силикатов. – Л., 1937. – С. 125–185.
 85. Де-Геннин, В. Описание уральских и сибирских заводов 1735 / В. Де-Геннин. – М.: История заводов, – 1937. – 145 с.
 86. Демидова, Ж.Н. Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам / Ж.Н. Демидова // Новые огнеупоры. – 2008. – № 1. – С. 68–69.
 87. Джигирис, Д.Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий / Д.Д. Джигирис, М.Ф. Махова. – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 416 с.
 88. Диабазы Дагестана – источник сырья для производства базальтового волокна / А.И. Шиляев, Е.В. Беляев, У.К. Калабеков, Е.А. Меньшикова // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2018. – № 11–12 (238–239). – С. 37–41.
 89. Диаграммы состояния силикатных систем. Тройные системы: справочник // Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, Н.Н. Курцева [и др.]. – Л.: Наука, 1972. – Вып. 3. – 447 с.
 90. Диопсидовые породы – сырье многоцелевого назначения / В.И. Верещагин, Л.З. Резницкий, Е.П. Васильев, Ю.И. Алексеев // Стекло и керамика. – 1989. – №1. – С. 18–19.

91. Долговечность лицевого керамического кирпича и камня в наружных стенах зданий / А.А. Ананьев, В.В. Козлов, Г.Я. Дуденкова, А.И. Ананьев // Строительные материалы. – 2007. – № 2. – С. 56–59.
92. Дорофеев, В.А. Каменное литье для промышленности / В.А. Дорофеев, И.Е. Липовский // Metallurg. – 1960. – № 3. – С. 14–20.
93. Дорофеев, В.А. Получение каменного литья из амфиболитов / В.А. Дорофеев, И.Е. Липовский. – Киев: Машиностроение, 1963. – 40 с.
94. Дубинина, Е.О. Влияние структуры и состава силикатных расплавов на изотопное фракционирование кислорода / Е.О. Дубинина, А.А. Борисов // Петрология. – 2018. – Т. 26, № 4. – С. 426–441.
95. Дунаева, Е.С. Термодинамическое моделирование окислительно-восстановительных равновесий в натрий-силикатных стеклах с малым содержанием железа / Е.С. Дунаева, И.А. Успенская // Журнал неорганической химии. – 2012. – Т. 57, № 10. – С. 1440 - 1444.
96. Дюльдина, Э.В. Физикохимия доменных шлаков / Э.В. Дюльдина, Ю.В. Кочержинская // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2003. – № 4. – С. 96–104.
97. Евсюнин, В.Г. Кристаллические структуры новых и малоизученных силикатов со слюдо-, пиромалито- и армстронгитоподобными мотивами: автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук / Владимир Гаврилович Евсюнин. – Санкт-Петербург. гос. ун-т. – СПб, 1998. – 43 с.
98. Есин, О.А. Структура стекол и свойства расплавленных силикатов / О.А. Есин, П.В. Гельд // Стекло и керамика. – 1954. – № 3. – С. 122–131.
99. Жунина, Л.А. Пироксеновые ситаллы / Л.А. Жунина, М.И. Кузьменков, В.Н. Яглов. – Минск, 1974. – 345 с.
100. Заварицкий, А.Н. Изверженные горные породы / А.Н. Заварицкий. – М.: Изд-во АН СССР, 1956. – 247 с.

101. Ибламинов, Р.Г. Минерагеническая зональность общераспространенных полезных ископаемых Пермского Края / Р.Г. Ибламинов, А.К. Алванян // Геология и полезные ископаемые Западного Урала. – 2010. – № 10. – С. 96–98.
102. Ибламинов, Р.Г. Новая классическая монография о геологии Западного Урала / Р.Г. Ибламинов // Вестник Пермского университета. Геология. – 2011. – № 3. – С. 102–105.
103. Иванов, О.К. Порядок кристаллизации минералов в равновесных и неравновесных ортомагматических горных породах / О.К. Иванов // Уральский геологический журнал. – 2008. – № 2 (62). – С. 17–35.
104. Иванов, О.К. Равновесные формы кристаллов кубической сингонии / О.К. Иванов // Уральский геологический журнал. – 2013. – № 4 (94). – С. 43–60.
105. 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.
106. Игнатова, А.М. Алгоритм исследования техногенного сырья для производства волокна и литых заготовок петругическим рециклингом / А.М. Игнатова // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – № 4. – С. 160–165.
107. 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.
108. Игнатова, А.М. Бесконтактная оценка пористости пеноникеля методом рентгеновской томографии 3D / А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов // Изв. ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2015. – № 3. – с. 36–43.
109. Игнатова, А.М. Бинодальный ликвационный распад расплавов синтетических минеральных сплавов на ранних стадиях структурообразования / А.М. Игнатова, А.М. Ханов, В.П. Чернов // Машиностроение – традиции и инновации: сб. тр. Всерос. молодеж. конф. –Юрга: Изд-во Юргинского технологического института, 2011. – С. 216–217.

110. Игнатова, А.М. Взаимодействие фаз в расслоенных расплавах синтетических минеральных сплавов в процессе кристаллизации / А.М. Игнатова // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2014. – Т. 16, № 2. – С. 81–93.
111. Игнатова, А.М. Взаимосвязь структуры и цветности камнелитых материалов, полученных на основе минерального нерудного и техногенного сырья / А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 6–2. – С. 435–440.
112. 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.
113. Игнатова, А.М. Выбор металлического сплава нагревателя микropечи для получения экспериментальных силикатных расплавов / А.М. Игнатова // Наука и технологии: тр. XXIX Российской школы, посвященной 85-летию со дня рождения акад. В.П. Макеева. – Миасс, 2009. – С. 126.
114. Игнатова, А.М. Геохимическое исследование техногенных образований доменного и феррованадиевого производств Чусовского металлургического завода с целью электродугового петруггического рециклинга / А.М. Игнатова, С.А. Пушкин, В.А. Наумов // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – № 5. – С. 173–179.
115. Игнатова, А.М. Геохимическое исследование техногенных образований доменного и феррованадиевого производств Чусовского металлургического завода с целью электродугового петруггического рециклинга / А.М. Игнатова, С.А. Пушкин, В.А. Наумов // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – №5. – С. 173–179.
116. Игнатова, А.М. Графо-математическая интерпретация роли стеклообразной структурной составляющей каменного литья в достижении его оптимальной

- износостойкости / А.М. Игнатова, В.И. Верещагин // Неорганическая химия – фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композиционных материалов материалы: сб. тр. науч. конф. – СПб, 2016. – С. 82–85.
117. 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.
118. Игнатова, А.М. Закономерности формирования и разделения металлической и силикатной фаз расплава при условиях восстановительного плавления техногенного металлургического и нерудного сырья / А.М. Игнатова // Научно-технический вестник Поволжья. – 2012. – № 5. – С. 188–193.
119. Игнатова, А.М. Идентификация структурных составляющих синтетических минеральных сплавов методом наноиндентирования и наносклерометрии / А.М. Игнатова, М.В. Юдин, М.Н. Игнатов // Будущее машиностроения России: сб. тр. VI Всерос. конф. молодых ученых и специалистов. – Москва, 2013. – С. 306–308.
120. Игнатова, А.М. Изготовление художественных и архитектурно декоративных изделий каменного литья / А.М. Игнатова, М.М. Черных, М.Н. Игнатов // Стекло и керамика. – 2011. – № 6. – С. 31–35.
121. Игнатова, А.М. Изучение структурных изменений симиналов при деформации и разрушение методом акустической эмиссии / А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов, А.О. Артемов // Базальтовые технологии. – 2012. – Т. 1, № 1. – С. 54–61.
122. Игнатова, А.М. Информативность методов и алгоритм оценки и выбора петругического сырья / А.М. Игнатова, А.О. Артемов, С.В. Наумов // Научно-технический вестник Поволжья. – 2012. – № 4. – С. 111–116.
123. Игнатова, А.М. Использование ликвационных явлений для достижения декоративной текстуры синтетических минеральных сплавов / А.М. Игнатова,

- М.Н. Игнатов, А.М. Ханов // Дизайн. Теория и практика. – 2011. – № 8. – С. 15–24.
124. Игнатова, А.М. Исследование влияния коэффициентов теплового расширения на сцепляемость синтетического минерального сплава с металлической арматурой / А.М. Игнатова // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 10, ч. 5. – С. 982–985.
125. 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.
126. Игнатова, А.М. Исследование возможности использования техногенного сырья в производстве волокна и литых заготовок петругическим рециклингом / А.М. Игнатова, О.Ю. Шешуков, В.Ф. Балакирев // Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: сб. тр. науч.-практ. конф. с междунар. участием и элементами школы для молодых ученых. – Екатеринбург, 2013. – С. 304–311.
127. Игнатова, А.М. Исследование доли летучих компонентов при термическом разложении сварочных материалов на основе синтетических минеральных сплавов / А.М. Игнатова, С.В. Наумов // Исследование материалов с использованием метод термического анализа, калориметрии и сорбции газа: сб. тр. конф. ООО «Гипроникель». – СПб, 2012. – С. 14–22.
128. 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.
129. 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.
130. Игнатова, А.М. Исследование последовательности структурного искажения синтетических минеральных сплавов при деформации и разрешении методом регистрации акустической эмиссии / А.М. Игнатова // Научно-технический вестник Поволжья. – 2012. – № 5. – С. 25–31.
131. Игнатова, А.М. Исследование прохождения и отражения СВЧ-излучения в камнелитых материалах / А.М. Игнатова // Радиолокация, навигация, связь: сб. XXII междунар. науч.-техн. конф. – Воронеж, 2016. – С. 1003–1007.
132. Игнатова, А.М. Исследование структуры и свойств камнелитых материалов методом наноиндентирования / А.М. Игнатова, А.М. Ханов, А.П. Скачков // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение. Материаловедение. – 2010. – Т. 12, №1. – С. 139–150.
133. Игнатова, А.М. Квалиметрическая оценка долговечности облицовочных изделий из синтетических минеральных сплавов / А.М. Игнатова, А.М. Ханов, М.М. Черных // Вестник Пермского государственного технического университета. Машиностроение. Материаловедение. – 2010. – Т. 12, № 4. – С. 94–103.
134. Игнатова, А.М. Классификация основных элементов технологической системы гидроабразивного резания для обеспечения точности и качества поверхности реза / А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов, Р.Н. Шартинов // Машиностроение: сетевой электронный научный журнал. – 2015. – Т. 3, № 1. – С. 17–20.
135. Игнатова, А.М. Кристаллизационно-ликвационная модель-схема формирования стеклокристаллических материалов каменного литья / А.М. Игнатова, А.М. Ханов, В.П. Чернов // Проблемы и перспективы развития авиации, наземного транспорта и энергетики: сб. тр. междунар. науч.-техн. конф. – Казань, 2009. – С. 479–482.

136. Игнатова, А.М. Ликвационная дифференциация в силикатных системах каменного литья / А.М. Игнатова, А.М. Ханов // Наука и технологии: сб. тр. XXIX Российской школы, посвященной 85-летию со дня рождения академика В. П. Макеева. – Миасс, 2009. – С. 125.
137. Игнатова, А.М. Ликвация в каменном литье / А.М. Игнатова, В.П. Чернов, С.С. Потапов // Геология, поиски и комплексная оценка твердых полезных ископаемых: тез. докл. Посвящено 130-летию со дня рождения А.А. Аршинова. – Москва, 2009. – С. 57–58.
138. Игнатова, А.М. Методика и оборудование определения предела механической прочности на сжатие литых образцов синтетических минеральных сплавов / А.М. Игнатова, А.Ф. Мерзляков, А.М. Ханов // Вестник Пермского государственного технического университета. Машиностроение. Материаловедение. – 2010. – Т. 12, № 3. – С. 126–134.
139. 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.
140. 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.
141. Игнатова, А.М. Минералого-петрографическая характеристика вторичных техногенных металлургических ресурсов Урала и Предуралья для их переработки петругией / А.М. Игнатова, В.П. Чернов // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11-3. – С. 670–674.
142. Игнатова, А.М. Модель структуры материала каменного литья с повышенной износостойкостью / А.М. Игнатова, В.И. Верещагин // Материаловедение. – 2017. – № 5. – С. 13–17.

143. Игнатова, А.М. О полируемости поверхности изделий каменного литья / А.М. Игнатова // Строительная наука – 2010: сб. мат-ов междунар. науч.-техн. конф. Влад. гос. ун-т. – Владимир, 2010. – С. 137-139.
144. 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.
145. 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.
146. 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.
147. Игнатова, А.М. Окислительно-восстановительные реакции при синтезе силикатных шихт в электродуговых печах / А.М. Игнатова // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11-3. – С. 604–608.
148. 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.
149. 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.
150. Игнатова, А.М. Оценка пригодности минерально-сырьевых ресурсов Пермского края для производства сварочных материалов / А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов // Недропользование XXI века. – 2010. – № 2. – С. 40–42.

151. Игнатова, А.М. Оценка степени пригодности каменного литья для изготовления декоративных и архитектурно-художественных изделий / А.М. Игнатова, М.М. Черных // Материалы XII всерос. науч.-практ. конф. по специальности «Технология художественной обработки материалов»/Рост. гос. строит. ун-т. – Ростов-н/Д, 2011. – С. 32–49.
152. Игнатова, А.М. Полимеризация синтетических минеральных сплавов / А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов // Научно-технические материалы –2012: сб. м-ов XIV междунар. науч.-техн. конф. – Казань, 2012. – С. 58–59.
153. 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.
154. Игнатова, А.М. Потенциал минерально-сырьевой базы Урала для создания сварочных материалов / А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов, С.В. Наумов. – Пермь: Гармония, 2014. – 148 с.
155. 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.
156. 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.
157. Игнатова, А.М. Природа ликвационных явлений в синтетических расплавах каменного литья / А.М. Игнатова // Успехи современного естествознания. – 2010. – № 8. – С. 22–23.
158. Игнатова, А.М. Природное и техногенное петруггическое сырье Урала / А.М. Игнатова, В.И. Верещагин. – Пермь: Гармония, 2016. – 93 с.

