



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

- ▲ Огнеупоры в тепловых агрегатах
- ▲ Сырьевые материалы
- ▲ Производство и оборудование
- ▲ Научные исследования и разработки
- ▲ Экология
- ▲ Качество и сертификация
- ▲ Экономика и рынок
- ▲ Изобретения

10

ОКТАБРЬ 2015



МАГНЕЗИТ
ВМЕСТЕ СОЗДАТЬ

7-8 АПРЕЛЯ
2016 ГОДА

МОСКВА. НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА — ЖУРНАЛЫ
«НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ», «СТАЛЬ»

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ. МЕТАЛЛУРГИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ. ОГНЕУПОРНЫЕ И КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ. СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ОГНЕУПОРОВ И КЕРАМИКИ. ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.



НИТУ «МИСИС», 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4
ТЕЛ.: +7 (963) 665-67-16, E-MAIL: OGNEMET@MISIS.RU, WWW.KOM.MISIS.RU

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

АБРАМОВ Е. П.
ГРИШПУН Е. М.
ДИБРОВ И. А.
ЗАЙЦЕВ В. А.
ЗАКАРЯН О. К.
ИВАНУШКИН А. Г.
ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.
ЛУКЪЯНОВ В. Б.
МОЖЖЕРИН В. А.
ОДЕГОВ С. Ю.
САРЫЧЕВ В. Ф.
СКОРОХОДОВ В. Н.
ЭНТИН В. И.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор **КРАСНЫЙ Б. Л.**
Зам. главного редактора **КАЩЕЕВ И. Д.**

АКСЕЛЬРОД Л. М.	МОСИНА Т. В.
АНТОНОВИЧ В.	ОВСЯННИКОВ В. Г.
АНЦИФЕРОВ В. Н.	ОРДАНЬЯН С. С.
БАРИНОВ С. М.	ОЧАГОВА И. Г.
БЕЙЛИНА И. Ю.	ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.
БЕЛЯКОВ А. В.	ПИВИНСКИЙ Ю. Е.
БУРАВОВ А. Д.	ПОМОРЦЕВ С. А.
ВЕРЕЩАГИН В. И.	ПРИМАЧЕНКО В. В.
ВИКУЛИН В. В.	ПЫРИКОВ А. Н.
ВИСЛОГУЗОВА Э. А.	СЕМЧЕНКО Г. Д.
ГУРИН А. А.	СИЗОВ В. И.
ДАВЫДОВ С. Я.	СМИРНОВ А. Н.
ДОРОГАНОВ В. А.	СОКОВ В. Н.
ДРУЖИНИН Г. М.	СОКОЛОВ В. А.
ИЛЬЮЩЕНКО А. Ф.	СУВОРОВ С. А.
КОНАКОВ В. Г.	СУЗДАЛЬЦЕВ Е. И.
КРАСОВИЦКИЙ Ю. В.	ТАРАСОВСКИЙ В. П.
ЛУКИН Е. С.	ТРАВИЦКОВА А. Н.

Научные редакторы *Г. Г. Гагарик, А. Н. Ситицына*
Художник-дизайнер *Т. П. Кошкина*
Компьютерная верстка *Т. П. Кошкиной*
Корректор *Ю. И. Королёва*

Журнал зарегистрирован Федеральной службой
по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций.
Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-55550 от 07.10.2013 г.

Адрес редакции:
127006, Москва, Старопименовский пер., 8, стр. 1-1А
Тел.: (495) 699-97-85
E-mail: ogneupor@imet.ru, info@imet.ru
Internet: www.imet.ru



Статьи из журнала переводятся на английский язык и публикуются
в журнале «Refractories and Industrial Ceramics»,
издаваемом международным информационно-издательским
консорциумом «Springer»

Отпечатано с готового оригинал-макета
в ООО «Первая оперативная типография»
115114, Москва, 2-й Кожевнический пер., д. 12, стр. 5
Тел.: 8 (495) 604-41-54, 8 (495) 994-49-94

Журнал включен в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК России для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук, в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ РАН, в каталог российских электронных периодических изданий. Журнал входит также в систему РИНЦ, а его переводная версия (Refractories and Industrial Ceramics) — в международную базу цитирования Web of Science (раздел Science Citation Index Expanded).

Ответственность за достоверность информации в публикуемых
материалах и рекламе несут авторы и рекламодатели.
Мнение редакции не всегда совпадает с мнением авторов
опубликованных материалов

Подписано в печать 09.10.15. Формат 60x84 1/8.
Бумага мелованная
Цифровая печать. Усл. печ. л. 8,75.
Заказ

СОДЕРЖАНИЕ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Бочегов А. А., Ермаков А. В., Никифоров С. В., Вандышева И. В. Применение технологии плазменного напыления для изготовления корундовых объемных изделий с канальной пористостью.....3

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Белогурова О. А., Саварина М. А., Шарай Т. В. Ставролитовые сланцы для муллитокремнеземистой карбидизированной теплоизоляции.....7

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Золотухин В. И., Головкин А. Г., Гордеев Е. И., Провоторов Д. А., Гордеева Н. А. Отечественные системы разлива стали и огнеупорные комплектующие производства НПП «Вулкан-ТМ».....13

Давыдов С. Я., Семин А. Н., Валиев Н. Г., Горбунов А. В., Олейникова Л. Н. Энергосберегающие технологии при использовании приводных укрывных устройств в промышленности.....18

ТЕПЛОТЕХНИКА

Нижегородов А. И. Электрические модульно-спусковые печи с системой рекуперации энергии для обжига вермикулитовых концентратов.....22

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Кашеев И. Д., Земляной К. Г., Устьянцев В. М., Воскресова Е. А. Исследование термического разложения природных и синтетических соединений магния.....28

