

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХРОМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В РЕЖИМЕ СВ-СИНТЕЗА

С.М. Фоменко¹, Н.Т. Рахым^{1*}, С. Толендиулы^{1,2}, А. Акишев¹,
М.Т. Бекджанова¹, З. Кунес^{1,3}

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

²Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева,
ул. Сатпаева, 22, Алматы, Казахстан

³Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, пр. Аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

Работа посвящена изучению технологий и синтеза композитов, содержащих высокотемпературные карбиды и МАХ-фазы, повышающие технические и химические свойства огнеупоров. Используя уникальные свойства хромитовых и цирконового концентратов, получены углеродсодержащие огнеупорные материалы методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Проанализированы и обобщены экспериментальные исследования. Определены фазовый и химический состав полученных углеродсодержащих композитов и измерены прочностные характеристики. В цирконовом концентрате при СВС образуется наиболее стойкие и полезные карбиды ZrC и SiC, а хромитовый обладает высокой окислительной способностью, что позволяет достичь высоких температур синтеза. Исследование полученных композитов показало, что в процессе СВ-синтеза в углеродной среде образуются МАХ-фазы типа $Cr_xSi_yC_z$, Cr_2SiC , Cr_5Si , SiC, усиливающие технические и химические свойства огнеупорных материалов. Определен оптимальный состав огнеупорного материала на основе комбинации хромитового и цирконового концентратов, содержащий графита 15 масс.% и алюминиевого порошка 18 масс.%, при котором наблюдается максимум прочности (20-25 МПа).

Ключевые слова: хромитовый и цирконового концентраты, углеродсодержащий огнеупорный материал, МАХ-фазы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

1. Введение

В настоящее время существует целый ряд современных методов получения огнеупоров с помощью СВ-синтеза, которые отражают динамику развития этой перспективной отрасли. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез твердых химических соединений (СВС) – новый технологический процесс получения материалов, основанный на проведении экзотермической химической реакции взаимодействия исходных реагентов в режиме горения.

Наиболее привлекательная сторона СВС, определяющая постоянный интерес к этому явлению, состоит в возможности получения ценных продуктов химических реакций в виде порошков или готовых формованных изделий в одну стадию непосредственно в процессе СВС. Общий подход к синтезу углеродсодержащих огнеупорных материалов заключается в проведении алюмотермического твердофазного горения оксидов металлов в режиме СВС в присутствии углерода. Используя в качестве окислителей оксиды переходных металлов, таких как хром, титан, цирконий и др. можно

*Ответственный автор
E-mail: nurik_10_96@list.ru (Н.Т. Рахым)

получить химически стойкие, высокоогнеупорные углеродсодержащие материалы. Продукты СВС представляют собой композиционный материал из тугоплавких соединений – оксида алюминия, карбида металла, углерода [1].

Огнеупорные материалы – изделия на основе минерального сырья, отличающиеся способностью сохранять свои свойства в условиях эксплуатации при высоких температурах, и которые служат в качестве конструкционных материалов и защитных покрытий. Сырье для огнеупорных материалов – простые и сложные оксиды (например, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , MgO-SiO_2), бескислородные соединения (например, графит, нитриды, карбиды, бориды, силициды), а также оксинитриды, оксикарбиды, сиалоны [2].

Хромиты – природные минеральные агрегаты, содержащие хром в концентрациях и количествах, при которых экономически целесообразно извлечение металлического хрома и его соединений. Химический состав хромитов колеблется в широких пределах – так, содержание CrO_3 от 14 масс.% до 62 масс.%, FeO от 0 масс.% до 18 масс.% и более 96 масс.%; велика также амплитуда колебаний содержания окиси магния, окиси алюминия, кремнезема. В зависимости от содержания хромшпинелидов различают бедные и массивные (богатые) хромиты [3, 4].

Огнеупорные материалы на основе хромитового концентрата широко используются в новой технике как высокотемпературные материалы с уникальным комплексом физических, физико-технических и химических свойств.

Хромит представляет собой химическое соединение $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$, содержащее 67,9 масс.% Cr_2O_3 и 32,1 масс.% FeO . Кроме того, он всегда содержит некоторые добавки, в основном MgO , Al_2O_3 , SiO_2 и т.д.

Основные свойства хромитовых огнеупоров: сравнительно высокая огнеупорность (~1850 °C), но низкая температура начала деформации (~1470 °C), термостойкость, не превышающая 20 воздушных теплосмен, хорошая сопротивляемость действию как кислот, так и основных шлаков, но разрушаются с образованием феррохрома в восстановительной атмосфере. Пористость спеченных образцов уменьшается с увеличением общего содержания углерода и повышается с увеличением содержания хрома [5].