159. Игнатова, А.М. Прогнозирование вязкости силикатных неметаллических расплавов для получения камнелитых материалов методами базальтовых технологий / А.М. Игнатова, В.И. Верещагин // Неорганическая химия - фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композиционных материалов: сб. тр. науч. конф. – СПб, 2016. – С. 85–89.
160. 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.
161. Игнатова, А.М. Разработка комплексной классификации петругического сырья применительно к камнелитейному производству / А.М. Игнатова, В.П. Чернов, А.М. Ханов // Перспективные технологии и материалы: сб. тр. междунар. конф. Витебского государственного технологического университета. – Витебск, 2008. – С. 204–215.
162. Игнатова, А.М. Разработка технологии получения камнелитых изделий с заданной степенью шероховатости поверхности по эталонам // А.М. Игнатова // Вестник Пермского государственного технического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2010. – Т. 12, № 1. – С. 50–62.
163. 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.
164. 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.
165. Игнатова, А.М. Систематизация и классификация техногенных образований уральского горно-металлургического комплекса с позиций их петругического рециклинга / А.М. Игнатова, О.Ю. Шешуков, В.Ф. Балакирев // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – №3. – С. 153–166.

166. Игнатова, А.М. Современные методы определения фракционного состава сварочных порошковых материалов / А.М. Игнатова // Научно-технический вестник Поволжья. – 2012. – № 3. – С. 129–132.
167. 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.
168. Игнатова, А.М. Структурное разнообразие синтетических минеральных сплавов силикатного типа от их состава и способа получения / А.М. Игнатова // Базальтовые технологии. – 2013. – Т. 1, № 1. – С. 57–61.
169. Игнатова, А.М. Ударный метаморфизм петругических материалов на примере синтетических минеральных сплавов / А.М. Игнатова // Стекло и керамика. – 2013. – № 1. – С. 40–45.
170. 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.
171. 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.
172. Игнатова, А.М. Характеристика металлической и силикатной составляющей отвальных доменных шлаков как сырья месторождения техногенного происхождения / А.М. Игнатова // Минералогия техногенеза. – 2014. – № 15. – С. 211–218.
173. Игнатова, А.М. Эволюционное развитие и конструктивно-технологическая характеристика современной промышленной электродуговой печи для плавки петругического сырья / А.М. Игнатова, В.Л. Попов, Б.Ю. Антонов // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – № 1. – С. 240–244.

174. Изучение анизотропности симиналов фторфлогопитового типа методами матричного и динамического наноиндентирования / А.М. Игнатова, М.В. Юдин, М.М. Николаев, М.Н. Игнатов // Вестник Пермского университета. Геология. – 2012. – № 4 (17). – С. 22–29.
175. 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.
176. Ильина, В.П. Стеклокристаллические материалы на основе минерального и техногенного сырья Карелии / В.П. Ильина // Стекло и керамика. – 2007. – № 9. – С. 20–23.
177. Информационный буклет завода EUTIT. – 2010. – 50 с.
178. 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.
179. Использование методов термодинамического анализа для оптимизации состава высокоогнеупорных цементов в системе Al_2O_3 – MgO / П.Д. Саркисов, С.П. Сивков, Т.В. Кузнецова, В.П. Мешалкин // Теоретические основы химической технологии. – 2013. – Т. 47, № 1. – С. 13–18.
180. 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.
181. Исследование диссипативных свойств синтетических минеральных сплавов для создания на их основе броневой защиты / А.М. Игнатова, А.О. Артемов, В.В. Чудинов, М.Н. Игнатов, М.А. Соковиков // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки. – 2012. – № 3 (35). – С. 105–112.

182. Исследование диссипативных свойств синтетических минеральных сплавов для создания на их основе броневой защиты / А.М. Игнатова, А.О. Артемов, В.В. Чудинов, М.Н. Игнатов, М.А. Соковиков // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки. – 2012. – № 3 (35). – С. 105–112.
183. 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.
184. Исследование пористости горных пород методом сканирующей зондовой микроскопии / К.Ш. Ямалетдинова, С.С. Гоц, Р.М. Хакимов, А.А. Ямалетдинова, А.Р. Хафизов // Нефтегазовые технологии и новые материалы. Проблемы и решения: сб. науч. тр. – Уфа, 2015. – С. 102–105.
185. Исследование пород Пермского Края для оценки их пригодности как сырья для производства базальтового волокна / Е.А. Меньшикова, К.П. Казымов, Г.А. Исаева, Т.В. Манькова, К.А. Мещеряков // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6. – С. 620–632.
186. Карташев, М.Ф. Газы и сера в расплавах сварочных флюсов из петругического сырья Урала / М.Ф. Карташев, С.В. Наумов // Сварка. Реновация. Триботехника: тез. доклад. VIII Урал. науч.-практ. конф. – Екатеринбург, 2017. – С. 49–54.
187. Катунин, В.В. Основные показатели работы черной металлургии России в 2017 г. / В.В. Катунин, Т.М. Петракова, И.М. Иванова // Черная металлургия. – 2018. – № 4 (1420). – С. 6–29.
188. Кингери, У.Д. Введение в керамику / У.Д. Кингери. – М.: Стройиздат, 1967. – 500 с.
189. Китайгородский, И.И. О некоторых закономерностей начальных стадий образования стеклокристаллических структур / И.И. Китайгородский, Э.М.

- Рабинович, В.И. Шелюбский // Стекло и керамика. – 1963. – № 12. – с. 78–82.
190. Климов, Г.К. Непараметрический способ корреляции вещества магматических и техногенных объектов по выборкам анализов/ Г.К. Климов // Техногенные процессы в гидrolитосфере (идентификация, диагностика, прогноз, управление, оптимизация и автоматизация): сб. докл. науч. конф. – Кисловодск, 2013. – С. 77–10.
191. Ковалев, Ю.Г. Литье из горнблендита / Ю.Г. Ковалев, В.А. Чечулин // Новое в литейном производстве: сб. науч. тр. – Киев: Техника, 1964. – С. 19–22.
192. Композиты на основе алюмосиликатной стеклокерамики: синтез и свойства / П.Д. Саркисов, А. Палеари (A. Paleari), А.С. Чайникова, Л.А. Орлова, Н.В. Попович, В.В. Филиппов // Доклады Академии наук. – 2012. – Т. 446, № 5. – С. 544–559.
193. Конструктивно-технологическая характеристика опытно-промышленной малогабаритной дуговой печи для плавки петруггического сырья / А.М. Игнатова, В.Л. Попов, Б.Ю. Антонов, М.Н. Игнатов // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – № 1. – С. 185–189.
194. Конструктивно-технологическая характеристика реконструированной промышленной кристаллизационно-отжигательной печи для термической обработки литых петруггических изделий/В.Л. Попов, Б.Ю. Антонов, А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – № 2. – С. 185–188.
195. Конструкционные материалы: состав, свойства, применение: уч. Пособие / И.К. Гаркушин, О.В. Лаврентьева, М.А. Истомова, О.Ю. Калмыкова – Самара, 2015. – 156 с.
196. Коржинский, Д. Силикаты. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов/ Д. Коржинский. – М. – 1973. – 426 с.
197. Кориневский, В.Г. Первая находка паргасита в базальтоидах Урала/ В.Г. Кориневский // Уральский минералогический сборник. – 2001. – № 11. – С. 115–123.

198. Косенко Н.Ф. Синтез и физико-химическое исследование муллитобразующей суспензии / Н.Ф. Косенко, Ю.В. Пимков, Н.В. Филатова // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58, № 12. – С. 32–34.
199. Котлова, А.Г. К вопросу о получении мономинерального каменного литья / А.Г. Котлова, В.В. Лапин, А.И. Цветков // Проблемы каменного литья: сб. науч. тр. – Киев: Ин-т техн. инф., 1968. – С. 205–211.
200. 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.
201. Кристаллохимические аспекты кристаллизационной дифференциации магмы / Р.Г. Аскеров, А.Ф. Ширинова, М.И. Чирагов, М.Х. Шарифов // Актуальные проблемы современной науки. – 2014. – № 6(79). – С. 216–219.
202. Кристаллохимические факторы минералообразования: отчет о НИР/ Расцветаева Р.К. – Москва: РФФИ, 1994. – 150 с.
203. Куликов, В.Д. Изучение износостойкости каменного литья в газообразной среде / В.Д. Куликов // Сб. Усовершенствования процессов литья фасонных отливок. – Киев, 1976. – С. 151–153.
204. Курбанов, М.М. Южно-Дагестанский горно-промышленный район: рудоносность и перспективы освоения / М.М. Курбанов, Е.В. Беляев // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2018. – № 6. – С. 17–25.
205. Куряева, Р.Г. Состояние магния в силикатных стеклах и расплавах / Р.Г. Куряева // Физика и химия стекла. – 2009. – Т. 35, № 4. – С. 489–496.
206. Ладанов, В.И. Оценочные критерии броневой защищенности отечественных бронетранспортеров / В.И. Ладанов // Актуальные вопросы совершенствования военной и специальной техники: сб. науч. мат-ов./под об. ред. А.А. Бердникова. – Пермь, 2017. – С. 61–69.

207. Лапин, В.В. Термический анализ минералов / В.В. Лапин – М.: Наука, 1978. – 142 с.
208. Лащук, В.В. Долговечность облицовочного камня Кольского полуострова/ В.В. Лащук. – Апатиты: Апатиты, 1996. – 138 с.
209. Лебедев, М.С. Размолоспособность различных классов горных пород и характеристики дисперсности минеральных наполнителей на их основе / М.С. Лебедев // Современные научные исследования и разработки. – 2017. – № 8 (16). – С. 311–317.
210. Лебедева Г.А. Петрургическое сырье Карелии / Г.А. Лебедева, Г.П. Озерова, В.Н. Горлов// Минеральное сырье Карелии. – Петрозаводск, 1977. – 324 с.
211. Левинсон-Лессинг, Ф.Ю. Базальтовое литье / Ф.Ю. Левинсон-Лессинг // Минеральное сырье. – 1927. – № 4. – С. 5–11.
212. Левченко Е.Н. Техногенное минеральное сырьё: особенности вещественного состава и технологических свойств, геолого-технологическое картирование/ Е.Н. Левченко, Л.И. Веремеева, О.Е. Горлова // Руды и металлы. – 2018. – № 1. – С. 64–75.
213. Липовский, И.Е. Основы петрургии / И.Е. Липовский, В.А. Дорофеев. – М.: «Металлурги», 1972. – 319 с.
214. Липовский, И.Е. Свойства изделий из каменного литья / И.Е. Липовский // Литейное производство. – 1961. – № 12. – С. 52–61.
215. Лисеенко, Н.В. Синтез и свойства керамических пигментов на основе системы $\text{CaO-RO(R}_2\text{O}_3\text{)-SiO}_2$ с использованием природного и техногенного минерального сырья: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Лисеенко Наталья Владимировна. – Томск, 2011. – 35 с.
216. Луговская, И.Г. Методы технологической минералогии в исследовании перспективных направлений использования океанических руд / И.Г. Луговская // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2007. – № 8. – С. 256–262.

217. Мазной, А.С. Методики стереометрического анализа морфологии пористых проницаемых материалов / А.С. Мазной, А.И. Кирдяшкин, Ю.М. Максимов // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – № 3. – С. 44–50.
218. Малышев, А.И. Газовый фактор в эндогенных процессах / А.И. Малышев. – Екатеринбург: Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН. – 2015. – 245 с.
219. Малькова, М.Ю. Керамические материалы на основе доменных шлаков / М.Ю. Малькова // Строительные материалы. – 2005. – № 11. – с. 77–80.
220. Махутов, Н.А. Комплексные исследования процессов разрушения материалов и конструкций / Н.А. Махутов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2018. – Т. 84, № 11. – С. 46–51.
221. Махутов, Н.А. Особенности статистических подходов при оценке статической прочности / Н.А. Махутов, Д.О. Резников, В.В. Зацаринный // Безопасность в техносфере. – 2014. – Т. 3, № 2. – С. 33–39.
222. Методика исследования диссипативных свойств синтетических минеральных сплавов при высокоскоростном пробивании / А.М. Игнатова, А.О. Артемов, М.Н. Игнатов, М.А. Соковиков // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 9–1. – С. 145–150.
223. Методика расчёта пулестойкости средств индивидуальной бронезащиты / С.Г. Муляр, А.Л. Галиновский, В.И. Колпаков, Р.Р. Сайфутдинов // Инновации в науке. – 2012. – № 14–1. – С. 94–106.
224. Методическое пособие по инженерно-геологическому изучению горных пород. – М.: Изд-во МГУ, 1968. – Т.1. – 80 с.
225. Минерагенический анализ Пермского Края для поисков магматических пород, пригодных в производстве базальтового волокна / Р.Г. Ибламинов, А.П. Седунова, Г.А. Исаева, К.П. Казымов // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 5. – С. 668–674.