Красный Б. Л., Черников В. А. Исследование технологии горячего литья для формирования высокопористой проницаемой тонкостенной керамики..36

Суздальцев Е. И., Зайчук Т. В., Устинова Ю. С., Вандрай С. Н. Исследование процессов получения ВКВС на основе стекла магнийалюмосиликатного состава.....39

Гилев В. Г. Получение полых цилиндрических изделий из высокопористого нитрида кремния центробежным формованием стружки из тиксотропного термопластичного шликера.....44

Пивинский Ю. Е., Дякин П. В. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 2. Характеристика исходных компонентов и отливок на основе ВКВС композиционного состава. Изучение начальной стадии процессов их спекания и муллитизации.....50

Богданов С. П. Синтез карбида титана в присутствии йода.....57

Кузин В. В., Портной М. Р., Фёдоров С. Ю. Неоднородность напряжений в поверхности оксидно-карбидной керамики с развитым рельефом под действием теплового потока.....63

Трофимович М. А., Галигузов А. А., Тихонов Н. А., Малахо А. П., Rogozin A. D. Кинетика окисления наноалмаза и нанолуковичного углерода.....67

Памятка для авторов.....72

А. А. Бочегов¹ (✉), к. т. н. А. В. Ермаков¹, к. т. н. С. В. Никифоров²,
к. ф.-м. н. И. В. Вандышева³

¹ ЗАО «Уральские инновационные технологии», г. Екатеринбург, Россия

² ООО «Драгоценные металлы Урала», г. Екатеринбург, Россия

³ ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.762.11:[621.793.7:533.9

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОРУНДОВЫХ ОБЪЕМНЫХ ИЗДЕЛИЙ С КАНАЛЬНОЙ ПОРИСТОСТЬЮ

Представлены опыт и результаты применения технологии плазменного напыления объемных керамических изделий для получения проницаемых диафрагм с канальной пористостью.

Ключевые слова: рафинирование металлов, электрохимические процессы, корундовая плазма-керамика, технологии плазменного напыления, пористые керамические диафрагмы, канальная пористость.

Одним из основных направлений совершенствования процессов получения и рафинирования металлов электролизом ионных расплавов является оптимизация технологических процессов и конструкций электролизеров для минимизации суммарных затрат, уменьшение энергоёмкости производства, получение металла заданной степени чистоты. Применение электролизера с пористой керамической диафрагмой, пропитанной соевым электролитом, по мнению разработчика процесса — ИВТЭ УрО РАН, позволит на порядок снизить удельный расход электроэнергии при значительной экономии дорогостоящего электролита.

При разработке конструкции диафрагмы материалом для ее изготовления была выбрана корундовая керамика, как наиболее устойчивая в расплавах щелочных и щелочно-земельных хлоридов [1, 2], обладающая хорошими диэлектрическими свойствами, высокой жаропрочностью и жаростойкостью [3, 4]. Диафрагма должна иметь форму высокого тигля с дном и верхней частью стенки из плотной керамики, средняя часть — пористая. Открытая пористость средней части около 30 %. Пористость преимущественно канальная, с переменным сечением каналов, средним диаметром пор мембранного слоя 6–10 мкм и удельной водопроницаемостью (без избыточного давления) 0,1–0,2 г/(см²·мин).

Основные электрохимические процессы осуществляются внутри заполненного электролитом тонкого (100–150 мкм) мембранного слоя

керамической диафрагмы, отличающегося минимальными размерами канальной пористости. Остальная толщина стенки диафрагмы с расширяющимися каналами обеспечивает запас электролита и необходимую конструктивную прочность.

Расплавленный электролит контактирует с воздухом только выше уровня расплавов, поэтому испарение солей сводится к минимуму. Малое межэлектродное расстояние при возможности повысить плотность тока резко снижает энергоёмкость процесса и количество выделяемого тепла (рис. 1).

Изучив возможности различных вариантов традиционных технологий получения пористой керамики: пенообразования, выгорающих добавок, газовыделения, прессования узкофракционных порошков со связкой и т. д. применительно к поставленной задаче, остановились на технологии плазменного напыления, как наиболее зна-

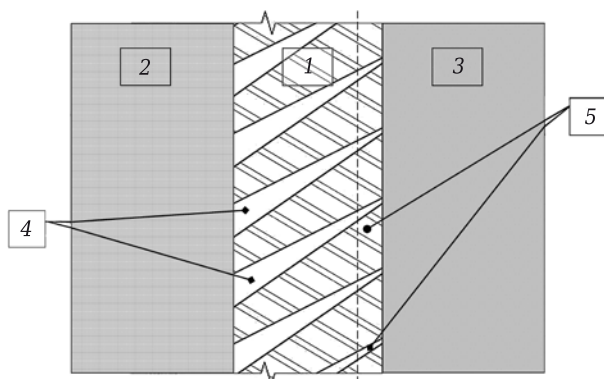


Рис. 1. Схема размещения пористой диафрагмы в межэлектродном пространстве: 1 — пористая проницаемая керамическая диафрагма с мембранным слоем 5; 2 — жидкометаллический анод, расплав рафинируемого металла; 3 — жидкометаллический катод, очищенный расплав после рафинирования; 4 — каналы диафрагмы, заполненные электролитом

✉
А. А. Бочегов
E-mail: aleksandr.bochegov@pm-ural.com

комой и применяемой на предприятии для изготовления керамических объемных изделий [5].

Классическая [6] технология изготовления керамического объемного изделия методом плазменного напыления состоит из ряда следующих технологических операций:

1. На оправку (модель) из стали 3–20, точно повторяющую внутреннюю форму изделия, наносится разделительный слой необходимой толщины, препятствующий прилипанию напыляемой керамики к оправке.