К углеродсодержащим огнеупорам отно-

сятся изделия, в состав которых входит углерод и его соединения. Они отличаются высокой термической и эрозионной стойкостью, высокой теплопроводностью. Углеродистые тугоплавкие материалы обладают высокой теплопроводностью, хорошей химической стойкостью при контакте с металлическими расплавами, шлаком и футеровкой, применяемой для электротермических печей в области подконструкций, плавильных агрегатов для цветных металлов [6]. Идея добавления углерода в огнеупор первоначально возникла из наблюдения, что углерод хорошо противостоит воздействию расплавам шлаков и металлов за счет низкой смачиваемости. Таким образом, одной из основных функций углерода является предотвращение попадания жидкого агрессивного расплава в тело кирпича и последующего его разрушения [7].

Цирконистые огнеупоры включают такие группы: бадделеитовые, циркононовые, бадделеито-корундовые. Огнеупорной основой этих изделий является оксид ZrO_2 , имеющий температуру плавления 2700 °C. Особенностью этого оксида является его амфотерность: в кислой среде он проявляет щелочные свойства, в основной среде – кислотные [8].

Циркононовые огнеупоры (изделия) изготавливают из минерала циркона. В природном виде он содержит 56–57 масс.% ZrO_2 и 32–35 масс.% SiO_2 . В его состав входят такие примеси как Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 и др. При производстве огнеупоров исходный циркононовый концентрат предварительно спекают при 1600 °C и обрабатывают соляной кислотой для выведения примесей [9].

Устойчивость к шлаку цирконистографитового материала – очень важное свойство. Из литературных источников [10, 11] известно, что в инертной среде при температуре 1550 °C взаимодействия цирконистографитового материала со шлаком (шлакообразующей смесью) не происходит, а в окислительной среде процесс идет уже при 1450 °C.

МАХ-фазы представляют собой семейство тройных слоистых соединений с формальной стехиометрией $\text{M}_{n+1}\text{A}_x\text{X}_n$ ($n = 1, 2, 3 \dots$), где М – переходный d-металл; А – р-элемент (к примеру, Si, Ge, Al, S, Sn и др.); X – углерод или азот.

Слоистые тройные карбиды и нитриды d- и р-элементов (МАХ-фазы) проявляют уникальное сочетание свойств, характерных как для металлов, так и для керамики. Такие материалы обладают высокими значениями теплопроводности и электропроводности, прочности,

пониженным модулем упругости, превосходной коррозионной стойкостью в агрессивных средах, стойкостью к высокотемпературному окислению, а также легко подвергаются механической обработке, имеют высокую температуру плавления и являются достаточно стабильными при температурах до 1000 °С [12].

Используя правильное соотношение окислителей, таких как оксиды титана, хрома, циркония и кремния, можно получить химически стойкие, высокоогнеупорные углеродсодержащие материалы. Для оптимизации составов огнеупорных смесей были выбраны цирконовый и хромитовый концентраты. В цирконовом концентрате образуется наиболее стойкие и полезные карбиды ZrC и SiC, а хромитовый обладает высокой окислительной способностью что позволяет достичь высоких температур синтеза.

2. Экспериментальная часть

Для СВ-синтеза углеродсодержащих композиционных материалов были использованы следующие реагенты: алюминиевый порошок марки ПА-4 (чистота 99%), хромитовый концентрат (массовая доля оксида хрома Cr₂O₃ 47,65%); цирконовый концентрат (массовая доля двуоксида циркония ZrO₂ 66,23%); углерод в виде электродного графита (чистота 95%), порошок кремния (чистота 98,5%). В качестве связующего были использованы золь кремнезема и 15-ти % водный раствор MgSO₄. Золь кремнезема готовили путем гидролиза этилсиликата марки ЭС-40 слабым раствором серной кислоты. Были проведены эксперименты по определению оптимального соотношения компонентов для получения композиционных материалов.

Температура СВ-синтеза регистрировалась при помощи высокоточного пирометра Raytek 3I (пирометрический метод). Фазовый состав полученных материалов определяли с помощью рентгенофазового анализа на диф-

рактометре «Дрон-4М» с использованием кобальтового Ка-излучения. Полнота реакции определялась по фазовому составу продуктов синтеза. Прочностные свойства образцов определяли при помощи испытательной машины YES 2000 Туре. Анализ размеров структурных составляющих и их элементного состава синтезированных образцов проводился на растровом электронном микроскопе Quanta 200i 3D (ННЛОТ КазНУ им. аль-Фараби). Огнеупорность исследованных материалов определяли «методом пироскопов» (ГОСТ 21739-76).