226. Минералого-петрографическая характеристика техногенных минеральных ресурсов Урала и Предуралья для их переработки петрургией / А.О. Артемов, С.В. Наумов, А.М. Игнатова, М. Н. Игнатов // Георесурсы. – 2012. – №6. – С. 19–23.
227. Минерально-сырьевая база камнелитейного сырья Узбекистана и перспективы ее расширения / Н.Т. Ходжаев, Н.М. Хакбердиев, Р.А. Хамидов, А.М. Эргешов // Разведка и охрана недр. – 2016. – № 2. – С. 20–25.
228. Мищенко, Е.С. Петрургия и петрургическое сырье в Украине / Е.С. Мищенко, К.Е. Есипчук // Мінералогічний журнал. – 2006. – Т. 28, № 3 (149). – С. 75–90.
229. Моделирование разрушения автомобильных дорог / В.В. Смогунов, О.А. Вдовикина, Н.С. Кузнецов, Д.В. Кочетков, В.А. Шорин, О.Ф. Пшеничный, Н.И. Волчихина // Моделирование и механика конструкций. – 2015. – № 1 (1). – С. 2–8.
230. Наумов, С.В. Оценка однородности сырья Урала при разработке шлаковой основы сварочных материалов / С.В. Наумов, А.М. Игнатова // Сварка и диагностика: сб. докл. междунар. форума. – Екатеринбург: Изд-во УрФУ. – 2015. – С. 111–115.
231. Наумов, С.В. Разработка шлаковой основы для сварочных материалов из минерального сырья Урала: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Станислав Валентинович Наумов. – Екатеринбург, 2014 – 25 с.
232. Наумов, С.В. Современные методы определения гранулометрического состава порошкообразных компонентов сварочных материалов / С.В. Наумов // Вестник Пермского государственного технического университета. Машиностроение. Материаловедение. – 2012. – Т. 14, № 1. – с. 76–84.
233. Некоторые геохимические особенности и условия образования тонкозернистых терригенных пород серебрянской и сылвицкой серий Среднего Урала / А.В. Маслов, М.Т. Крупенин, Г.А. Петров, Ю.Л. Ронкин, О.П. Лепихина, А.Ю. Корнилова // Литосфера. – 2007. – № 2. – С. 3–28.

234. Ниггли, П. Магма и ее продукты. Ч. 1. Физико-химические основы / П. Ниггли; Пер. с нем. д-ра Н.В. Белова; под ред. акад. Д.С. Белянкина. – М.-Л.: Геогеолиздат, 1946. – 435 с.
235. Николаев, Г.С. SPINMELT-2.0: численное моделирование равновесия шпинелид-расплав в базальтовых системах при давлениях до 15 кбар: II. описание программы, топология модельной системы хромшпинелид-расплав и ее петрологические приложения / Г.С. Николаев, А.А. Арискин, Г.С. Бармина // Геохимия. – 2018. – № 2. – С. 135–146.
236. Николаев, Г.С. Некоторые соображения о генезисе хромититов на основе анализа влияния петрогенных компонентов расплава на топологию ликвидуса хромшпинелида (модель SPINMELT-2.0) / Г.С. Николаев, А.А. Арискин, Г.С. Бармина // Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле: сб. мат-ов 9-ой междунар. конф. – Москва, 2018. – С. 246–249.
237. Новый метод модифицирования элементно-фазового состава габбро-базальтового сырья / Н.П. Дергачева, Н.Ф. Дробот, С.В. Фомичев, Е.И. Свиридова, В.А. Кренев // Химическая технология. – 2016. – № 8. – С. 338–344.
238. О возможности гидроабразивной резки синтетических минеральных сплавов (базальтового литья) и натурального камня / А.М. Игнатова, Р.Н. Шартинов, О.В. Сидоров, О.В. Лапчинская // Базальтовые технологии. – 2014. – № 12. – С. 71–79.
239. О возможности использования пород основного состава восточного склона приполярного Урала для высокотехнологичного производства / К.Ю. Кудрин, Н.Ю. Гафарова, Сухоносова В.С., Сухоносова Г.С. // Вестник Югорского государственного университета. – 2013. № 3 (30). – С. 39–42.
240. О регистрации фрактоэмиссии образцов синтетических минеральных сплавов в условиях одноосного сжатия / А.М. Игнатова, А.О. Артемов, А.Ф. Мерзляков, М.Н. Игнатов // Фундаментальные исследования. – 2013. - № 1–2. – С. 397–401.
241. Огнеупоры: материалы, изделия, свойства и применение. Каталог-справочник: в 2 кн. / под ред. И.Д. Кашеева – М.: Теплоэнергетик, 2003. – 185 с.

242. Опарин, В.Н. Оценка абразивной способности горных пород по их физико-механическим свойствам / В.Н. Опарин, А.С. Танайно // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2009. – № 3. – С. 46–57.
243. Ормонт, Н.Н. Петрографические исследования зависимости структуры каменного литья Московского камнелитейного завода от условий кристаллизации / Н.Н. Ормонт, А.М. Батанова // Вестник Московского университета. – 1958. – № 3. – С. 55–58.
244. Осипов, С.Н. Некоторые особенности процессов разрушения пород и материалов / С.Н. Осипов, Е.А. Смычник, Р.Г. Шваб // Горная механика и машиностроение. – 2011. – № 3. – С. 43–54.
245. Основные тенденции развития минерально-сырьевой базы Южного ФО / Ю.В. Распопов, М.М. Рышков, С.В. Макарюха, Г.К. Будков // Разведка и охрана недр. – 2008. – № 9. – С. 21–25.
246. Оснос, М.С. Проведение исследований и выбор месторождений базальтовых пород для производства непрерывных волокон / М.С. Оснос, С.П. Оснос // Композитный мир. – 2018. – № 1 (76). – С. 50–58.
247. Особенности разрушения металлической преграды и неметаллического пробойника при высокоскоростном взаимодействии / 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. 88–93.
248. Особенности экстраполяции термодинамических функций веществ при расчете фазовых равновесий методом минимизации энергии Гиббса / В.А. Бычинский, А.А. Тупицын, К.В. Чудненко, А.В. Мухетдинова, С.В. Фомичев, В.А. Кренев // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58, № 10. – С. 1336–1342.
249. Оценка потенциала промышленных минералов карелии: шаг за шагом / В.В. Щипцов, Т.П. Бубнова, А.В. Гаранжа, Л.А. Данилевская, Л.С. Скамницкая [и др.] // Геология Карелии от архея до наших дней: сб. докл. Всерос. конф.,

- посвященной 50-летию Института геологии Карельского научного центра РАН. – Петрозаводск, 2011. – С. 161–171.
250. 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.
251. Панков, Д.Л. Определение баллистических характеристик/ Д.Л. Панков, И.А. Калинин // XXVI Гагаринские чтения: сб. тез. докл. междунар. молодеж. науч. конф. – Москва, 2000. – С. 165–166.
252. Партон, В.З. Механика разрушения: От теории к практике / В.З. Партон– М.: Наука, 1990, – 240 с.
253. Пат. 2012490 Российская Федерация, МПК 5В 28В 1/54 А. Способ изготовления камнелитых изделий / Тетерин М.А., Бобрик М.Я., Гилев Б.Я., Шепелев Н.В. – Оpubл. 15.05.1994, Бюл. №7. – 2 с.
254. Пат. 2444719 Российская Федерация, МПК G 01 N 3/56. Способ испытания материалов на гидроабразивный и коррозионный износ / Смирнов Н. И., Смирнов Н. Н. – Оpubл. 10.03.12, Бюл. № 7. – 5 с.
255. Пат. 2448824 Российская Федерация. МПК51 В23К 35/362, В23К 35/40. Шихта для получения сварочного плавленного флюса / Игнатов М.Н., Игнатова А.М., Наумов С.В. – Оpubл. 27.04.2012, Бюл. № 12. – 3 с.
256. 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.
257. 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.

258. 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.
259. 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.
260. Пат. 2496750 Российская Федерация. МПК51 С04В41/68. Способ получения эмалированного камнелитого изделия / Игнатова А.М. – Оpubл. 27.10.2013, Бюл. № 10. – 2 с.
261. 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.
262. 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.
263. Пат. 2510374 Российская Федерация. МПК51 С04В30/00, С03С10/06, F41H5/00. Каменное литье / Игнатов М.Н., Игнатова А.М., Артемов А.О. – Оpubл. 27.03.2014, Бюл. № 9. – 6 с.
264. Пат. 2600719 Российская Федерация. МПК 51. А62D 1/00 (2006.01). Добавка к огнегасительным порошкам / Игнатова А.М., Игнатов М.Н., Файнбург Г.З. – Оpubл. 27.10.2016. – Бюл. №30. – 3 с.
265. Пат. 2601303 Российская Федерация. МПК51. С11D 3/02 (2006.01), С11D 3/08 (2006.01), С11D 3/14 (2006.01). Чистящий порошок / Игнатова А.М. – Оpubл. 10.11.2016. – Бюл. № 31. – 6 с.
266. Пат. 2601305 Российская Федерация. МПК51. С11D 3/02 (2006.01), С11D 3/08 (2006.01), С11D 3/14 (2006.01). Чистящая паста / Игнатова А.М. – Оpubл. 10.11.2016, Бюл. № 31. – 5 с.

267. 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.
268. Пат. 2602539 Российская Федерация. МПК 51. A62D 1/00 (2006.01). Огнетушащий порошковый состав / Игнатова А.М., Игнатов М.Н. – Оpubл. 20.11.2016, Бюл. №32. – 2 с.
269. Пат. 2605118 Российская Федерация. МПК 51. C09G 1/02 (2006.01). Полировальная паста / Игнатова А.М., Игнатов М.Н. – Оpubл. 20.12.2016, Бюл. №35. – 3 с.
270. Пат. 2606600 Российская Федерация МПК 51. A62D 1/00 (2006.01). Огнетушащий порошковый состав / Игнатова А.М., Игнатов М.Н., Файнбург Г.З. – Оpubл. 10.01.2017, Бюл. №1. – 2 с.
271. Пат. 2606602 Российская Федерация МПК 51. A62D 1/00 (2006.01). Огнетушащий порошковый состав / Игнатова А.М. – Оpubл. 10.01.2017, Бюл. №1. – 3 с.
272. Пат. 2607217 Российская Федерация. МПК 51. C04B 32/00 (2006.01), A62D 1/00 (2006.01), B22F 9/06 (2006.01). Способ получения высокодисперсного кристаллического порошка синтетического минерального сплава для огнетушащих порошковых композиций / Игнатова А.М., Игнатов М.Н. – Оpubл. 10.01.2017, Бюл. №1. – 4 с.
273. Пат. 2614992 Российская Федерация. МПК 51. F42B 39/00 (2006.01), F42D, 5/045 (2006.01). Контейнер для взрывоопасных предметов / Игнатова А.М. – Оpubл. 03.04.2017, Бюл. №10 – 5 с.
274. Пат. 2615408 Российская Федерация. МПК 51. C09G 1/06 (2006.01), C09K 3/14 (2006.01). Паста для полирования материалов / Игнатова А.М. – Оpubл. 04.04.2017, Бюл. №10. – 2 с.
275. Пат. 2637442 Российская Федерация. МПК 51. B22D 25/00 (2006.01). Способ получения пористых отливок / Игнатова А.М. Игнатов М.Н., Файнбург Г.З. – Оpubл. 04.12.2017, Бюл. № 34. – 5 с.

276. Пеликан, А. Плавленные камни / А. Пеликан. – М.: Металлургиздат, 1959. – 234 с.
277. Персигов, А.С. Вязкость магматических расплавов / А.С. Персигов. – М.: Наука, 1984. – 120 с.
278. Петрологическое материаловедение современных ванадиевых шлаков / В.А. Перепелицын, А.Л. Смирнов, Л.А. Смирнов, В.А. Ровнушкин // Минеральное сырье Урала. – 2009. – № 5. – С. 6–24.
279. Печенкина, Е.Н. Модифицирование состава андезитового сырья для производства минеральных волокон и петрургии / Е.Н. Печенкина, С.В. Фомичев, В.А. Кренев // Химическая технология. – 2018. – № 12. – С. 558–561.
280. Пешкова, Г.Ю. Экспресс-оценка привлекательности разработки месторождений глины на основе геолого-экономических критериев (на примере Ленинградской Области) / Г.Ю. Пешкова // Корпоративное управление и инновационное развитие экономики Севера: Вестник Научно-исследовательского центра корпоративного права, управления и венчурного инвестирования Сыктывкарского государственного университета. – 2016. – № 1. – С. 121–128.
281. Повышение износостойкости горно-обогатительного оборудования / Под ред. Н.С. Пенкина. – М.: Недра, 1992. – 270 с.
282. Поглотители СВЧ-излучения на основе гофрированных композитов с углеродными волокнами / Д.С. Быченко, А.О. Плющ, Г.В. Горохов, В.С. Быченко, П.П. Кужир, С.А. Максименко // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86, № 12. – С. 124–128.
283. Получение огнеупорной керамики путем рециклинга огнеупорного лома / Ф.И. Иванов, Е.В. Исакова, Е.А. Гардер, З.А. Коротаева // Вестник Кемеровского государственного университета. – 2010. – № 1 (41). – С. 42–44.
284. Попов, А.И. Горные породы и их физико-механические свойства / А.И. Попов, Б.Н. Трушкин, Р.А. Исмаков // Нефтегазовое дело / уч. пособие: в 6 т. / Под ред. Ф.А. Агзамов, Т.О. Акбулатов, Р.А. Исмаков и [и др.]. – Санкт-Петербург, 2012. – С. 45–76.

285. Применение лазерной дифракции для определения размеров частиц наполнителей и пресс-порошков в производстве тонкозернистых графитов / Е.И. Тимошук, В.М. Самойлов, Е.В. Тимошук, В.К. Смирнов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т. 76, № 5. – С. 26–29.
286. Процессы образования ликваций, термодиффузии и испарения в облицовочном композиционном материале при плазмохимическом модифицировании / Д.О. Бондаренко, В.С. Бессмертный, В.В. Строкова, Н.И. Бондаренко // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2018. – № 7. – С. 65–70.
287. Расчет минерального состава базальтовых пород / И.З. Бабиевская, Н.Ф. Дробот, С.В. Фомичев, В.А. Кренев // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45, № 8. – С. 987–989.
288. 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.
289. Рашин, Г.А. К вопросу об особой роли железа при кристаллизации силикатных расплавов в неравновесных условиях / Г.А. Рашин // Изв. АН СССР, серия геологическая. – 1961. - № 11. – С. 22–29.
290. Роговообманковые габбро Урала: типизация, геохимические особенности и петрогенезис / Г.Б. Ферштатер, Ф. Беа, М.П. Монтеро, Д. Скэрроу // Геохимия. – 2004. – № 7. – С. 707–711.
291. Роль магматического и флюидного концентрирования при формировании платиновой минерализации нижней зоны и платрифа по данным составов флогопита, кумулусных силикатов и сульфидного расплава (северный лимб комплекса бушвельд) / М.А. Юдовская, Д.А. Киннэйрд, Л.В. Удачина, В.В. Дистлер, Д.В. Кузьмин // Геология рудных месторождений. – 2014. – Т. 56, № 6. – С. 509–512.