2. На оправку, покрытую разделительным слоем, напыляются слои керамического материала (корундового порошка). Послойное напыление проводится до тех пор, пока толщина стенки изготавливаемого изделия не достигнет нужной величины.

3. После набора необходимой толщины стенки изделия процесс напыления прекращают, изделие на оправке остужают сжатым воздухом до температуры не выше 100 °С, оправку с изделием опускают в ванну с водой, где разделительный слой растворяется, изделие снимают с оправки. Оправку можно использовать многократно.

Богатый практический опыт изготовления объемных керамических изделий методом плазменного напыления показал, что элементы изделий, напыляемые под острыми углами, имеют рыхлую, пористую структуру. Установлено, что, изменяя угол напыления (угол под которым струя напыляемого материала встречается с поверхностью подложки), можно изменять открытую пористость и проницаемость в широких пределах. Усредненные результаты серии экспериментов приведены в табл. 1.

В качестве образцов использовали диафрагмы с внутренним диаметром 60 и высотой 140 мм. Открытую пористость и кажущуюся плотность материала определяли стандартными методами разрушающего контроля — гидростатическим взвешиванием и намочением в керосине [7], удельную проницаемость определяли согласно разработанной методике, не нарушая целостность диафрагм. Уменьшение угла напыления ведет к увеличению таких параметров пористой структуры, как открытая пористость и удельная проницаемость, с одновременным уменьшением кажущейся плотности материала.

Изменение мощности плазменной струи, от которой зависит степень расплавления и перегрева напыляемых частиц, также меняет вели-

чины открытой пористости и проницаемости. Зависимость проницаемости от тока плазмы определяли на макетах диафрагм с внутренним диаметром 30 и высотой 120 мм. Установлен немонотонный характер зависимости (рис. 2), который позволил определить оптимальные значения тока и, следовательно, мощности плазменной струи. Опытные тиглы — диафрагмы одинаковых геометрических размеров (внутренний диаметр 104, высота 210 и толщина стенки 10 мм) напыляли из шлифпорошка электрокорунда марки 25А фракции F-180 при неизменных угле напыления и токе плазмы. При проведении испытаний была обнаружена нестабильность рабочих характеристик изделий, несмотря на строгий контроль установленных технологических параметров процесса напыления. Удельная проницаемость опытных образцов находилась в диапазоне от 0,13 до 1,14 г/(см²·мин), т. е. максимальное значение превосходило минимальную удельную проницаемость опытной партии диафрагм в 8,8 раза.

Изучение рабочей (внутренней) поверхности диафрагмы показало, что, кроме крайне неравномерного распределения входных отверстий канальной пористости, имеются дефекты в виде входных отверстий канальных пор неправильной геометрической формы, размер которых значительно превышает допустимый порог 6–10 мкм (рис. 3).

По-видимому, одной из причин появления дефектов является наличие в порошке, используе-

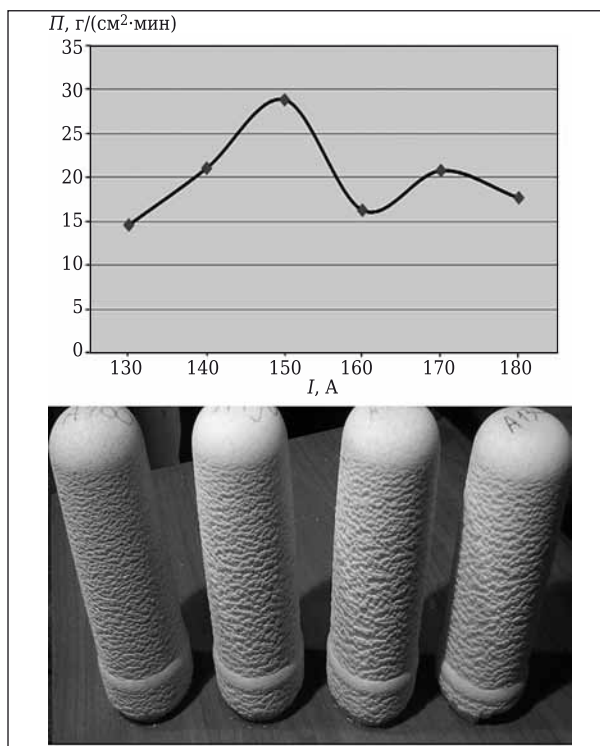


Рис. 2. Зависимость удельной проницаемости P корундовой плазмокерамики от тока плазмы I

Таблица 1. Влияние угла напыления на параметры пористой структуры диафрагмы

Угол напыления, град	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Удельная проницаемость, г/(см ² ·мин)
40–45	14,8–21,9	3,29–3,03	0,01–0,04
30–35	25,3–26,9	2,89–2,83	0,12–0,27
20–15	28,6–36,9	2,74–2,45	2,11–3,52

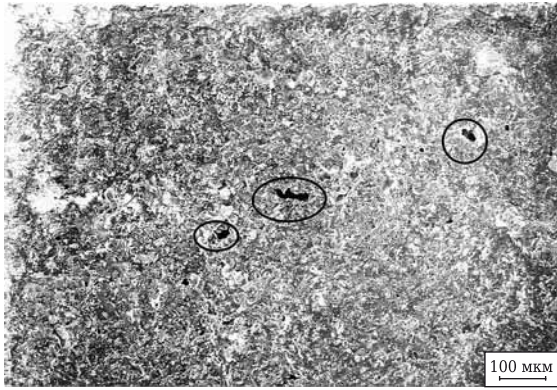


Рис. 3. Микроструктура рабочей поверхности диафрагмы с характерными дефектами

мом для напыления, около 60 % частиц неосновной фракции [8], значительно различающихся по геометрическим размерам и массе. На качество напыляемых изделий большое влияние оказывают условия теплообмена, траектория движения частицы, время нахождения частицы в плазменной струе, в конечном счете температура частицы непосредственно перед ее осаждением на подложку. Разброс параметров частиц по размерам, объемам и массам приводит к появлению дефектов и, следовательно, к возникновению опасности нештатного поведения пористой мембраны во время работы.