3. Результаты и обсуждение

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

3.1. СВ-синтез углеродсодержащих композиций на основе хромитового концентрата

В таблицах 1 и 2 приведены результаты рентгенофазового анализа продуктов СВС. Из данных количественного рентгенофазового анализа (Таблица 1) установлено образование сложной многокомпонентной системы, включающей форстерит (Mg₂SiO₄), свободный оксид кремния (SiO₂), карбид кремния (SiC), алюмомагнезиальную шпинель (MgAl₂O₄), оксид алюминия, силикохром (Cr₂Si₃) и МАХ-фаза в виде Cr_xSi_yC_z. Преобладающим соединением в исследуемых массах является алюмомагнезиальная высокотемпературная шпинель (T_{пл} – 2105 °С), которой содержится от 15,9 (2 образец) до 55,5 масс.% (5 образец), затем силицид хрома (Cr₅Si₃) – 12,4–20,3 масс.% (3–5 масса),

Таблица 1. Результаты РФА образцов на основе хромитового концентрата

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

карбид кремния (SiC) – 6,6–8,2 масс.% (1, 3, 4 образец) и МАХ-фаза ($\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$) 4,8–8,0 масс.% (3, 4 образец). Показано, что связующие вещества (золя кремнезема и MgSO_4) оказывают влияние на формирование фазообразующих соединений. В присутствии золя кремнезема замечено образование форстерита, свободного оксида алюминия и оксида кремния, однако, силицид хрома (Cr_5Si_3) и МАХ-фаза ($\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$) уже не образуется (образцы 1 и 2).

Образцы, содержащие сульфат-магниевый связующий компонент с небольшой добавкой фтористого кальция, способствует синтезу силицида хрома (Cr_5Si_3) и МАХ-фазового соединения (Cr_2SiC). Причем последнее соединение (Cr_2SiC) характерно для изделия, содержащего 35 масс.% хромита и 33 масс.% углерода.

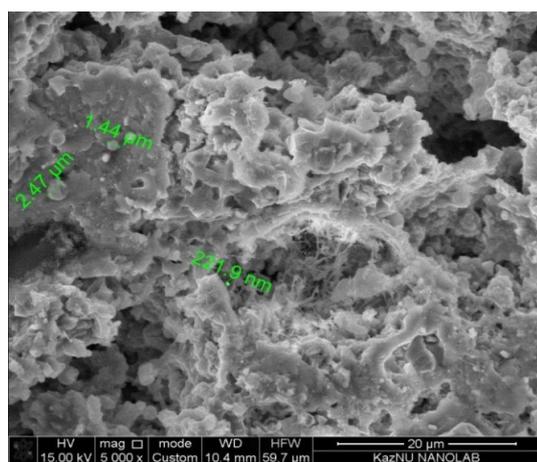
Растровые электронно-микроскопические исследования на микроскопе Quant200i3D показывают (рис. 1) процесс кристаллизации алюмомагнезиальной шпинели и карбида

кремния в виде конгломератов, связанных совместно силикатом хрома (Cr_5Si_3) и МАХ-фазовым образованием ($\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$), предположительно Cr_2SiC .

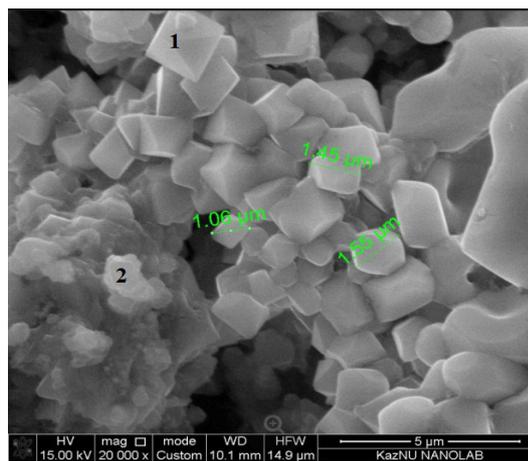
Из рис. 1 видно, что образец получился плотным (с мелкими порами) с размерами частиц в пределах от 0,8 до 3 μm .

Таким образом, в СВС-композициях установлено образование сложных многокомпонентных систем, состоящих из оксидов Mg_2SiO_4 , SiO_2 , MgAl_2O_4 и углеродсодержащие соединения SiC и МАХ-фазы $\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{C}_z$ – предположительно (Cr_2SiC).