292. Рябчиков, И.Д. Новый вариант шпинель-оливин-пироксенового оксибарометра и примеры крайней редокс-дифференциации в мантийных магматических системах / И.Д. Рябчиков, Л.Н. Когарко // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 430, № 6. – С. 806–809.
293. Рязанцев, А.Н. Структурно-фазовые переходы в горных породах и соответствие относительных деформаций на микро и макроуровнях / А.Н. Рязанцев // Физико-технические проблемы горного производства. – 2012. – № 15. – С. 42–54.
294. Седунова, А.П. Трахибазальты и авгититы дворецкого комплекса (Средний Урал, Пермский Край) и оценка их пригодности для производства базальтового волокна / А.П. Седунова, Т.В. Манькова, К.П. Казымов // Вестник Пермского университета. Геология. – 2013. – № 4 (21). – С. 62–69.
295. Селина, Т.В. Особенности силикатов островного строения / Т.В. Селина // Молодой исследователь: вызовы и перспективы: сб. материал. XLV междунар. науч.-практ. конф. – СПб, 2017. – С. 81–85.
296. Сильников, Н.М. Бронестойкость комбинированной брони с использованием керамических элементов / Н.М. Сильников, В.А. Рябов // Вопросы оборонной техники. Серия 16: Технические средства противодействия терроризму. – 2014. – № 7–8 (73–74). – С. 50–55.
297. Синтез теплоизоляционных материалов на основе шлаковых отходов ТЭС / Е.А. Яценко, В.А. Рытченкова, О.С. Красникова, А.В. Рябова, Н.Н. Ефимов, А.С. Косарев // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2010. – № 2, (154). – С. 59–62.
298. Складорова, Г.Ф. Минерально-сырьевой потенциал неметаллических полезных ископаемых Дальнего Востока для обеспечения металлургического комплекса экономики / Г.Ф. Складорова // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 2014. – № 1. – С. 33–41.
299. Скоростная чувствительность твердости при динамическом наноиндентировании / Ю.И. Головин, Ю.Л. Иунин, А.И. Тюрин, В.В.

- Хлебников, М.А. Юнак // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2003. – Т. 8, № 4. – С. 736–739.
300. Служебные и эксплуатационные характеристики современных пулестойких штурмовых щитов / И.К. Дробышевский, В.А. Рябов, Н.М. Сильников, А.А. Николаев // Вопросы оборонной техники. Серия 16: Технические средства противодействия терроризму. – 2016. – № 3–4 (93–94). – С. 40–44.
301. Смирнов, В.Н. Основные этапы магматизма восточного склона Среднего Урала/ В.Н. Смирнов // Литосфера. – 2012. – № 5. – С. 4–15.
302. Смирнов, К.Н. Реализация алгоритма разбиения плоскости на многоугольники вороного методом заметающей прямой / К.Н. Смирнов // Научная сессия ГУАП: сб. докл.: в 3 ч. / под общ. ред. Ю.А. Антохиной. – СПб, 2015. – С. 299–304.
303. Современные требования к изучению вещественного состава при технологической оценке природного и техногенного минерального сырья / А.А. Рогожин, Е.Г. Ожогина, С.В. Кордюков, Т.З. Лыгина // Обогащение руд. – 2006. – № 3. – С. 34–37.
304. Спивак, А.И. Механика горных пород/ А.И. Спивак. – М., 1967. – 192 с.
305. Сравнительный анализ исследования структурно-текстурных характеристик горных пород методами компьютерной рентгеновской микротомографии и количественного микроструктурного анализа / И.В. Таловина, Т.Н. Александрова, О.У. Попов, Х. Либервирт // Обогащение руд. – 2017. – № 3 (369). – С. 56–62.
306. Степаненко, В.И. Базальты Тимана как петругическое сырье / В.И. Степаненко, Б.А. Остащенко – Сыктывкар, 1991. – 142 с.
307. Степень окисления железа и фугитивность кислорода в базальтовых стеклах района тройного сочленения Буве / С.М. Лебедева, В.А. Симонов, В.Н. Быков [и др.] // Уральский минералогический сборник. – Миасс: Изд-во ИМин УрО РАН, 2001. – № 11. – С. 270–281.

308. Столярова, В.Л. Термодинамические свойства и процессы испарения расплавов оксидных систем и материалов: автореф. дис. ... докт. хим. наук / Столярова Валентина Леонидовна. – Санкт-Петербург, 1992. – 42 с.
309. Стрелов, К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К.К. Стрелов. – М.: Металлургия, 1985. – 480 с.
310. Суворов, С.А. Трансформация хромшпинелида и периклаза в огнеупоре при изготовлении и эксплуатации изделий / С.А. Суворов, Т.В. Ярушина // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, № 7. – С. 1227b–1227.
311. Суслов, С.Б. Комплексы основных вулканических пород потенциально пригодные для производства базальтового волокна на территории Пермского Края / С.Б. Суслов, Т.В. Манькова, С.М. Блинов // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 5. – С. 347–355.
312. Татаринцева, О.С. Зависимость вязкости базальтовых расплавов от химического состава исходного минерального сырья / О.С. Татаринцева, Н.Н. Ходакова, Т.К. Углова // Стекло и керамика. – 2011. – № 10. – С. 11–14.
313. Татаринцева, О.С. Особенности плавления горных пород и волокнообразования из расплавов / О.С. Татаринцева, Д.Е. Зимин // Ползуновский вестник. – 2006. – № 2–2. – С. 158–162.
314. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розина. – Л.: Недра, 1974. – 399 с.
315. Техногенное минеральное сырьё регионов недропользования: природа, состав и перспективы рационального использования / С.К. Мустафин, Г.С. Анисимова, А.Н. Трифонов, К.К. Стручков // Наука и образование. – 2017. – № 4 (88). – С. 7–16.
316. Техногенное сырьё для производства строительных материалов: уч. пособие / В.Д. Котляр, Б.В. Талпа, Ю.В. Терёхина, А.В. Котляр. – Ростов-на-Дону: Ростовский государственный строительный университет, 2014. – 123 с.
317. 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.
318. Топор, Н.Д. Термический анализ минералов и неорганических соединений / Н.Д. Топор, Л.П. Огородова, Л.В. Мельчакова. – М.: Издательство МГУ, 1987. — 190 с.
319. ТУ 1104-023-05773333-2008. Изделия из каменного диабазового литья. – М.: Стандартиформ. – 6 с.
320. Фазовые превращения и механизм разрушения синтетических минеральных базальтоподобных сплавов при воздействии металлическим пробойником / А.М. Игнатова, М.А. Нихамкин, Л.В. Воронов, М.Н. Игнатов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение. Материаловедение. – 2015. – Т. 17, № 3. – С. 88–100.
321. Федоров, П.П. Парадокс Таммана и аморфизация веществ под давлением/ П.П. Федоров // Кристаллография. – 2008. – Т. 53, № 1. – С. 117–121.
322. Физико-химические процессы, протекающие при плазмохимическом синтезе силикатных расплавов / Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, О.Г. Волокитин, А.А. Заяц //Известия высших учебных заведений. Физика. –2014. – Т. 57, № 3. – С. 106–108.
323. Физико-химические условия кристаллизации пород ультраосновных массивов сибирской платформы / В.А. Симонов, В.С. Приходько, Ю.Р. Васильев, А.В. Котляров // Тихоокеанская геология. – 2017. – Т. 36, № 6. – С. 70–93.
324. Форенталь, М.В. Динамика деформирования и разрушения пластин при высокоскоростном нагружении ударниками со сложной структурой: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Форенталь Михаил Вольдемарович. – Челябинск, 2010. – 29 с.

325. Хан, Б.Х. Кислото-основные свойства петругических расплавов как критерий оценки технологических характеристик / Б.Х. Хан // Проблемы каменного литья: сб. науч. тр. – Киев: Наукова Думка, – 1968. – С. 144–147.
326. Хан, Б.Х. Оценка технологических характеристик петругических расплавов при использовании пироксенового модуля / Б.Х. Хан, М.Б. Строщенко // Проблемы каменного литья: сб. науч. тр. – Киев: Наукова Думка, – 1968. – С. 45–49.
327. Характеристика микроструктуры и пористости синтетических минеральных сплавов на примере рентгеновской микротомографии фторфлогопита / А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов, Д.В. Корост, М.М. Николаев, М.В. Юдин // Вестник Пермского университета. Геология. – 2013. – № 2 (19). – С. 56–64.
328. Холькин, А.И. Физико-химический анализ как методологическая основа процессов переработки минерального сырья и получения неорганических материалов / А.И. Холькин, В.Д. Гладун, Л.В. Акатьева // Химическая технология. – 2011. – Т. 12, № 8. – С. 449–464.
329. Целесообразность комплексирования минералого-аналитических методов изучения металлургических шлаков / Е.А. Горбатова, Е.Г. Ожогина, А.Н. Лебедев, Е.А. Емельяненко, А.С. Харченко, В.Н. Селиванов // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2017. – Т. 15, № 4. – С. 31–39.
330. Черепанова, В.К. Модели динамики фазовых превращений в магматических системах и металлических сплавах / В.К. Черепанова, А.Н. Черепанов, В.Н. Шарапов – Новосибирск: ИТПМ СО РАН, 2015. – 560 с.
331. Чернов, В.П. Влияние химического состава и технологических факторов на структуру и механические свойства шлако-каменного литья/ В.П. Чернов, В.М. Колокольцев, А.П. Коток // Вопросы прикладной химии: межвуз. сб. тр. — Магнитогорск: МГТУ, 1999. – С. 135–142.
332. Чернов, В.П. Минералого-петрографическая характеристика вторичных техногенных металлургических ресурсов Урала и Предуралья для их

- переработки петрургией / В.П. Чернов, А.М. Игнатова // *Фундаментальные исследования* – 2012. – №11. – с. 670–674.
333. Чернов, В.П. Развитие теории и технологии получения отливок из оксидных сплавов с использованием отходов промышленного производства: автореф. дис. ... докт. техн. наук / Чернов Виктор Петрович. – Магнитогорск, 2006. – 49 с.
334. Чечулин, В.А. Пути повышения качества износостойких каменных отливок из уральского горнблендита / В.А. Чечулин, А.М. Новиков, В.С. Балин // *Повышения качества и надежности литых деталей: сб.* – Свердловск, 1971. – С. 47–49.
335. Чичагов, В.В. Статистики типа смирнова-колмогорова, основывающиеся на несмещенных оценках функции распределения из многопараметрического экспоненциального семейства / В.В. Чичагов // *Обозрение прикладной и промышленной математики.* – 2008. – Т. 15, № 2. – С. 245–246.
336. Чудык, И.И. Лабораторные исследования механических свойств горных пород в условиях, приближенных к реальным / И.И. Чудык, А.И. Ризнычук, А.Р. Юрыч // *Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море.* – 2013. – № 1. – С. 35–40.
337. Шардакова, Г.Ю. О проявлениях коллизионного магматизма в ряде структур Среднего и Южного Урала / Г.Ю. Шардакова, В.И. Петров, Б.А. Пужаков // *Петрология магматических и метаморфических формаций: сб. мат-ов Всерос. петрографической конф. с междунар. участием.* – Москва, 2016. – С. 339–343.
338. Шлафштейн, Е.Е. Разделение и идентификация магматических пород по петрофизическим и петрохимическим характеристикам (на примере интрузивных пород кольского полуострова): автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / Шлафштейн Евгений Ефимович. – Москва, 1993. – 25 с.
339. Шматкова, Р.И. Исследования в области получения износостойкого и химически стойкого шлакового литья пироксенсодержащих составов на базе

- основных доменных шлаков: автореф. дис....канд. техн. наук. / Шматкова Раиса Ивановна. – Минск, 1975. – 25 с.
340. Щипцов, В.В. Обзор и оценка индустриальных минералов Республики Карелия / В.В. Щипцов // Геология рудных месторождений. – 2005. – Т. 47, № 1. – С. 3–15.
341. Экспериментальная и техническая петрология/ А.М. Батанова, Е.Н. Граменицкий, А.Р. Котельников, П.Ю. Плечов, Т.И. Щекина. – М.: Научный мир, 2000. – 416 с.
342. Экспериментальное изучение бинарных твердых растворов в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{--CaFeSi}_2\text{O}_6\text{--NaFeSi}_2\text{O}_6$ и распределения Mg и Fe между $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ и $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})[\text{OH}]_2$ / А.Р. Котельников, А.М. Ковальский, Н.И. Сук, З.А. Котельникова, П.А. Петухов, Т.Н. Ковальская // Геология и геофизика. – 2016. – Т. 57, № 4. – С. 699–714.
343. Энергосберегающая технология получения стеклометаллических композиционных микрошариков методом плазменного распыления / В.С. Бессмертный, В.С. Лесовик, Н.И. Бондаренко, О.В. Кротова, Э.О. Гащенко // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2014. – № 1. – С. 146–148.
344. Энтин, В.И. Анализ состояния огнеупорной подотрасли России / В.И. Энтин, В.Д. Шедогубов // Новые огнеупоры. – 2008. – № 5. – С. 74–76.
345. Юдина, Л.В. Утилизация металлургических и топливных шлаков для дорожного строительства в Удмуртской Республике/ Л.В. Юдина: монография. – Ижевск, 1996. – 163 с.
346. Яценко, Е.А., Электрохимические способы усиления прочности сцепления однослойных стеклоэмалей с подложкой / Е.А. Яценко, А.П. Зубехин, Е.Б. Клименко // Стекло и керамика. – 2004. – № 3. – С. 25–28.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Характеристика природного сырья