Для уменьшения разброса параметров частиц и совершенствования ситовой классификации порошков были применены сфероидизированные порошки узкой фракции: электрокорунд белый марки 25А — микрошарики зернистостью +40–54 или +54–80 мкм.

Таким образом, при использовании сфероидизированных порошков удалось получить разброс удельной водопроницаемости в пределах 8–12 %, что значительно меньше, чем аналогичное значение для образцов, изготовленных из обычного шлифпорошка электрокорунда марки 25А фракции F-180; стабилизировать параметры макроструктуры пористой проницаемой керамики; избежать формирования дефектов.

Дополнительным эффектом применения сфероидизированных порошков узкого фракционного состава является получение равномерной структуры канальной пористости с более плотным расположением каналов и меньшим разбросом их размеров. Это наглядно иллюстрируют фотографии диафрагм (рис. 4), изготовленных из порошка электрокорунда фракции F-180 и сфероидизированного зернистостью +40–54 мкм и обладающих одинаковой удельной проницаемостью.

Комплекс проведенных исследований позволил изготовить партию полноразмерных диафрагм для промышленного электролизера (рис. 5), стенки которых в средней части обладают необходимой канальной пористостью (рис. 6).

Таблица 2. Характеристики диафрагм, изготовленных из сфероидизированного порошка

Образец	Размер диафрагмы, мм	Толщина стенки, мм	Угол напыления, град	Диапазон изменения удельной проницаемости, г/(см ² ·мин)
1–7	60×140	4,9–5,1	~28	0,56–0,61
8–14	90×140	4,9–5,2	~26	0,71–0,81

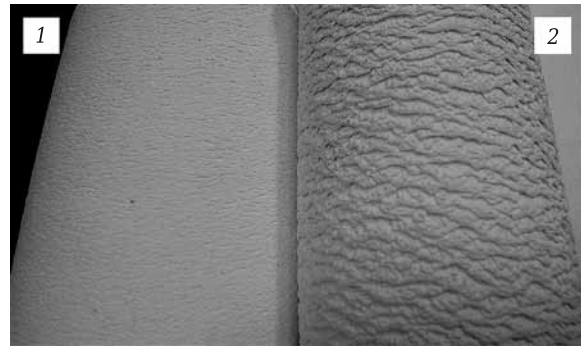


Рис. 4. Внешний вид опытных диафрагм, изготовленных из корундовых порошков: 1 — сфероидизированного; 2 — шлифпорошка F-180

Проведенные ИВТЭ УрО РАН промышленные испытания электролизера с пористой керамической диафрагмой показали его существенное преимущество по сравнению с традиционным биполярным, что отражено в табл. 3.

Проведенная работа показала возможность применения технологии плазменного на-



Рис. 5. Полноразмерная проницаемая диафрагма с канальной пористостью



Рис. 6. Поперечное сечение средней части стенки проницаемой диафрагмы с канальной пористостью

пыления для изготовления керамических проницаемых изделий с канальной пористостью. Опирая технологическими параметрами напыления: углом падения струи на оправку, мощностью плазменной струи, фракционным составом напыляемого порошка, можно получать пористую, проницаемую керамику с широким диапазоном характеристик и хорошими эксплуатационными показателями при ее использовании в электрохимических устройствах, в частности в электролизерах.

Библиографический список

1. Герасименко, А. А. Защита от коррозии : справочник. Т. 1 / А. А. Герасименко. — М. : Машиностроение, 1987. — С. 364.
2. Будников, П. П. Керамические материалы для агрессивных сред / П. П. Будников, Ф. Я. Харитонов. — М. : Стройиздат, 1971. — 272 с.
3. Балкевич, В. Л. Техническая керамика / В. Л. Балкевич. — М. : Стройиздат, 1984. — 256 с.
4. Кайнарский, И. С. Корундовые огнеупоры и керамика / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева, И. Г. Орлова. — М. : Металлургия, 1981. — 168 с.
5. Пат. 2536536 РФ. Способ получения пористого проницаемого керамического изделия / Ермаков А. В., Никифоров С. В., Бочегов А. А., Вандышева И. В., Трухин А. С. ;

Таблица 3. Сравнительная характеристика показателей электролиза

Показатели	Электролизер	
	биполярный	с пористой диафрагмой
Токовая нагрузка, А	500	500
Анодная плотность тока, А/см ²	0,5	0,7
Катодная плотность тока, А/см ²	0,5	0,8
Количество электролита, кг	150	1,4
Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/т	5200	388,6
Количество затрачиваемого тепла, МДж	608402,3	15283,7

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод плазменного напыления оксидной керамики может применяться для изготовления не только плотных изделий, но и изделий, отличающихся проницаемостью и канальной пористостью с переменным сечением строго ориентированных каналов. Комплекс физико-химических и механических свойств корунда в сочетании с канальной пористостью керамики позволяет применять изделия в виде диафрагм в электрохимических процессах, а также в процессах гидрометаллургии.

заявитель ЗАО «УРАЛИНТЕХ». — № 2013145861/03 ; заявл. 14.10.13 ; опубл. 27.12.14.