Прочностные свойства образцов определяли при помощи испытательной машины YES 2000 Туре. Прочностные характеристики образцов изменяются в зависимости от содержания углерода в составе. Как видно из полученных кривых (рис. 2) предел прочности при сжатии значительно увеличивается (в 7–10 раз) при проведении СВС-синтеза в сравнении

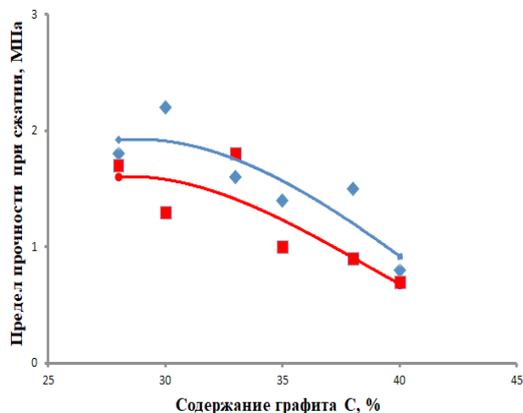


(a) – x5000

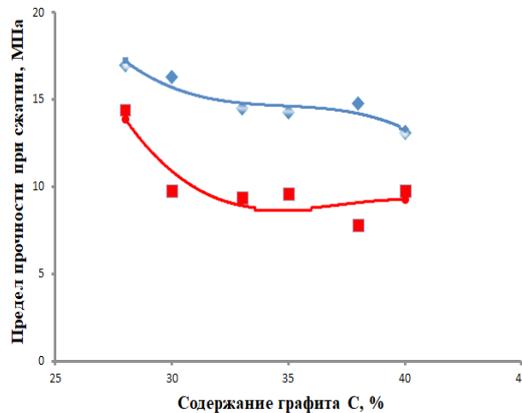


(б) – x2000

Рис. 1. Микрофотографии изделий на основе хромитового концентрата со связующим из сульфата магния.



(a) – до СВ-синтеза



(б) – после СВ-синтеза

Рис. 2. Физико-технические прочностные характеристики исследованных СВС-композитов на основе хромитового концентрата: 1 – связующее – сульфат магния; 2 – связующее – золя кремнезема.

с образцами не подвергнутых реакционному спеканию (рис. 2а). Характерно, что с увеличением содержания углерода в составе масс предел прочности при спекании находится в зависимости от связующего: с сульфатом магния прочность снижается с 13,5 до 9 МПа, а с золем кремнезема с 17,5 до 12 МПа. Причем, наиболее резкие колебания прочности наблюдаются в изделиях с сульфатом магния в точках с 27 до 33% углерода. С золем кремнезема кривая падения прочности от содержания углерода более плавная (рис. 2б).

Огнеупорность исследованных материалов определяли «методом пироскопов». Из испытуемых материалов изготавливали, согласно составам, конусы, которые устанавливали на огнеупорные подложки и ставили в печь. За огнеупорность принимали показатель, по которому испытуемый конус, наклоняясь в результате размягчения, коснулся вершиной подставки. Измерение температуры произ-

водили непрерывно с помощью оптического пирометра инфракрасного излучения Raitek Zi (интервал измерений 600–3000 °С).

Следует отметить, что при проведении экспериментов стандартные пироскопы-пирамиды с установленными температурами плавления не использовались в связи с высокими характеристиками замера и регистрации применяемого пирометра.

Результаты проведенных экспериментов и использованных приборов приведены на рис. 3 и 4.

В таблице 2 приведены результаты огнеупорности углеродсодержащих композитов на основе хромитового концентрата.

Из таблицы 2 видно, что огнеупорность связана с фазовым составом материала (таблица 1), которые образуются в процессе химической реакции составляющих компонентов – хромита, оксида алюминия, кремния, углеродистого графита и состава связующих композитов.

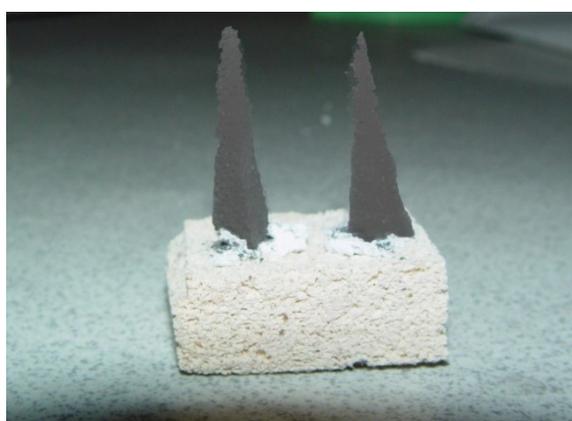


(a)



(б)

Рис. 3. Общий вид пирометра (а) и установка (б) для определения огнеупорности материалов: 1 – печь Таммана; 2 – зеркало-отражатель температурного излучения; 3 – пирометр Raitek Zi.