Наименование месторождения	Содержание, мас. %													M _к	M _г	K _{общ}
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S					
Сарановское	41,20–52,30	0,08–1,79	10,00–29,20	1,03–10,20	0,16–9,70	0,03–0,24	1,59–19,50	5,50–16,18	0,32–4,10	0,08–4,61	0,01–0,03	1,65–2,70	2,53–3,10	0,56–0,61		
Ломовское, 1	47,03	0,33	14,79	6,62	1,17	0,06	15,50	11,52	1,37	0,10	0,025	2,00	2,86	0,78		
Ломовское, 2	45,7	0,53	15,5	7,30	0,20	0,20	16,19	12,70	0,87	0,70	0,03	1,96	2,88	0,78		
Ломовское, 3	47,4	0,79	13,71	7,51	1,99	0,16	14,3	11,69	0,90	0,30	0,047	2,01	2,86	0,78		
Журавликское	35,24–55,87	0,67–8,60	6,30–16,60	2,35–17,25	2,02–20,74	0,05–0,41	1,30–12,00	1,46–12,39	0,50–3,61	0,13–3,93	0,01–0,2	1,16–2,38	2,66–3,58	0,62–0,72		
Щегровитская свита	46,95–73,86	0,61–3,90	10,00–14,93	1,33–5,64	3,43–11,17	0,07–0,20	0,51–4,81	0,70–6,92	2,50–3,90	0,36–4,52	0,012–0,5	2,19–7,57	1,66–2,75	0,75		
Дворецкий комплекс	41,54–57,37	2,35–4,64	11,98–17,42	1,46–8,08	3,28–8,61	0,09–0,19	3,69–8,63	2,02–9,92	2,36–6,86	1,29–5,22	0,06–0,1	1,57–3,85	2,19–3,16	0,69		
Кусьинский комплекс	40,13–53,05	0,94–3,43	3,98–18,81	0,43–9,88	2,11–17,47	0,05–0,32	2,22–27,53	0,080–14,78	0,04–5,85	0,02–2,93	0,00–0,02	1,03–3,03	2,41–3,76	0,62–0,72		
Усьвинский комплекс	43,58–52,27	0,40–4,08	8,10–18,05	1,00–12,60	1,25–11,27	0,03–1,34	2,17–18,23	0,92–13,66	0,14–5,83	0,03–6,00	0,1–0,4	1,23–3,17	2,37–3,49	0,62		
Угольные терриконы (г. Кизел)	45,22–53,00	1,27–1,44	17,11–21,75	–	6,80–16,80	0,01–0,02	0,00–0,50	1,60–20,30	0,30–0,90	2,20–2,35	1,00–2,20	3,08–5,43	1,90–2,40	0,57–0,63		
Отходы обогащения 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	0,20–0,65	1,45–1,55	3,17–3,26	0,78–0,97		

Приложение 2

Характеристика состава природного сырья

Статистический показатель	Компонент состава, мас. %										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S
Габродолерит Ломовского месторождения											
Среднее значение	46,71	0,55	14,66	7,14	1,12	0,14	15,33	11,96	1,04	0,36	0,034
Среднеквадратичное отклонение	0,894	0,230	0,901	0,465	0,896	0,072	0,956	0,642	0,280	0,305	0,011
Средний коэффициент вариации	1,91	41,94	6,15	6,51	80,00	51,51	6,24	5,37	26,79	83,32	33,92
Минимальное значение	45,70	0,33	13,71	6,62	0,20	0,06	14,30	11,52	0,87	0,10	0,025
Максимальное значение	47,40	0,79	15,50	7,51	1,99	0,20	19,19	12,7	1,37	0,70	0,047
Отходы обогащения Качканарского ГОКа											
Среднее значение	48,61	0,97	9,83	–	9,03	0,11	12,10	17,32	1,13	0,53	0,36
Среднеквадратичное отклонение	0,955	0,170	0,242	–	0,005	0,923	0,728	0,287	0,125	0,002	0,205
Средний коэффициент вариации	1,96	17,57	2,46	–	9,08	4,44	7,63	4,2	25,32	23,42	59,97
Минимальное значение	47,74	0,8	9,52	–	8,55	0,11	10,99	16,56	0,8	0,4	0,21
Максимальное значение	49,63	1,2	10,11	–	9,98	0,12	13,25	18,01	1,5	0,7	0,65

Приложение 3
Характеристика и состав литого материала из габродолерита Ломовского месторождения

Характеристика	Компонент состава										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S
Содержание в литом материале, мас. %	46,00–	0,47–	14,40–	6,90–	1,00–	0,12–	15,10–	12,20–	0,90–	0,29–	0,025–
	46,50	0,56	15,30	7,20	1,10	0,14	15,50	13,00	1,20	0,30	0,035
Среднее значение	46,18	0,51	14,75	7,03	1,03	0,13	15,30	12,58	1,00	0,30	0,028
Среднеквадратичное отклонение	0,222	0,033	0,456	0,126	0,050	0,10	0,163	0,435	0,141	0,005	0,005
Средний коэффициент вариации	0,48	6,57	2,96	1,79	4,88	7,23	107	3,46	14,14	1,68	17,00
Минимальное значение	46,00	0,47	14,40	6,90	1,00	0,12	15,10	12,20	0,90	0,29	0,025
Максимальное значение	46,50	0,55	15,30	7,20	1,10	0,14	15,50	13,00	1,20	0,30	0,035

Приложение 4
Характеристика и состав литого материала из отходов обогащения Качканарского ГОКа

Характеристика	Компонент состава										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S
Содержание в литом материале, мас. %	48,50– 48,70	0,89– 0,91	9,60– 9,80	–	8,90– 9,40	0,10– 0,11	12,10– 12,50	17,10– 17,70	1,00– 1,10	0,29– 0,30	0,29– 0,31
Среднее значение	48,60	0,90	9,70	–	9,08	0,11	12,30	17,30	1,08	0,30	0,30
Среднеквадратичное отклонение	0,082	0,010	0,082	–	0,236	0,005	0,163	0,283	0,050	0,005	0,008
Средний коэффициент вариации	0,17	1,12	0,84	–	2,60	4,65	1,33	1,63	4,65	1,68	2,72
Минимальное значение	48,50	0,89	9,60	–	8,90	0,10	12,10	17,10	1,00	0,29	0,29
Максимальное значение	48,70	0,91	9,80	–	9,40	0,11	12,50	17,70	1,10	0,30	0,31

Приложение 5

Характеристика техногенного сырья

Вид сырья	Содержание, мас. %											M _к	M _п	K _{общ}
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S			
Отходы ОАО «ПЗГО»*	38,40–	0,50–	21,30–	–	4,56–	7,45–	7,90–	5,00–	0,90–	1,70–	0,015–	1,60–	2,80–	0,74–
	42,20	1,20	22,80		5,70	5,70	10,10	6,90	1,70	2,40	0,320	2,11	3,14	0,96
Доменный шлак ОАО «ЧМЗ»**	44,90–	1,65–	15,71–	1,00–	2,02–	21,75–	7,82–	–	–	–	0,65–	1,62–	2,49–	0,83–
	46,30	3,78	17,05	2,00	3,20	23,42	9,06				0,78	2,93	3,11	0,90
Ферро- сплавный шлак ОАО «ЧМЗ»***	25,38–	1,20–	6,20–	0,10–	0,30–	6,74–	38,50–	–	–	–	0,74–	0,52	2,40–	0,65–
	37,08	2,70	14,81	0,90	1,30	13,00	48,90				0,90	–3,05	4,95	0,71

* Отходы «ПЗГО» содержат Cr₂O₃ 0,5–2,8 %; MnO 0,10–0,34 %
 ** Доменный шлак «ЧМЗ» содержит MnO 2,27–4,03 %, V₂O₅ 3,02–3,86 %; Fe(мет) 13–15 %
 *** Ферросплавный шлак «ЧМЗ» содержит MnO 0,5–1,6 %, V₂O₅ 0,5–2 %

Приложение 6

Характеристика и состав литого материала из отходов ОАО «ПЗГО»

Характеристика	Компонент состава										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	S
Содержание в литом материале, мас. %	40,50– 41,30	0,85– 0,86	22,00– 22,30	4,70– 4,80	0,18– 0,20	9,87– 10,10	9,80– 10,00	6,20– 6,30	1,68– 1,70	2,80– 2,85	0,15– 0,16
Среднее значение	40,95	0,86	22,23	4,75	0,19	10,02	9,88	6,25	1,69	2,84	0,15
Среднеквадратичное отклонение	0,342	0,006	0,150	0,058	0,100	0,109	0,096	0,058	0,025	0,024	0,006
Средний коэффициент вариации	0,83	0,68	0,67	1,22	5,11	1,09	0,97	0,92	1,48	0,84	3,72
Минимальное значение	40,50	0,85	22,00	4,70	0,18	9,87	9,80	6,20	1,68	2,80	0,15
Максимальное значение	41,30	0,86	22,30	4,80	0,20	10,10	10,00	6,30	1,70	2,85	0,16

Приложение 7
Характеристика и состав литого материала с добавкой отходов из доменного шлака ОАО «ЧМЗ»

Характеристика	Компонент состава										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	V ₂ O ₅	Fe _{мет}	S
Содержание в литом материале, мас. %	44,21– 44,50	1,10– 1,20	12,80 – 12,05	1,90– 2,10	5,10– 5,60	1,60– 1,70	18,90– 18,97	8,90– 9,00	1,85– 1,90	1,30– 2,00	0,60– 0,70
Среднее значение	44,38	1,18	12,86	1,98	5,43	1,67	19,20	8,95	1,89	1,75	0,66
Среднеквадратичное отклонение	0,146	0,005	0,075	0,025	0,096	0,046	0,036	0,055	0,025	0,311	0,045
Средний коэффициент вариации	0,33	0,42	0,58	1,31	1,73	2,74	0,19	0,61	1,32	17,77	6,89
Минимальное значение	44,21	1,10	12,80	1,90	5,10	1,60	18,90	8,90	1,85	1,30	0,60
Максимальное значение	44,50	1,20	12,95	2,10	5,60	1,70	18,94	9,00	1,90	2,00	0,70

Приложение 8

Химический состав шихтовых композиций

Номер состава	Компонент состава, мас. %													
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Fe _{мет}	S
1	45,80–47,46	0,36–0,80	13,52–15,22	6,29–7,13	0,62–2,34	0,06–0,20	14,19–15,99	11,81–12,89	0,88–1,38	0,12–0,69	–	–	–	0,03–0,06
2	46,01–47,58	0,60–0,82	13,13–14,65	6,07–6,38	1,45–3,05	0,14–0,19	13,97–15,58	12,52–13,28	0,91–1,08	0,33–0,67	–	–	–	0,09–0,12
3	46,01–47,64	0,60–0,83	12,93–14,65	5,71–6,21	1,45–3,40	0,13–0,19	13,86–15,58	12,80–13,28	0,91–1,09	0,35–0,67	–	–	–	0,11–0,12
4	46,31–47,76	0,66–0,84	12,55–13,80	5,00–5,26	2,71–4,10	0,13–0,17	13,64–14,96	13,37–13,86	0,95–1,11	0,37–0,65	–	–	–	0,14–0,22
5	45,52–47,04	0,36–0,79	14,14–15,79	6,29–7,13	0,48–2,17	0,06–0,20	14,05–15,85	11,39–12,49	1,08–1,65	0,18–0,75	0,08–0,14	–	–	0,03–0,06
6	45,15–46,32	0,62–0,80	15,00–16,37	6,07–6,38	1,03–2,52	0,15–0,20	13,55–15,16	11,25–12,07	1,49–1,74	0,46–0,85	0,34–0,42	–	–	0,03–0,08
7	45,15–45,96	0,63–0,80	15,43–16,37	5,71–6,21	1,03–2,69	0,15–0,20	13,30–15,16	11,11–12,07	1,49–1,97	0,52–0,85	0,42–0,50	–	–	0,03–0,09
8	44,59–45,24	0,68–0,81	16,29–17,24	5,00–5,26	1,85–3,04	0,16–0,21	12,80–14,12	10,83–11,44	2,11–2,43	0,62–1,00	0,68–0,84	–	–	0,03–0,11
9	45,45–47,12	0,41–0,86	13,69–15,40	6,35–7,19	0,33–2,01	0,16–0,24	14,38–16,23	11,32–12,42	0,83–1,30	0,10–0,67	–	0,13–0,18	0,45–0,55	0,05–0,07
10	44,96–46,57	0,75–0,99	13,65–15,20	6,25–6,55	0,58–2,04	0,31–0,41	14,54–16,31	11,00–11,86	0,05–0,07	0,26–0,60	–	0,40–0,45	1,49–1,66	0,11–0,12
11	44,96–46,29	0,75–1,06	13,64–15,20	5,95–6,38	0,58–2,05	0,31–0,50	14,62–16,31	10,77–11,86	0,11–0,12	0,24–0,60	–	0,41–0,60	1,49–2,21	0,12–0,15
12	44,22–45,74	0,97–1,19	13,60–14,90	5,35–5,59	0,95–2,08	0,41–0,66	14,78–16,44	10,32–11,02	0,72–0,84	0,21–0,49	–	0,80–0,90	2,97–3,31	0,20–0,21
13	46,00–46,50	0,47–0,55	14,4–15,3	6,90–7,20	1,00–1,10	0,12–0,14	15,10–15,50	12,20–13,00	0,90–1,20	0,29–0,30	–	–	–	0,025–0,035
14	43,67–45,38	0,40–0,88	13,30–15,54	6,40–7,58	0,28–1,99	0,15–0,24	13,95–15,85	11,11–12,48	0,83–1,30	0,10–0,67	–	0,138–0,143	–	0,04–0,08