6. Хасуй, А. Техника напыления / А. Хасуй. — М. : Машиностроение, 1975. — 288 с.
7. ГОСТ 2409–95. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения.
8. ГОСТ Р 52381–2005. Материалы абразивные. Зернистость и зерновой состав шлифовальных порошков. Контроль зернового состава. ■

Получено 15.07.15
 © А. А. Бочегов, А. В. Ермаков, С. В. Никифоров,
 И. В. Вандышева, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



第九届先进陶瓷国际研讨会
 The Ninth International Conference on High-Performance Ceramics

9-я Международная конференция по высокотехнологичной керамике (CICC)

4-7 ноября 2015 г. г. Гуйлинь, Китай

www.ccs-cicc.com/CICC-9

К. т. н. **О. А. Белогурова** (✉), **М. А. Саварина**, **Т. В. Шарай**

ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук», г. Апатиты, Россия

УДК 666.765.66.043.2

СТАВРОЛИТОВЫЕ СЛАНЦЫ ДЛЯ МУЛЛИТОКРЕМНЕЗЕМИСТОЙ КАРБИДИЗИРОВАННОЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ

Ставролитовые сланцы наряду с кианитовыми широко развиты в центральной части Кольского полуострова. Кроме того, ставролит является отходом при электромагнитной сепарации кианитовых руд, поскольку относится к нежелательным примесям (высокое содержание железа). Использование этого сырья увеличивает значение Кейвских месторождений кианита как источника комплексных руд.

Ключевые слова: ставролитовый сланец, карбидизированные гранулы, жидкое стекло, лигносульфонат, муллитокремнеземистый теплоизоляционный материал.

Ранее нами проведено исследование теплоизоляционных материалов, полученных из шихты на основе карбидизированных гранул ставролитового концентрата, содержащей отход производства ферросилиция, алюмосиликатные полые микросферы и вермикулит [1].

В настоящей работе в качестве сырья рассмотрены ставролитовые сланцы. Ставролит в основном хаотически рассеян в сланце, кристаллы «плавают» в кварц-мусковитовом субстрате с примесью плагиоклаза, кианита, гётита (рис. 1).

Особенностью ставролита является зональность, исключительно четко проявляющаяся в большинстве кристаллов. Главные элементы зональности — ядро и две зоны 1-го рода. В них развита тонкая зональность 2-го рода. Ядро состоит из равномерно рассеянных микрокристаллов ставролита в крипстокристаллической смеси кварца с примесями рутила, ильменита и

графита. Микрокристаллы представляют собой двойные пакеты ромбических или псевдогексагональных пластинок ставролита, иногда с прослойками кварца. Размеры пластинок постоянны во всех ядрах и составляют в среднем 0,25 мм. Часть кристаллов, связанных с трещинами, растут в виде друз.

Усредненный минеральный состав ставролитсодержащего сланца, %: кварц 41, мусковит 9, плагиоклаз 28, ставролит 18, кианит 3, рутил 2, ильменит 2. Может присутствовать небольшое количество биотита, хлорита, пирротина, пирита, халькопирита, пентландита, молибденита, графита, ортита, циркона, апатита, эпидота.

Химический состав ставролитового сланца, мас. %: SiO₂ 62,92, TiO₂ 1,94, Al₂O₃ 23,36, Fe₂O₃ 1,84, FeO 1,84, MgO 0,56, CaO 0,78, Na₂O 2,13, K₂O 1,8, H₂O 2,21, (MnO, S, CO₂, Ni, Cu, Co, Zn, Pb, P₂O₅) < 0,1. Химический состав ставролита, определенный при помощи рентгеноспектрального микроанализа, мас. %: SiO₂ 27,69–28,71, Al₂O₃ 52,73–53,65, FeO 12,76–13,31, MgO 2,04–2,26, ZnO 0,07–0,13, MnO 0,09–0,13, сумма 96,58–97,25 [2].

При проведении данной работы из сланца частично удаляли кварц-мусковит-плагиоклазовую составляющую, по цвету отличающуюся от зерен ставролита.

Так как в исходном сырье будет содержаться повышенное количество SiO₂, были изучены свойства муллитокремнеземистых карбидизированных теплоизоляционных материалов на основе гранулированных ставролитовых сланцев с добавлением отхода производства ферросилиция или алюминиевой пудры.

Операции обработки сырья перед гранулированием с лигносульфонатом (ЛСТ) отработаны ранее на составах из кианитовой руды (табл. 1) [3, 4]. При гранулировании проводили восстановительный обжиг при 1350 °С с выдержкой 2 ч.

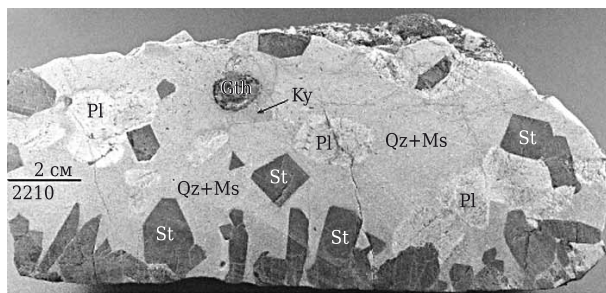


Рис. 1. Кристаллы ставролита St в субстрате из кварца Qz и мусковита Ms с примесью плагиоклаза Pl, кианита Ky, гётита Gth

✉
О. А. Белогурова
E-mail: belog_oa@chemy.kolasc.net.ru

Таблица 1. Последовательность операций при получении шихты для гранулирования

Гранулы	Сырье для гранул	Последовательность подготовки к гранулированию
СУ	Ставролит + углерод	Ставролит смешивали с частью углерода и ЛСТ, вылеживали, добавляли остаток углерода и ЛСТ, вылеживали и гранулировали
СУА	Ставролит + углерод + алюминиевая пудра	Ставролит смешивали с частью углерода и затворяли ЛСТ, добавляли алюминиевую пудру, вылеживали, вводили остаток углерода и гранулировали

Структурные исследования гранул выполняли на растровом электронном микроскопе LEO 420 фирмы «Karl Zeiss» (Германия), оснащенном энергодисперсионным спектрометром INCA

Energy 400 фирмы «Oxford Instruments» (Великобритания). Морфология и внутренняя микроструктура карбидизированных гранул обоих составов приведена на рис. 2–4*.