(а) – до испытания огнеупорности



(б) – после испытания огнеупорности

Рис. 4. Испытуемые образцы огнеупорных конусов на подложках.

Таблица 2. Огнеупорность углеродсодержащих композитов на основе хромитового концентрата

Номер образца	Содержание углерода, %	Температура огнеупорности, °С
1	28	1580
2	30	1560
3	33	1520
4	35	1820
5	38	1810

В образцах 1 и 2 (таблица 2) огнеупорность составила 1580–1560 °С в связи с образованием плавней со свободным оксидом кремния из связующего золя кремнезема с температурой плавления 1380–1420 °С ее промежуточных полиморфных фаз в виде кристобалита и тридимита. Также уменьшение графита ($T_{пл} - 3000$ °С) влияет на огнеупорность (образец 3), снижая ее показатели до 1520 °С. Наибольшая огнеупорность у образцов 4 и 5, на которую влияет MgO, образовавшийся при распаде связующего сульфата магния, а также и образовавшиеся карбиды кремния и хрома.

3.2. СВ-синтез углеродсодержащих композитов комбинирования хромитовых и цирконовых концентратов с использованием различных связующих

Согласно результатам РФА (таблица 3) во всех образцах в разных количествах присутствуют карбиды циркония, хрома. Имеются огнеупорные фазы – магнийхромовая шпинель и оксид алюминия. В образцах №10 и 17 имеется большое количество не прореагировавшего углерода, 67,6 масс.% и 67,9 масс.% соответственно.

Обнаружено, что при использовании в качестве связующего водного раствора сульфата

магния во время СВ-синтеза за счет его разложения формируется более пористая структура, незначительно уступающая по прочности образцам, содержащим золи кремнезема. Следует отметить, что более доступным и дешевым связующим по сравнению с золем кремнезема является сульфат магния.

На основе результатов оптического измерения температуры при помощи высокоточного пирометра Raytek 31, было зафиксировано, что температура образцов, полученных с помощью комбинирования хромитовых и цирконовых концентратов, во время СВ-синтеза регистрировалась в интервале от 1560 до 1896 °С в зависимости от содержания алюминия. Минимальная температура была зарегистрирована для образца, где содержание алюминия находилось на уровне 25 масс.%. А максимальная температура во время СВ-синтеза была отмечена на уровне 1896 °С для образца, где содержание алюминия составляет 35 масс.%. (рис. 5).

Очевидно, что с увеличением количества алюминия в составе повышается температура СВ-синтеза. Но применение большого количества алюминия приводит к удорожанию конечного продукта; очень важно определить соотношение «цена – качество» в составах с максимальным применением огнеупорных концентратов. Исходя из этого, нужно отметить, что оптимальный результат показал образец №2, где температура СВ-синтеза была на уровне 1859 °С, содержание алюминия было в пределах 15 масс.%, а содержание концентратов было на максимальном уровне – 32,5 масс.%.

Определены механические свойства полученных углеродсодержащих образцов. Прочностные характеристики образцов на сжатие измерялись до и после СВС.

На рис. 6 видно, что большинство образцов до синтеза обладает начальной прочностью в пределах 2-3 МПа. Такие показатели удовлет-

Таблица 3 – Результаты РФА образцов полученных на основе комбинирования хромитовых и цирконовых концентратов с использованием различных связующих

Номер образца	Фазовый состав, масс.%							
	C	CrC	Al ₂ O ₃	MgCr ₂ O ₄	ZrC	ZrO ₂	Mg ₂ (SiO ₄)	Al _x Cr _y O _z
3	12,2	3,9	-	2,8	3,7	7,6	-	54,3
4	29,2	-	-	-	5,5	2,1	26,2	26,0
5	45,0	-	16,3	2,0	3,0	1,0	32,6	-
10	67,6	-	9,9	4,0	3,9	2,7	12,0	-
17	67,9	-	5,1	4,8	4,9	1,0	16,4	-

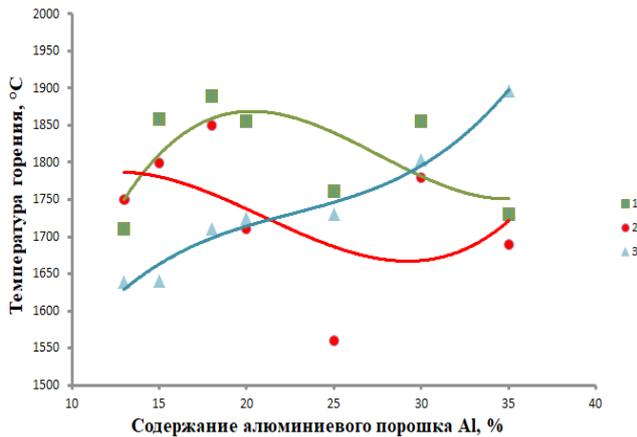


Рис. 5. Влияние алюминия и углерода на температуру горения в течение СВС-процесса: содержание углерода, масс.-%: 1 – C=10, 2 – C=20, 3 – C=30.