Приложение 9

Характеристика литого материала, состав 1

Характеристика	Компонент состава, мас. %										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S
Среднее значение	46,72	0,53	14,74	6,75	1,38	0,15	15,30	11,97	0,99	0,44	0,06
Среднеквадратичное отклонение	0,359	0,089	0,355	0,322	0,326	0,040	0,498	0,175	0,101	0,048	0,009
Средний коэффициент вариации	0,77	16,81	2,41	4,76	23,53	26,86	3,25	1,46	10,22	10,94	15,59
Минимальное значение	46,20	0,40	14,42	6,29	0,90	0,10	14,80	11,81	0,90	0,40	0,04
Максимальное значение	47,00	0,60	15,22	7,00	1,60	0,20	15,99	12,22	1,10	0,50	0,06

Приложение 10
Характеристика литого материала, состав 2

Характеристика	Компонент состава, мас. %										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S
Среднее значение	46,24	0,60	14,26	6,22	1,80	0,17	15,24	13,14	0,94	0,64	0,11
Среднеквадратичное отклонение	0,470	0,006	0,457	0,128	0,216	0,017	0,403	0,161	0,043	0,043	0,018
Средний коэффициент вариации	1,02	1,05	3,21	2,06	12,00	10,01	2,64	1,23	4,58	6,75	16,77
Минимальное значение	46,00	0,60	13,80	6,07	1,60	0,15	14,79	13,00	0,91	0,60	0,09
Максимальное значение	46,94	0,61	14,65	6,38	2,10	0,19	15,58	13,28	1,00	0,67	0,12

Приложение 11
Характеристика литого материала, состав 3

Характеристика	Компонент состава, мас. %										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S
Среднее значение	47,33	0,76	13,14	5,94	3,27	0,16	14,28	12,92	0,98	0,37	0,12
Среднеквадратичное отклонение	0,364	0,072	0,363	0,083	0,250	0,005	0,494	0,148	0,076	0,028	0,022
Средний коэффициент вариации	0,77	9,50	2,76	1,40	7,62	3,53	3,46	1,15	7,77	7,68	18,59
Минимальное значение	47,00	0,70	12,93	5,84	2,90	0,15	13,86	12,80	0,92	0,35	0,11
Максимальное значение	47,64	0,83	13,68	6,01	3,40	0,16	14,80	13,10	1,09	0,40	0,15

Приложение 12

Характеристика литого материала, состав 4

Характеристика	Компонент состава, мас. %										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S
Среднее значение	47,28	0,67	13,32	5,09	3,48	0,14	14,44	13,39	1,03	0,39	0,16
Среднеквадратичное отклонение	0,333	0,017	0,324	0,122	0,100	0,007	0,349	0,144	0,087	0,016	0,036
Средний коэффициент вариации	0,70	2,53	2,43	2,39	2,87	4,77	2,42	1,07	8,42	4,10	22,20
Минимальное значение	47,00	0,66	13,10	5,00	3,40	0,13	14,25	13,20	0,95	0,37	0,14
Максимальное значение	47,76	0,70	13,80	5,26	3,60	0,15	14,96	13,50	1,11	0,40	0,22

Приложение 13

Характеристика литого материала, состав 5

Характеристика	Компонент состава, мас. %												
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃
Среднее значение	46,52	0,63	15,23	6,75	1,39	0,17	15,37	11,61	1,28	0,51	0,05	0,11	0,11
Среднеквадратичное отклонение	0,483	0,108	0,392	0,322	0,374	0,025	0,379	0,182	0,261	0,172	0,008	0,008	0,028
Средний коэффициент вариации	1,04	17,16	2,57	4,76	26,85	15,27	2,47	1,56	20,44	33,94	16,66	7,37	24,52
Минимальное значение	45,90	0,56	14,90	6,29	1,00	0,14	15,01	11,39	1,08	0,35	0,04	0,10	0,08
Максимальное значение	47,04	0,79	15,79	7,00	1,90	0,20	15,85	11,81	1,65	0,75	0,06	0,14	0,14

Приложение 14

Характеристика литого материала, состав 6

Характеристика	Компонент состава, мас. %												
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃
Среднее значение	45,28	0,62	16,01	6,22	1,42	0,18	14,79	11,51	1,53	0,77	0,04	0,32	0,39
Среднеквадратичное отклонение	0,377	0,015	0,436	0,118	0,464	0,023	0,421	0,225	0,052	0,090	0,006	0,009	0,038
Средний коэффициент вариации	0,83	2,36%	2,72	1,89	32,59	12,55	2,85	1,95	3,41	11,60	16,50	2,85	9,62
Минимальное значение	45,00	0,60	15,50	6,10	1,03	0,15	14,37	11,25	1,49	0,69	0,03	0,30	0,34
Максимальное значение	45,84	0,63	16,37	6,38	1,90	0,20	15,16	11,80	1,60	0,85	0,04	0,42	0,42

Приложение 15
Характеристика литого материала, состав 7

Характеристика	Компонент состава, мас. %												
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃
Среднее значение	45,62	0,66	15,71	5,89	1,74	0,19	13,54	11,35	1,79	0,63	0,07	0,42	0,52
Среднеквадратичное отклонение	0,455	0,045	0,330	0,143	0,498	0,021	0,352	0,353	0,124	0,182	0,015	0,014	0,030
Средний коэффициент вариации	1,00	6,89	2,10	2,42	28,70	11,47	2,60	3,11	6,96	28,70	22,41	3,36	5,83
Минимальное значение	45,00	0,60	15,43	5,71	1,00	0,15	13,30	11,11	1,70	0,52	0,05	0,41	0,50
Максимальное значение	45,96	0,70	16,00	6,01	2,10	0,20	14,04	11,86	1,97	0,90	0,09	0,56	0,56

Приложение 16
Характеристика литого материала, состав 8

Характеристика	Компонент состава, мас. %												
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃
Среднее значение	44,63	0,72	16,90	5,09	2,29	0,18	13,68	11,12	2,28	0,67	0,08	0,64	0,74
Среднеквадратичное отклонение	0,457	0,061	0,082	0,122	0,238	0,027	0,349	0,216	0,173	0,066	0,004	0,021	0,076
Средний коэффициент вариации	1,02	8,56	0,48	2,39	10,37	14,42	2,55	1,94	7,59	9,84	4,91	3,33	10,29
Минимальное значение	44,00	0,68	16,80	5,00	1,95	0,16	13,40	11,00	2,11	0,60	0,08	0,61	0,68
Максимальное значение	44,97	0,81	17,00	5,26	2,50	0,21	14,12	11,44	2,43	0,72	0,09	0,84	0,84

Приложение 17

Характеристика литого материала, состав 9

Характеристика	Компонент состава, мас. %												
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S	V ₂ O ₅	Fe
Среднее значение	46,79	0,63	14,96	6,86	1,20	0,21	15,47	11,65	0,99	0,47	0,06	0,15	0,48
Среднеквадратичное отклонение	0,294	0,042	0,326	0,187	0,245	0,040	0,456	0,346	0,218	0,256	0,006	0,022	0,023
Средний коэффициент вариации	0,63	6,69	2,18	2,73	20,42	18,68	2,95	2,97	21,88	55,02	9,28	14,45	4,68
Минимальное значение	46,43	0,60	14,70	6,60	0,90	0,16	14,90	11,32	0,83	0,10	0,06	0,13	0,45
Максимальное значение	47,12	0,69	15,40	7,00	1,50	0,24	16,00	12,10	1,30	0,67	0,07	0,50	0,50

Приложение 18

Характеристика литого материала, состав 10

Характеристика	Компонент состава, мас. %												
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S	V ₂ O ₅	Fe
Среднее значение	45,42	0,77	15,04	6,39	0,70	0,32	15,88	11,91	0,73	0,54	0,11	0,40	1,49
Среднеквадратичное отклонение	0,534	0,025	0,202	0,123	0,141	0,026	0,500	0,065	0,031	0,072	0,010	0,003	0,009
Средний коэффициент вариации	1,18	3,24	1,34	1,93	20,20	8,20	3,15	0,55	4,28	13,50	8,51	0,70	0,58
Минимальное значение	44,96	0,75	14,78	6,25	0,60	0,30	15,40	11,86	0,69	0,45	0,10	0,40	1,49
Максимальное значение	45,90	0,80	15,20	6,55	0,90	0,36	16,31	12,00	0,77	0,60	0,12	1,50	1,50

Приложение 19

Характеристика литого материала, состав 11

Характеристика	Компонент состава, мас. %												
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S	V ₂ O ₅	Fe
Среднее значение	46,12	0,90	14,90	6,06	1,90	0,45	14,79	10,98	0,70	0,27	0,15	0,55	1,92
Среднеквадратичное отклонение	0,202	0,107	0,138	0,122	0,179	0,049	0,193	0,056	0,016	0,033	0,002	0,031	0,090
Средний коэффициент вариации	0,44	11,81	0,93	2,00	9,42	10,77	1,31	0,51	2,33	12,23	1,40	5,66	4,68
Минимальное значение	45,90	0,82	14,80	5,95	1,70	0,40	14,62	10,90	0,68	0,24	0,15	0,53	1,80
Максимальное значение	46,29	1,06	15,10	6,23	2,05	0,50	15,00	11,03	0,72	0,30	0,15	2,00	2,00

Характеристика литого материала, состав 12

Приложение 20

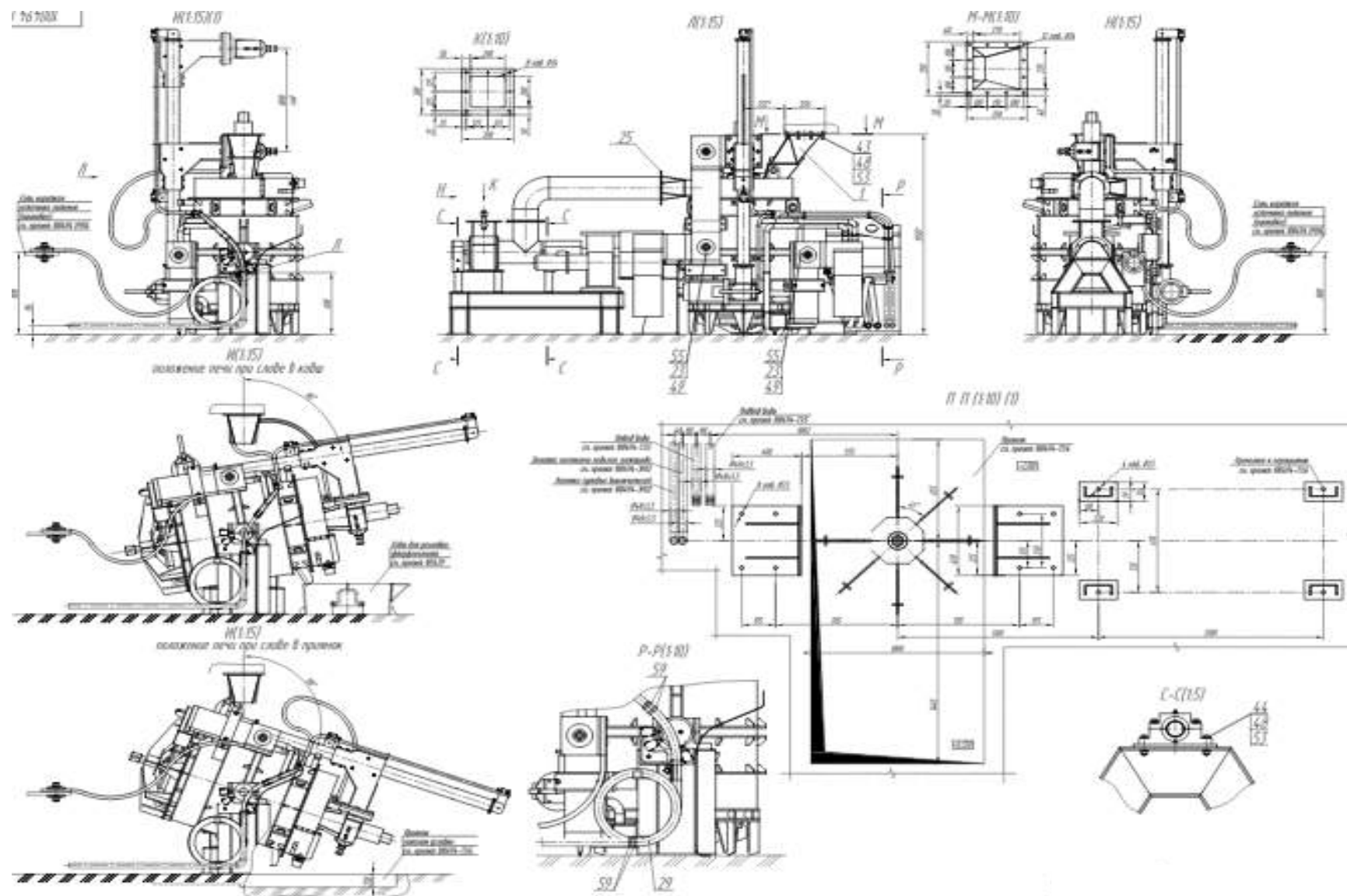
Характеристика	Компонент состава, мас. %												
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S	V ₂ O ₅	Fe
Среднее значение	45,23	0,96	14,64	5,11	1,70	0,57	15,67	10,70	0,67	0,29	0,20	0,85	2,97
Среднеквадратичное отклонение	0,255	0,050	0,496	0,203	0,273	0,047	0,678	0,173	0,069	0,021	0,005	0,059	0,048
Средний коэффициент вариации	0,56	5,20	3,38	3,97	16,06	8,31	4,33	1,62	10,24	7,17	2,39	6,95	1,62
Минимальное значение	45,00	0,89	13,90	4,90	1,50	0,50	14,78	10,56	0,60	0,26	0,20	0,79	2,90
Максимальное значение	45,50	1,00	14,90	5,35	2,08	0,60	16,44	10,90	0,73	0,30	0,21	3,00	3,00