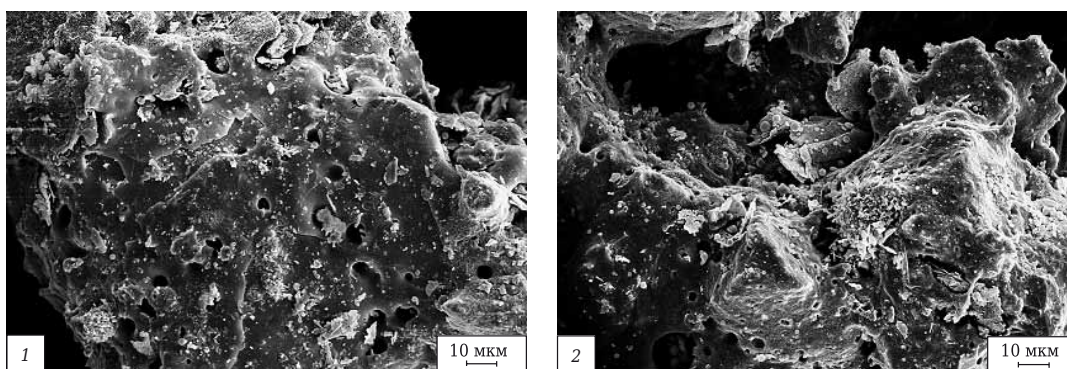


Рис. 2. Морфология поверхностной структуры карбидизированных гранул на основе ставролитового сланца и углерода (1) и ставролитового сланца, углерода и алюминиевой пудры (2)

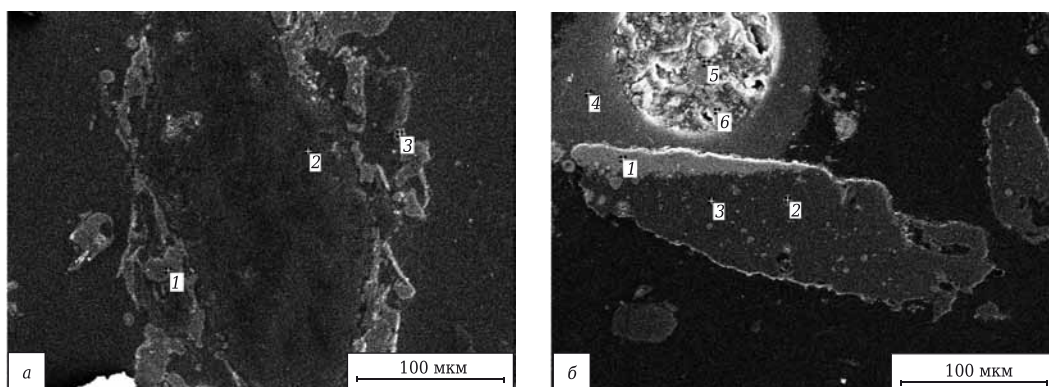


Рис. 3. Микрофотография внутренней структуры карбидизированных гранул (а, б) на основе ставролитового сланца и углерода: а — 1 — муллит, 2 — углерод, 3 — карбид кремния; б — 1 — карбид кремния, 2 — железо + карбид кремния, 3 — муллит, 4–6 — углерод

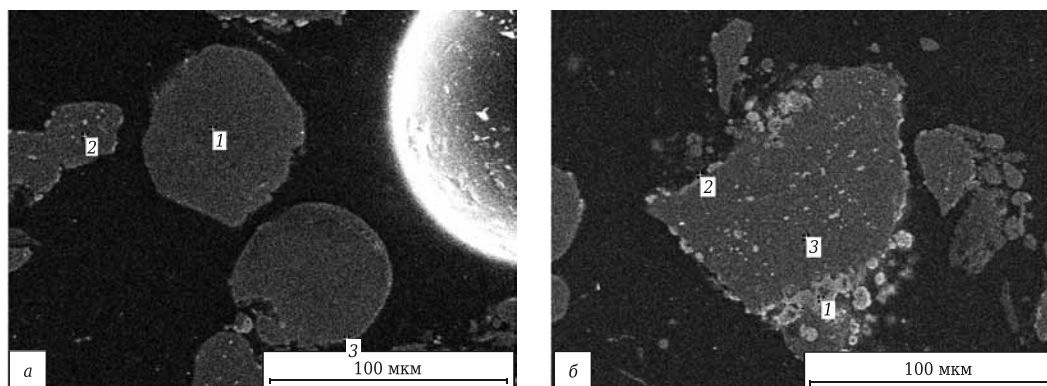


Рис. 4. Микрофотография внутренней структуры карбидизированных гранул (а, б) на основе ставролитового сланца, углерода и алюминиевой пудры: а — 1 — кристобалит, 2 — муллит + карбид кремния, 3 — карбид кремния; б — 1, 2 — железо; 3 — муллит

* Аналитик к. х. н. В. В. Семущин.

На рис. 5 представлена рентгенограмма гранулированного материала из ставролита, углерода и алюминиевой пудры после обжига при 1350 °С. Кроме линий муллита, карбида кремния и железа отмечены основные линии α-кristобалита и тридимита.