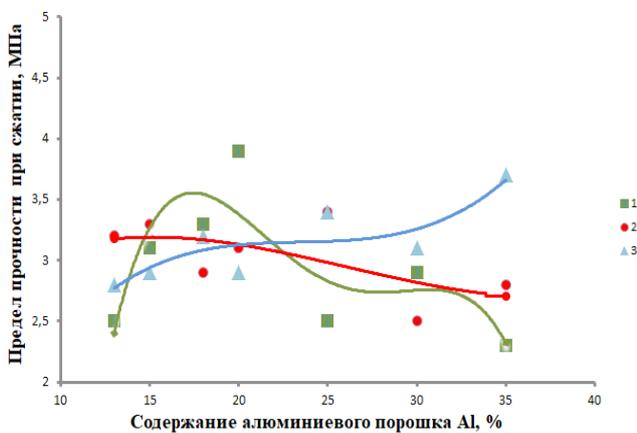


Рис. 6. Зависимость прочностных свойства образцов от содержания алюминия и графита до СВ-синтеза: содержание углерода, масс.-%: 1 – C=10, 2 – C=20, 3 – C=30.

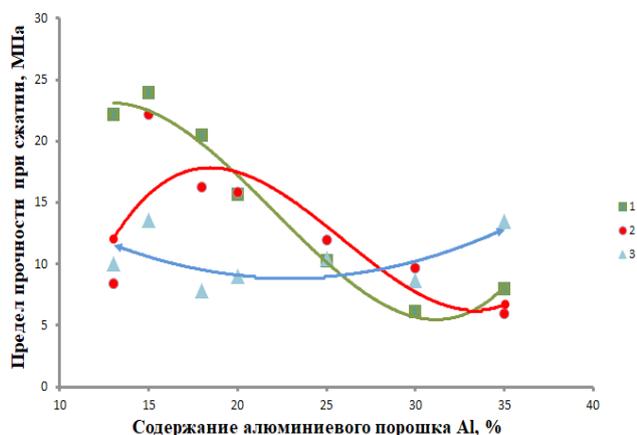


Рис. 7. Зависимость прочностных свойств образцов от содержания алюминия и графита после СВ-синтеза: содержание углерода, масс.-%: 1 – C=10, 2 – C=20, 3 – C=30.

воряют требования ведения футеровочных работ для придания тепловым конструкциям достаточной начальной прочности. Основную прочность синтезируемый материал должен приобрести в процессе синтеза, во время вывода теплового агрегата на рабочий режим.

Установлено, что после СВС показатели прочности на сжатие для всех образцов значительно повысились, и были выше 20 МПа. Это объясняется тем, что при термообработке происходит синтез и межфазное спекание отдельных частиц, которое способствует упрочнению материала (рис. 7).

4. Заключение

Подобраны оптимальные условия СВ-синтеза углеродсодержащих композитов на основе хромитового концентрата с различными связующими. Определен состав продуктов синтеза и его свойства в зависимости от природы связующего. Обнаружено, что увеличение содержания графита в исходной смеси до 33 масс.-% приводит к формированию полезной фазы SiC, которая в свою очередь, положительно влияет на огнеупорные и прочностные свойства материала. Установлено, что образцы с золам кремнезема имеют более высокую температуру синтеза, что также способствует образованию карбида кремния. При использовании в качестве связующего сульфата магния, температуры горения имеют более низкие значения. Исследования композитов на основе хромитового концентрата показало, что в процессе СВ-синтеза в восстановительной углеродистой среде образуются МАХ-фазы в виде $Cr_xSi_yC_z$, предположительно Cr_2SiC и силицид хрома Cr_3Si_3 , которые находятся в виде связующих компонентов основной алюмомагнезиальной шпинели и карборунда (SiC), образующих конгломератные образования.

Установлены оптимальные соотношения и условия СВ-синтеза углеродсодержащих композитов на основе цирконового концентрата в комбинации с хромитовым, с использованием в качестве связующего золя кремнезема и водного раствора сульфата магния. Определён оптимальный состав огнеупорного материала на основе комбинации хромитового и цирконового концентратов, содержащий графита 15 масс.-% и алюминиевого порошка 18 масс.-%, при котором наблюдается максимум прочности. Определен состав продуктов синтеза и его свойства в зависимости от соотношения компонентов и природы связующего.