Приложения 21

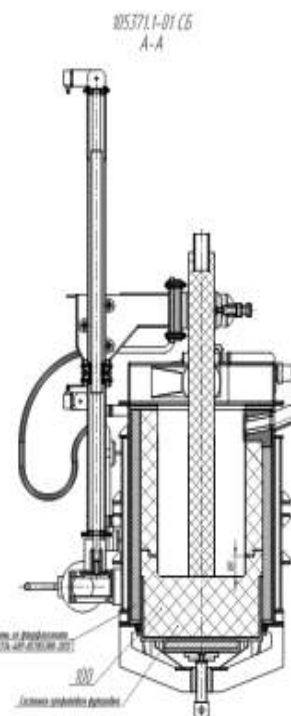
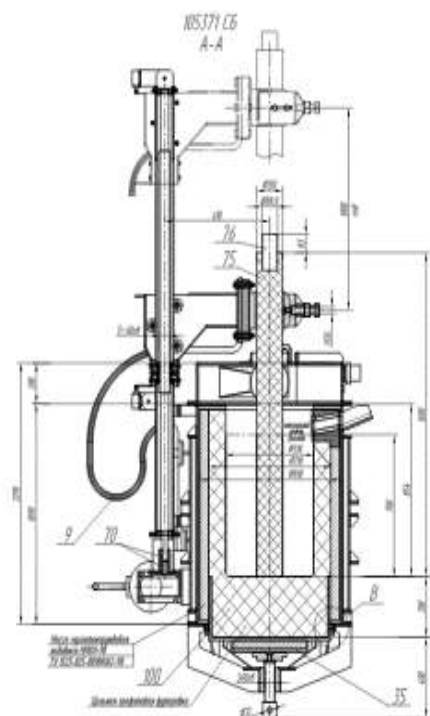
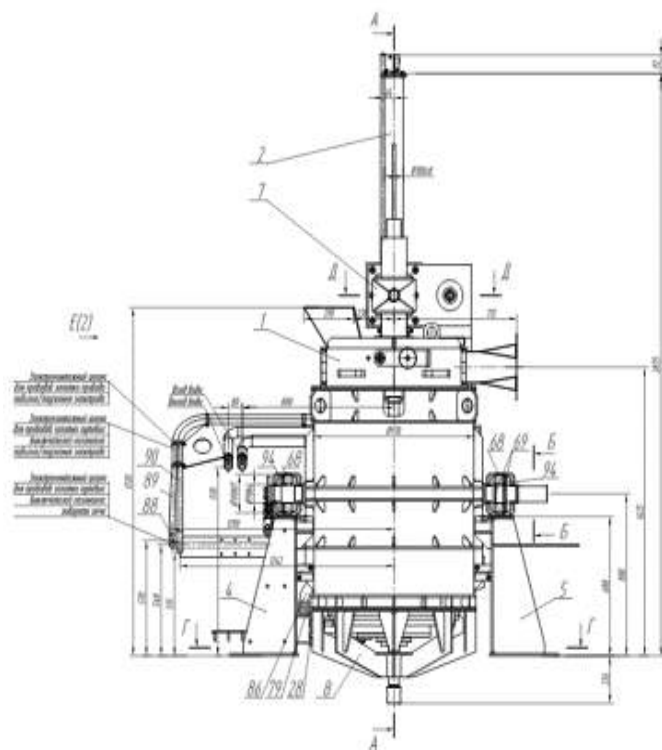
Характеристика литого материала, состав 14

Характеристика	Компонент состава, мас. %												
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃
Среднее значение	44,66	0,58	14,50	7,08	1,45	0,23	15,12	11,40	0,89	0,35	0,06	0,14	2,95
Среднеквадратичное отклонение	0,623	0,104	0,355	0,291	0,397	0,050	0,578	0,205	0,077	0,212	0,012	0,002	0,115
Средний коэффициент вариации	1,40	17,86	2,45	4,11	27,32	21,94	3,82	1,80	8,59	60,85	20,03	1,42	3,91
Минимальное значение	43,67	0,40	14,10	6,52	1,16	0,15	14,00	11,11	0,83	0,10	0,04	0,14	2,80
Максимальное значение	45,38	0,70	15,14	7,58	1,99	0,29	15,85	11,77	1,00	0,67	0,08	0,14	3,10

Схема плавильного комплекса

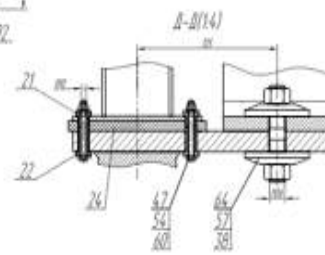
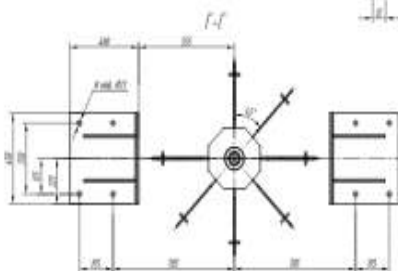
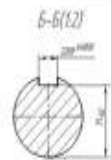
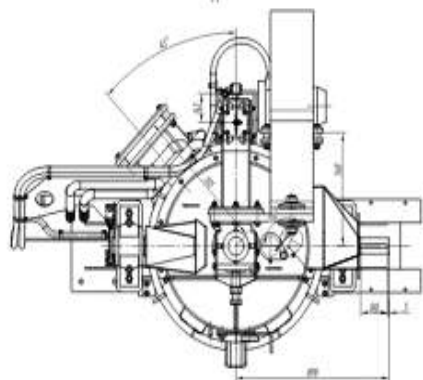


Конструкция плавильной печи



Техническое описание изделия (НС571 С6)

1) Печь	материал	сталь 12Х18Н10Т
2) Верхний узел	материал	сталь 12Х18Н10Т
3) Двигатель	материал	сталь 12Х18Н10Т
4) Вал	материал	сталь 12Х18Н10Т
5) Шестерня	материал	сталь 12Х18Н10Т
6) Вал шестерни	материал	сталь 12Х18Н10Т
7) Шестерня	материал	сталь 12Х18Н10Т
8) Вал шестерни	материал	сталь 12Х18Н10Т
9) Вал шестерни	материал	сталь 12Х18Н10Т
10) Вал шестерни	материал	сталь 12Х18Н10Т
11) Вал шестерни	материал	сталь 12Х18Н10Т
12) Вал шестерни	материал	сталь 12Х18Н10Т
13) Вал шестерни	материал	сталь 12Х18Н10Т
14) Вал шестерни	материал	сталь 12Х18Н10Т
15) Вал шестерни	материал	сталь 12Х18Н10Т
16) Вал шестерни	материал	сталь 12Х18Н10Т
17) Вал шестерни	материал	сталь 12Х18Н10Т
18) Вал шестерни	материал	сталь 12Х18Н10Т
19) Вал шестерни	материал	сталь 12Х18Н10Т
20) Вал шестерни	материал	сталь 12Х18Н10Т
21) Вал шестерни	материал	сталь 12Х18Н10Т
22) Вал шестерни	материал	сталь 12Х18Н10Т
23) Вал шестерни	материал	сталь 12Х18Н10Т
24) Вал шестерни	материал	сталь 12Х18Н10Т
25) Вал шестерни	материал	сталь 12Х18Н10Т



1) Печь
2) Верхний узел
3) Двигатель
4) Вал
5) Шестерня
6) Вал шестерни
7) Шестерня
8) Вал шестерни
9) Вал шестерни
10) Вал шестерни
11) Вал шестерни
12) Вал шестерни
13) Вал шестерни
14) Вал шестерни
15) Вал шестерни
16) Вал шестерни
17) Вал шестерни
18) Вал шестерни
19) Вал шестерни
20) Вал шестерни
21) Вал шестерни
22) Вал шестерни

**Протокол лабораторных испытаний по определению механических характеристик
синтезированных камнелитых силикатных материалов**

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Пермский государственный национальный исследовательский университет»**

614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
Тел.: (342) 239-64-35. Факс: (342) 237-16-11. E-mail: info@psu.ru



УТВЕРЖДАЮ:
Зав. кафедрой «МСС и ВТ»
профессор, д.ф.-м.н.
А.Л. Свистков
» _____ 20 г.

**ПРОТОКОЛ
Лабораторных испытаний
по определению механических характеристик каменного литья**

В лаборатории кафедры «Механики сплошных сред и вычислительных технологий» (МСС и ВТ) ПГНИУ на универсальной испытательной машине (УИМ) марки Zwick – Z250 (Германия) были проведены испытания по определению механических характеристик каменного литья, полученного совместно с ФГБОУ ВПО «Пермский национально исследовательский политехнический университет и ОАО «ПЗГО».

Объект исследования

Образцы каменного литья 20x10x10 мм. и в форме плитки 170x120x28 мм.
Химический состав камнелитого материала, мас. %: SiO₂ 43–45, Al₂O₃ 15–16, CaO 9–17, FeO 5–8, MgO 8–9, Fe₂O₃ 3–5, TiO₂ 1–1,5, K₂O и/или Na₂O 2,5 – 4, Cr₂O₃ 2–2,5 и CaF₂ 1,5–2.

1. Методы испытаний

Все измерения, происходящие в ходе испытания, а так же все входные и выходные значения фиксировались и обрабатывались с помощью универсального программного обеспечения TestXpert, которое входит в комплектацию установки.

Результаты испытаний традиционно выражались в виде диаграммы, в координатах которых обычно заложено две характеристики материала, чаще всего это величина нагрузки и величина деформации, а так же числовые значения показателей нагрузки, при которой происходило разрушение образцов.

1.1. Испытания на одноосное сжатие

Испытания проводились согласно ГОСТ 21153.2-84 «Породы горные. Методы определения предела прочности при одноосном сжатии».

1.2. Испытания на трехточечный изгиб (при разных климатических условиях)

Испытания проводились согласно ГОСТ 21153.6-75 «Породы горные. Методы определения предела прочности при изгибе». Для воссоздания заданных климатических условий использовалась специализированная климатическая камера ПРА серии temp, позволяющая имитировать различные условия, в которых будет использоваться изделие. Камера позволяет моделировать воздействие различных температур в диапазоне от – 60 до +180 °С.

Охлаждение и нагрев образцов производился в климатической камере следующим образом: в диапазоне времени 1 – 1,5 часа выход на заданный температурный режим с постепенным и равномерным увеличением или уменьшением температуры, после осуществлялась выдержка образца при заданной температуре на протяжении 1 часа.

2. Результаты испытаний

2.1. Испытания на одноосное сжатие

В процессе проведения испытаний разрушение образцов происходило постепенно, имело характер растрескивания и при разрушении образец практически раздробился на множество осколков. Характерной особенностью отмечено, что сердцевина образцов в той точке, где была

приложена нагрузка оставалась целой даже после того, как от него откололось уже 60% всего объема.

С ростом скорости деформирования, численное значение прочности на сжатие практически не изменяются, в отличие от формы самих диаграмм, иллюстрирующих изменение величины деформации от напряжения, так с увеличением скорости нагружения пики на них становятся все более пологими.

Общий уровень предела прочности на сжатие испытуемого каменного литья составил 250-300 МПа.


3.2 Испытания на трехточечный изгиб (при разных климатических условиях)

В результате проведенных испытаний были получены графические зависимости величины деформации от величины нагрузки. Величина предела прочности на изгиб составила 60-70 МПа, величина деформации при этом составила 0,2 – 0,3 мм. Полученные данные говорят о характерном хрупком разрушении.


3. Выводы

Процессы деформирования в исследуемом материале вызваны неоднородными изменениями его структуры и накоплением межструктурного напряжения, которое приводит к формированию в материале зоны сдвига, разрыхления и уплотнения. Под действием сжимающей нагрузки в камелитых материалах формируется сеть полос локализованного сдвига, разбивающая материал на отдельные фрагменты, сопоставимые по размеру с длиной участка воздействия.

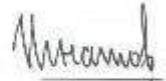
Профессор, д.т.н.,
ПГНИУ каф. «МСС и ВТ»

 / В.Н. Аптуков /

Зав. лаб.,
ПГНИУ каф. «МСС и ВТ»

 / А.Ф. Мерзляков /

Руководитель работы,
проф., д-р техн. наук ПНИПУ каф. «СП и ТКМ»

 / М.Н. Игнатов /

Отв. исполнитель, к.т.н, с.н.с. ПКЦОТ

 / А.М. Игнатова /

Исполнитель,
аспирант ПНИПУ каф. «СП и ТКМ»

 / А.О. Артемов /

Акт испытаний оценки стойкости камнелитого силикатного материала под действием динамических нагрузок

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт механики сплошных сред
Уральского отделения Российской академии наук

Ул. Акад. Королёва, 1, г. Пермь, 614013
Тел.: (342) 237-84-61. Факс: (342) 237-84-87. E-mail: mvr@icmm.ru



УТВЕРЖДАЮ:

Зав. лабораторией

физических основ прочности,

профессор, д.ф.-м.н.

Наймак О.Б.

20 г.

АКТ

испытаний оценки стойкости камнелитого материала под действием динамических нагрузок

В феврале 2012 г. в лаборатории физических основ прочности ИМСС УрО РАН на баллистической установке для испытаний на пробивание и экспериментальной установке для динамических испытаний «стержень Гопкинсона-Кольского» с использованием инфракрасной камеры были испытаны образцы камнелитого материала, полученного совместно с ОАО «ПЗГО» и ФГБОУ ВПО «Пермский национально исследовательский политехнический университет», с целью исследования диссипативных свойств и деформационного поведения материала в условиях высокочастотных динамических нагрузок.

1. Объект исследования

Образцы камнелитого материала в форме дисков $\varnothing 30 \pm 1$ мм и толщиной 5 ± 1 мм.

Химический состав камнелитого материала, мас. %: SiO_2 43–45, Al_2O_3 15–16, CaO 9–17, FeO 5–8, MgO 8–9, Fe_2O_3 3–5, TiO_2 1–1,5, K_2O и/или Na_2O 2,5–4, Cr_2O_3 2–2,5 и CaF_2 1,5–2.

2. Методы испытаний

2.1. Испытания на высокоскоростное пробивание

Для разгона ударника в стволе используются поддоны из эбонита и полиамида, внешний диаметр которых соответствует калибру ствола. Для создания воздушной прослойки с целью уменьшения трения поддона при движении в поддоне были сделаны специальные канавки. В качестве ударника использовался стержень из высокоуглеродистой стали диаметром 5 мм, длиной 50 мм и массой 7,4 гр.