Для создания композиционных материалов на основе силикатных систем используют жидкое стекло, которое обладает способностью самопроизвольно отвердевать с образованием искусственного камня. Оно имеет низкую стоимость, не подвергается коррозии, не испаряет пожароопасных летучих компонентов и не ухудшает окружающую среду в процессе эксплуатации.

Структурную основу жидкого стекла составляют низкополимерные гидратированные кремнекислородные анионы. Главную роль при их твердении играют процессы дегидратации и полимеризации. Выделяется коллоидный кремнезем, который обволакивает поверхность зерен минерального заполнителя и, адсорбируясь на ней, связывает частицы в конгломерат. Дополнительный вклад в твердение могут вносить процессы взаимодействия заполнителя и жидкого стекла или нейтрализация щелочного компонента системы углекислым газом воздуха. На сегодняшний день механизмы фазо- и структурообразования при отверждении остаются дискуссионными, не выявлены взаимосвязи между анионной структурой жидкого стекла, микроструктурой формирующегося из него связующего и конечными свойствами композита.

Механическая прочность жидкостекольного композита определяется величинами прочности заполнителя, адгезионных контактов между заполнителем и связующим и самого связующего. Эффективными способами улучшения свойств жидкостекольных композитов с целью расширения области их применения являются изменение микроструктуры связующего, а также количественного соотношения компонентов шихты и ее гранулометрического состава.

Снижение концентрации ионов OH⁻ стимулирует образование силоксановых связей, поэтому основной набор прочности материалов на жидком стекле происходит в результате обезвоживания системы.

Перевести систему с жидким стеклом в твердое состояние можно разными способами.

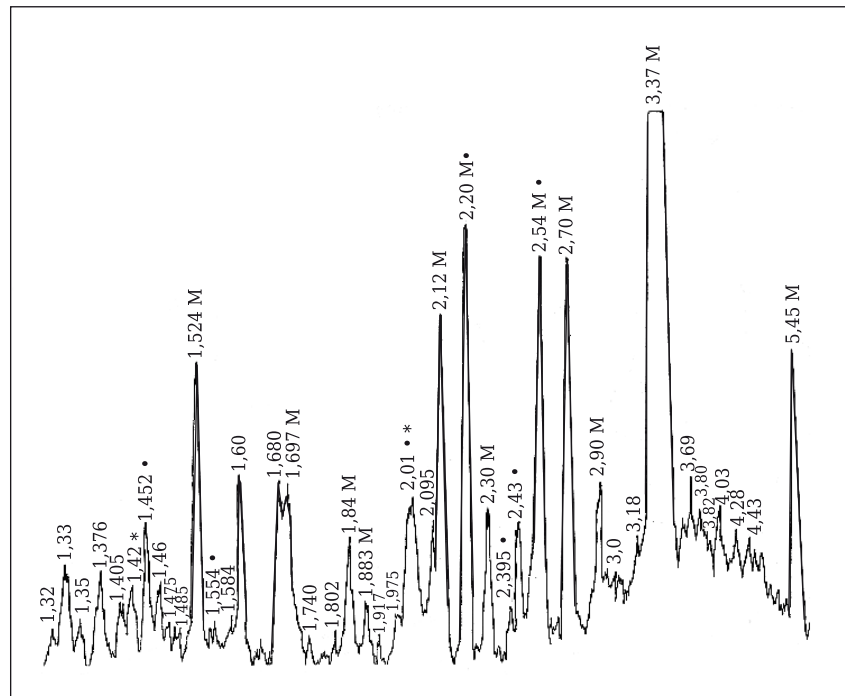


Рис. 5. Рентгенограмма карбидизированных гранул на основе ставролитового сланца: М — муллит; ● — карбид кремния; * — железо

Твердение происходит при потере влаги испарением при обычных температурах, потере влаги при нагревании выше 100 °С и введении специальных реагентов-отвердителей.

По нашим наблюдениям, дегидратация начинается при комнатной температуре, заметное обезвоживание происходит при 60–80 °С и завершается при температуре около 150 °С. Особое место среди отвердителей, повышающих модуль жидкого стекла, занимают гексафторсиликаты щелочных металлов. В соединениях кремний (аналогично углероду) 4-валентен. Однако, в отличие от углерода, кремний наряду с координационным числом 4 проявляет координационное число 6, что объясняется большим объемом его атома. Примером таких соединений являются кремнефториды, содержащие группу [SiF₆]²⁻.

Кремнефтористый натрий взаимодействует с жидким стеклом в результате химической реакции



Образующийся гель кремнекислоты Si(OH)₄ коагулирует и полимеризуется, вследствие чего происходит отвердевание жидкого стекла [5].

Кремнефтористый натрий взаимодействует с водой, входящей в состав жидкого стекла, по реакции



в результате чего уменьшается количество в композиции воды, способной превратиться в во-

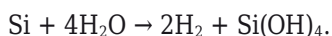
дяной пар при разогреве, что уменьшает содержание крупных пор в объеме материала, способствует увеличению его прочности и снижению теплопроводности.

Непосредственно после введения порошка Na_2SiF_6 в натриевое жидкое стекло происходит коагуляция силиката и гелеобразование вокруг поверхности зерна. Поэтому порошок гексафторсиликата натрия обычно предварительно смешивают с наполнителем, затем с жидким стеклом. Например, для нейтрализации всей щелочи, содержащейся в натриевом жидком стекле (силикатный модуль $n = 3$, плотность $\rho = 1,45 \text{ г/см}^3$), требуется около 16 % Na_2SiF_6 от массы стекла.

Для получения высокой прочности затвердевшей структуры целесообразно использовать жидкие стекла с повышенной плотностью. Ионы щелочного металла при высыхании геля и позднее обладают довольно высокой подвижностью и мигрируют по поверхности кремнезема, образуя в отдельных пустотах сростки кристаллов соли. Оставшийся кремнезем с уходом ионов натрия приобретает водостойкость [6].