Показано, что углеграфитовые огнеупоры, синтезированные на основе хромитового и цирконового концентратов, образуют сложные, практически полезные фазы (МАХ-фазы и карбиды), улучшающие физико-механические, теплофизические и огнеупорные характеристики изделий, а также устойчивость их к агрессивным воздействиям металлургических процессов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP08857429).

Литература

- [1]. Вонгай И.М., Дильмухамбетов Е.Е., Фоменко С.М. Влияние углерода на свойства продуктов СВС в алюмотермических системах // Материалы II Международного симпозиума «Физика и химия углеродных материалов». – Алматы, 2002. – С.45–47.
- [2]. Кашеев И.Д. Свойства и применение огнеупоров // Справочное издание. – М.: Тепло-техник, 2004. – 352 с.
- [3]. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов // – М.: Машиностроение, 2007. – 471 с.
- [4]. Gorshkov V.A., Miloserdov P. A., Karpov A.V., Shchukin A.S., Sytshev A.E. Investigation of the Composition and Properties of a Cr₂AlC MAX Phase-Based Material Prepared by Metallothermic SHS // The Physics of Metals and Metallography. – 2019. – Vol.120. – P.512–517.
- [5]. Lin T., Guo Y., Wang Z., Shao H. and etc. Effects of chromium and carbon content on microstructure and properties of TiC-steel composites // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2017. – P.457–468.
- [6]. Tolendiuly S., Fomenko S.M., Akishev A., Rakhym N., Kashkynbai D. Obtaining Carbon-Containing Composites Based On Ilmenite and Chrome Concentrate by SHS // XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis. Moscow, 2019. – P.594.
- [7]. Mansurov Z, Fomenko S. Carbonaceous Refractory Materials on SHS-Technology // Advances in Science and Technology. – 2014. Vol.88. – P.94–103.
- [8]. Яговцев А.В., Обабков Н.В., Кашеев И.Д. Исследование влияния состава цирконисто-

графитового материала на его свойства // Новые огнеупоры. – 2013. – №10 – С.17–20.

- [9]. Mebrahitom Asmelash G., Mamat O. Processing and Characterisation of Al₂O₃SiO₂ZrO₂ Composite Material // International Journal of Microstructure and Materials Properties. – 2012 – Vol.7. – P.64–76.
- [10]. Яговцев А.В., Перепелицын В.А, Обабков Н.В. [и др.]. Исследование шлакоустойчивости цирконистографитовых огнеупорных материалов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. – №6. – С.39–44
- [11]. Hongxia L, Bin Y., Jinshong Y., Guoqi L. Improvement on Corrosion Resistance of Zirconia-Graphite Material for Powder Line of SEN // UNITECR 2003 “ECO refractory for the Earth”, Osaka, Japan, 2003. – P.588–591.
- [12]. Сметкин А.А., Майорова Ю.К. Свойства материалов на основе МАХ-фаз // Вестник ПНИПУ, г. Пермь, Россия, 2015г.

References

- [1]. Vongai IM, Dilmukhambetov EE, Fomenko SM (2002) Effect of carbon on the properties of SHS products in aluminothermic systems[Vliyanie ugleroda na svojstva produktov SVS v alyumotermicheskikh sistemah]. Materials of the II International Symposium «Physics and Chemistry of Carbon Materials», Almaty, Kazakhstan. P.45–47.
- [2]. Kascheev ID (2004) Properties and application of refractories // Reference edition[Svojstva i primenenie ogneuporov // Spravochnoe izdanie]. Teplotekhnika, Moscow, Russia. (in Russian)
- [3]. Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Powder technology of a self-pressing high-temperature synthesis of materials [Poposhkovaya texnologiya samoraspastpanyayushchegocuyavycokotemperaturnogocinteza materialov]. Mashinoctpoenie, Moscow, Russia. (in Russian)
- [4]. Gorshkov VA, Miloserdov PA, Karpov AV, Shchukin AS, Sytshev AE (2019) The Physics of Metals and Metallography. 120:512–517. <https://doi.org/10.1134/S0031918X19050041>
- [5]. Lin T, Guo Y, Wang Z, Shao H. and etc. (2017) International Journal of Refractory Metals and Hard Materials – P.457–468.
- [6]. Tolendiuly S, Fomenko SM, Akishev A, Rakhym N, Kashkynbai D (2019) Obtaining Carbon-Containing Composites Based On Ilmenite and Chrome Concentrate by SHS. XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis. Moscow, Russia. P.594.