Скорость ударника задается давлением воздуха в камере и длиной разгона ударника. Выстрел происходит путем открытия в воздушной камере специального клапана. Скорость поддона с ударником определяется измерением времени пролёта между двумя фотодатчиками. Перед мишенью установлен отсекающий диск, внутренний диаметр, которого меньше внешнего диаметра поддона, но больше диаметра ударника. При соударении с отсекающим диском поддон тормозится и разрушается, а ударник продолжает движение до соударения с мишенью. При взаимодействии ударника с мишенью реализуется разрушение мишени. Продолжающее движение после пробивания преграды ударник и фрагменты мишени улавливаются приемной камерой с помощью мягкого наполнителя, не искажающего фрагментов мишени.

2.2. Исследование деформационного поведения в условиях сжатия на стержне Гопкинсона-Кольского

Принцип действия установки для динамических прочностных испытаний на сжатие основан на реализации метода Кольского с использованием разрезного стержня Гопкинсона. Установка включает в себя пневматическое нагружающее устройство газовая пушка со стволом калибром 19 мм, компрессор, комплекс измерительно-регистрающей аппаратуры, комплекты разрезных стержней Гопкинсона диаметром 25 мм. Разрезной стержень Гопкинсона для испытаний на сжатие состоит из двух стержней диаметром 25 мм нагружающего и опорного. При этом опорный стержень имеет свободный задний торец. Стержни, изготовленные из мартенситно-старяющей стали

03Н18К9М5ТЮ–ВИ с высоким пределом текучести, закрепляются на жёсткой раме и центрируются во фторопластовых подшинниках скольжения, позволяющих с помощью регулировочных элементов производить юстировку положения стержней для обеспечения соосности стержней между собой и падающим ударником.

При проведении испытаний по вышеописанным методикам для исследования диссипативных свойств необходимо оценить диссипацию энергии в режиме реального времени. Для этого использовалась инфракрасная камера CEDIP Silver 450M. Основные технические характеристики камеры: чувствительность не менее 25 мК при 300 °К, спектральный диапазон 3-5 мкм, максимальный размер кадра 320x240 точек.

В результате исследования разрушения мишеней в режиме реального времени были определены температурные поля в различные моменты времени, что позволяет делать выводы о диссипации энергии в процессе разрушения мишеней.

Результаты испытаний

2.3. Испытания на высокоскоростное пробивание

По результатам исследования установлено, что образцы каменного литья обладают значительной диссипативной способностью. Образцы разрушались на множество частей, значительная часть осколков перешла в мелкодисперсную фазу с размером 0,5-1 мм.

С увеличением скоростей соударения и массы ударников происходило уменьшение фрагментов разрушения мишени. При скорости 650м/с и длинном ударнике характерный размер фрагментов ~0.5-1.0мм. При скорости 65м/с и соударении шариком характерный размер фрагментов ~5-10мм.

При более высоких скоростях соударения диссипация энергии происходит во множестве областей, при более низких скоростях соударения диссипация энергии интенсивно происходит в небольшом количестве очагов.

2.3. Исследование деформационного поведения в условиях сжатия на стержне Гопкинсона-Кольского

Установлено, что при скоростях деформаций $\sim 2,5 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$ образцы разрушаются на мелкие фрагменты с характерным размером менее 1мм, что свидетельствует о высокой степени диссипации энергии.


Температура при разрушении на поверхности образца находится в диапазоне 100 – 200°С, т.е. в процессе диссипации происходит трансформация кинетической энергии в тепловую посредством разрушения сети аморфных прослоек и, как следствие, распад испытуемого материала на отдельные кристаллические частицы.

3. Выводы

Таким образом, в результате проведённых испытаний установлено, что камнелитой материал обладает высокой способностью к диссипации механической энергии, возникающей при соударении с поражающим элементом, о чем свидетельствует интенсивное выделение тепла при разрушении образцов, температура распределяется неравномерно, очаги нагрева связаны с образованием поверхностей разрушения.

Образцы распадаются на значительное количество мелких фрагментов, на образование свободной поверхности которых затрачивается значительная механическая энергия.

с.н.с. лаборатории физических основ прочности
ИМСС УрО РАН, к.ф.-м.н., доцент

 / Соковиков М.А./


с.н.с. лаборатории физических основ прочности
ИМСС УрО РАН, к.ф.-м.н.

 / Уваров С.Н./

Руководитель работы,
проф., д-р техн. наук ПНИПУ каф. «СП и ТКМ»

 /М.Н. Игнатов/

Отв. исполнитель, к.т.н, с.н.с. ПКЦОТ

 /А.М. Игнатова/

Исполнитель,
аспирант ПНИПУ каф. «СП и ТКМ»

 /А.О. Артемов/

Акт выпуска опытной партии камнелитых силикатных плит



623107, Свердловская обл. г. Первоуральск, ул. Серова 4а. e-mail: pzgo@uralgtr.ru, www.pzgo.ru
 Факс [3439] 64-97-99, 23-13-38. Телефон: приемная 279-800, факс-25-33-10, отдел сбыта 23-16-49

ИНН 6625000647.
 Р/С 40702810916420100163 в Первоуральском отделении №1779
 в Уральском банке СБ РФ г. Екатеринбурга
 К/С 30101810500000000674 БИК 046577674
 Код ОКПО 05773333, Код ОКВЭД 29.52
 ОГРН 1026601502003

отгрузочные реквизиты:
 ст. Первоуральск, Свердловской ж.д.
 Код станции 781701
 Код предприятия 5698208

Исходящий № _____ от _____ 20 ____ г.

АКТ
выпуска опытной партии камнелитых плит

Мы, нижеподписавшиеся, представители ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», проф., д-р техн. наук М.Н. Игнатов, с.п.с., к.т.н. А.М. Игнатова и аспирант А.О. Артемов кафедры «Сварочное производство и технология конструкционных материалов» с одной стороны, технический директор В.П. Жаров, технический консультант В.Л. Попов ОАО «ПЗГО» с другой стороны, составили настоящий акт о том, что 24 августа 2011 г. на опытно-производственном участке ОАО «Первоуральский завод горного оборудования» в соответствии с технологией завода и по ТУ 1104-023-05773333-2008, выпустили опытную партию камнелитых плиток размером 100x100x15 мм. в количестве 30 шт., предназначенных для испытаний на ударное воздействие пробойниками (пустеустойкость).

Исходным сырьем для изготовления камнелитых плит служит горнблендит Качканарского месторождения Исковского района Свердловской области – горная порода основного состава, модифицированная введением дополнительных добавок полевого шпата (фторида кальция CaF_2) и хромитовой руды (оксида хрома Cr_2O_3). Полученное каменное литье оптимального усредненного состава содержит компоненты при следующем соотношении, мас. %: SiO_2 43–45, Al_2O_3 15–16, CaO 9–17, FeO 5–8, MgO 8–9, Fe_2O_3 3–5, TiO_2 1–1,5, K_2O и/или Na_2O 2,5–4, Cr_2O_3 2–2,5 и CaF_2 1,5–2.

Полученное каменное литье обладает следующими показателями физико-механических свойств: плотность 2,9 г/см³, предел прочности при сжатии 250–300 МПа, предел прочности на изгиб 60–70 МПа, микротвердость 15 ГПа, ударная вязкость 2,5 кДж/м².

Данная опытная партия плиток предполагается для использования при испытаниях на ударное воздействие на полигонах специализированных предприятий и лабораторий.

Технический директор ОАО «ПЗГО»

Технический консультант ОАО «ПЗГО»

Руководитель работы,
 проф., д-р техн. наук ПНИПУ каф. «СП и ТКМ»

Отв. исполнитель, к.т.н. с.п.с. ПКЦОТ

Исполнитель,
 аспирант ПНИПУ каф. «СП и ТКМ»



/В.П. Жаров/

/В.Л. Попов/

/М.Н. Игнатов/

/А.М. Игнатова/

/А.О. Артемов/

Акт полигонных испытаний камнелитых силикатных материалов на пулепробиваемость и воздействие кумулятивной струи

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель начальника Пермского военного
института ВВ МВД России, к.п.н., доцент
полковник

« » 20 г. А.В. Киевский

АКТ

полигонных испытаний камнелитых плиток на пулепробиваемость и воздействие кумулятивной струи

В мае 2012 г. в условиях учебного центра Пермского военного института внутренних войск МВД России в соответствии с требованиями ГОСТ Р 50744-95 «Бронеодежда. Классификация и основные требования», были проведены полигонные испытания на пулестойкость и воздействие кумулятивной струи образцов камнелитых плиток, полученных совместно с ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» и ОАО «Первоуральский завод горного оборудования».

1. Объект исследования

Плиты каменного литья размером 100x100x15 мм.

Химический состав камнелитых плиток, мас. %: SiO₂ 43–45, Al₂O₃ 15–16, CaO 9–17, FeO 5–8, MgO 8–9, Fe₂O₃ 3–5, TiO₂ 1–1,5, K₂O и/или Na₂O 2,5–4, Cr₂O₃ 2–2,5 и CaF₂ 1,5–2.

2. Методы испытания

2.1. Испытания на пулестойкость

Изготовленные плиты каменного литья размером 100x100x15 мм. подвергли полигонным испытаниям в соответствии с требованиями ГОСТ Р 50744-95 на пулестойкость – свойство элементов броневой защиты противостоять сквозному пробитию метаемыми элементами или их фрагментами. В таблице 1 приведен перечень использованных при этом регламентированных средств поражения, их характеристики и условия испытаний.

Таблица 1

Характеристики средств поражения и условия испытаний каменного литья на пулестойкость

Характеристики средств поражения и условия испытаний	Средство поражения			
	Пистолет Макарова (ПМ)	Автомат АК-74	Снайперская винтовка СВД (1)	Снайперская винтовка СВД (2)
индекс патрона	9-мм пистолетный патрон 57-Н-181С с пулей Пет	5,45-мм патрон 7Н6 с пулей ПС	7,62-мм патрон 57-Н-323С с пулей ЛПС	7,62-мм патрон 7-Б3-3 с пулей Б-32
Тип сердечника	Стальной	Стальной	Стальной	Специальный
Масса, г	5,9	3,4	9,6	10,4
Скорость, м/с	305-325	890-910	820-840	800-835
Дистанция, м	5	7	7	7

2.2. Испытания на воздействие кумулятивной струи

Для реализации кумулятивного действия в полигонных условиях было использовано взрывчатое вещество тринитротолуол (ТНТ) массой 50 гр., капсуля-детонатор, кумулятивная облицовка из стали Ст3 толщиной 0,8мм конической формы, со следующими геометрическими параметрами: h=45мм, Ø=30 мм.

Эксперимент осуществлялся следующим образом: кумулятивный заряд устанавливался на поверхность камнелитой плитки, которая находится на бронепластине толщиной 7 мм. Для оценки защитных свойств камнелитой плитки, рядом установлен кумулятивный заряд прямо на поверхность бронепластины. В обоих вариантах от поверхности заряда до преграды соблюдается фокусное расстояние порядка 30 мм для полноценного формирования кумулятивной струи на поверхности исследуемого материала.

3. Результаты испытаний

3.1. Пулестойкость

Пластины из камнелитого материала успешно прошли испытания на пулепробиваемость. По результатам эксперимента не наблюдалось пробития пластины. При попадании пули в экспериментальные пластины из каменного литья происходило их разрушение – в месте контакта пули и пластины происходит образование большого количества маленьких осколков. При этом продвижения пули или маленьких осколков дальше пластины нет, что свидетельствует о диссипации энергии пули пластиной каменного литья, т.е. пуля уже не обладает достаточной энергией, чтобы пробить пластину каменного литья и ранить мягкие ткани человека.

Указанный материал по пулестойкости соответствует 6 классу защитной структуры бронеодежды, определяемому по баллистической таблице, приведенной в ГОСТ Р50744-95, в зависимости от применяемого средства поражения.

3.2. Воздействие кумулятивной струи

В случае, когда кумулятивный заряд был установлен прямо на поверхность бронепластины, произошло формирование кумулятивной струи, которая пробила в бронепластине сквозное отверстие диаметром 2 – 3 мм и сформировала углубление в форме лунки в плотно утрамбованном грунте под бронепластиной.

В случае, когда в качестве пассивной защиты использовалась камнелитая плитка, повреждений на бронепластине обнаружено не было. Образец из камнелитой плитки под действием детонационной волны и кумулятивной струи разрушился полностью на куски мелкого и среднего размера, выполнил защитные функции в полном объеме.

4. Выводы

Результаты проведенных полигонных испытаний доказывают целесообразность рассматривать каменное литье в качестве материала для элементов бронезащиты. Можно охарактеризовать каменное литье как современный и перспективный материал для конструкций бронепреград и защит от поражения военнослужащих и военной техники.

Начальник кафедры КАВ, к.т.н., доцент
полковник

Профессор кафедры КАВ, д.т.н., профессор

Доцент кафедры КАВ, к.т.н., доцент
полковник

Доцент кафедры КАВ, к.т.н.

Руководитель работы,
проф., д-р техн. наук ПНИПУ каф. «СП и ТКМ»

Отв. исполнитель, к.т.н, с.н.с. НКЦОТ

Исполнитель,
аспирант ПНИПУ каф. «СП и ТКМ»



Подпись *С.И. Чазов* заверяю

Начальник отдела кадров
Пермского военного института
ВВ-МВД России
полковник

С.И. Чазов

20 25 г.

С.М. Мешеряков / Мешеряков С.М. /

В.В. Казлов / Казлов В.В. /

А.В. Черноземцев / Черноземцев А.В. /

Н.Н. Кузьмин / Кузьмин Н.Н. /

М.Н. Игнатов / М.Н. Игнатов /

А.М. Игнатов / А.М. Игнатов /

А.О. Артемов / А.О. Артемов /