- [7]. Mansurov Z, Fomenko S (2014) Advances in Science and Technology. 88:94–103. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.88.94>
- [8]. Yagovtsev AV, Obabkov NV, Kascheev ID (2013) New refractories[Novye ognepory]. 10:17–20. (in Russian)
- [9]. Mebrahitom Asmelash G, Mamat O (2012) International Journal of Microstructure and Materials Properties 7:64–76. <https://doi.org/10.1504/IJMMP.2012.045803>
- [10]. Yagovtsev AV, Perepelitsyn VA, Obabkov NV (2013) New refractories[Novye ognepory]. 6:39–44.(in Russian)
- [11]. Hongxia L, Bin Y, Jinshong Y, Guoqi L (2003) Improvement on Corrosion Resistance of Zirconia-Graphite Material for Powder Line of SEN. UNITECR 2003 “ECO refractory for the Earth”, Osaka, Japan. P.588–591.
- [12]. Smetkin AA, Mayorova YuK (2015) Vestnik PNRPU, Perm, Russia.

Obtaining of carbonaceous shs-refractory materials based on chromium-containing raw materials

S.M. Fomenko¹, N.T. Rakhym¹, S. Tolendiuly^{1,2}, A.Akisev¹, M.T. Bekjanova¹, Z. Kunes^{1,3}

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

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

³Al-Farabi Kazakh National University, 71 Al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan

Abstract

The paper describes the study of technologies and the synthesis of composites containing high-temperature carbides and MAX-phases, which increase the technical and chemical properties of refractories. Using the unique properties of chromite and zircon concentrates, carbon-containing refractory materials were obtained by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS). Experimental studies are analyzed and summarized. The phase and chemical composition of the obtained carbon-containing composites was determined and the strength characteristics were measured. The most stable and useful ZrC and SiC were formed in the zircon concentrate, and the chromite concentrate has a high oxidizing ability, which allows reaching high synthesis temperatures. The study of the obtained

composites showed that in the process of SH-synthesis in a carbon medium, MAX-phases of the $Cr_xSi_yC_z$, Cr_2SiC , Cr_5Si , SiC type were formed, which enhance the technical and chemical properties of refractory materials. The optimal composition of a refractory material based on a combination of chromite and zircon concentrates, containing 15 wt.% graphite and 18 wt.% aluminum powder, at which a maximum strength was observed (20-25 MPa), had been determined.

Key words: chromite and zircon concentrates, carbon-containing refractory materials, MAX-phases, self-propagating high-temperature synthesis (SHS).

Хром шикізат негізіндегі көміртегі отқа төзімді материалдарды өздігінен таралатын жоғары температуралы синтез режимінде алу

С.М. Фоменко¹, Н.Т. Рахым¹, С. Төлөндіұлы^{1,2}, А. Акишев¹, М.Т. Бекджанова¹, З. Күнес^{1,3}

¹«Жану проблемалары институты», Бөгенбай батыр көшесі, 172, Алматы, Қазақстан

²Сәтбаев университеті, Сәтпаев көшесі, 22, Алматы, Қазақстан

³Әль-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Әль-Фараби даңғылы, 71, Алматы, Қазақстан

Аңдатпа

Жұмыс өздігінен таралатын жоғары температура синтезінің (ӨЖС) көмегімен хромит пен көміртекті материалдардың бірегей қасиеттерін, белгілі бір қатынаста қолдана отырып, отқа төзімді материалдардың техникалық және химиялық қасиеттерін арттыратын жоғары температуралы карбидтер мен МАХ-фазалары композиттерді синтездеу мен технологияларын зерттеуге арналған. Эксперименттік зерттеулер талданды және жинақталды. Алынған көміртекті композиттердің фазалық және химиялық құрамы анықталып, беріктік сипаттамалары өлшенді. Циркон концентратында ең тұрақты және пайдалы ZrC және SiC карбидтері түзіледі, ал хромит концентраты жоғары тотығу қабілетіне ие, бұл жоғары синтез температурасына жетуге мүмкіндік береді. Алынған композиттерді зерттеу нәтижесі көрсеткендей, көміртегі ортасында ӨЖ-синтезі кезінде $Cr_xSi_yC_z$, Cr_2SiC , Cr_5Si , SiC типті МАХ фазалары түзіледі, олар отқа төзімді материалдардың техника-

лық және химиялық қасиеттерін күшейтеді. Құрамында максималды беріктік (20-25 МПа) байқалатын 15 мас.% графит және 18 масс.% алюминий ұнтағы бар хромит пен циркон концентраттарының тіркесіміне негізделген отқа төзімді материалдың оңтайлы құрамы анықталды.

Кілт сөздер: хромит және циркон концентраттары, құрамында көміртегі бар отқа төзімді материал, МАХ фазалары, өздігінен таралатын жоғары температура синтез (ӨЖС).