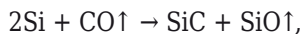
Существует ряд других технологических факторов и условий, которые могут оказать интенсифицирующее воздействие на процессы твердения и структурообразования жидкостекольных композитов. Эффективно увеличение удельной поверхности компонентов шихты, что приводит к дефектам в кристаллической структуре, аморфизации зерен и, соответственно, возрастанию реакционной способности сырья.

Известно, что порошок кремния, а также силициды железа и ряда других металлов иногда используют для отверждения жидкостекольных смесей, поскольку кремний медленно вытесняет водород из воды и переходит в форму гидратированного кремнезема, повышая модуль жидкого стекла:



Составы шихты для получения муллитокремнеземистой теплоизоляции, кроме гранул СУ и СУА (см. табл. 1), включали отход производства ферросилиция (ОПФ) или алюминиевую пудру.

Основной составляющей ОПФ является кремний, который способствует образованию в поровом пространстве карбида кремния в результате реакционного спекания при взаимодействии с монооксидом углерода:



$$\Delta G_{298}^0 = -58876 + 298 \cdot 7,133 = -56750,366 \text{ Дж/моль},$$

$$\Delta H_{298}^0 = -66,1 - 103,3 + 110,524 = -58,876 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{298}^0 = 16,61 + 211,46 - 2 \cdot 18,83 - 197,543 = -7,133 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$



$$\Delta G_{298}^0 = -807992 + 298 \cdot 370,496 = -697584,192 \text{ Дж/моль},$$

$$\Delta H_{298}^0 = -2 \cdot 66,1 - 896,84 + 2 \cdot 110,524 = -807,992 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{298}^0 = 2 \cdot 16,61 + 47,86 - 3 \cdot 18,83 - 2 \cdot 197,543 = -370,496 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

В качестве источника порообразующих газов использованы соли аммония. Связка — жидкое стекло без добавок и с введением гексафторсиликата натрия.

Для прохождения процесса дегидратации связующего и разложения газообразователей были выбраны следующие условия: первичная сушка при комнатной температуре в течение 2 сут, затем термообработка при 60–355 °С в течение 3 ч. Обжиг теплоизоляционного материала при 1200 °С с выдержкой 2 ч. Зависимость прочности муллитокремнеземистого теплоизоляционного материала из ставролитовых сланцев от состава шихты и газообразователя показана на рис. 6.

Были рассмотрены составы шихты с введением смеси газообразователей, свойства образцов приведены в табл. 2. Введение в шихту для полу-

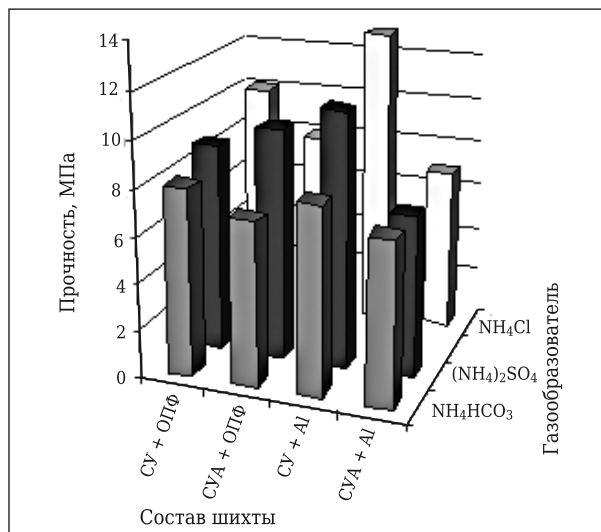


Рис. 6. Зависимость прочности муллитокремнеземистого теплоизоляционного материала из карбидизированного ставролитового сланца от состава шихты и газообразователя

Таблица 2. Физико-технические свойства образцов на основе гранулированных ставролитовых сланцев

Показатели	Шихта на основе гранул и ОПФ		
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Al}$
<i>Гранулы СУ из ставролита и углерода</i>			
Плотность, кг/м ³	1050	1080	1150
Пористость, %	58	57	56
Прочность, МПа	3	3	4
<i>Гранулы СУА из ставролита, углерода и алюминиевой пудры</i>			
Плотность, кг/м ³	865	1020	1010
Пористость, %	66	59	60
Прочность, МПа	1	3	3

чения теплоизоляционных материалов достаточно большого количества жидкого стекла приводит к увеличению спекаемости образцов, в результате чего невозможно получить более низкую плотность и высокую пористость.

Основными путями снижения содержания жидкого стекла в композициях являются:

- повышение стабильности состава и показателей свойств жидкого стекла;

- улучшение качества заполнителя, прежде всего с позиций содержания пылевидных фракций;

- применение специальных приемов активации поверхности зерен заполнителя, обеспечивающих проявление высокопрочных адгезионных контактов на границе жидкое стекло – кремнезем;

- оптимизация технологических приемов приготовления смесей с позиций обеспечения полного и своевременного взаимодействия компонентов смеси (последовательность введения компонентов, способ введения и др.);

совершенствование агрегатов для обеспечения тщательного смешивания компонентов смеси при низком содержании жидкого стекла и низкой влажности смеси;

- повышение текучести смеси с жидким стеклом при использовании смачивающих и диспергирующих ПАВ, которые снижают поверхностное натяжение жидкости, способствует равномерному распределению связующего на частицах заполнителя, вследствие чего можно значительно снизить содержание в смеси силиката натрия.

Поверхностно-активные добавки бывают гидрофильно-пластифицирующие, гидрофобно-пластифицирующие и микропенообразующие. Как правило, это вещества органического происхождения, растворимые в воде, на поверхности зерен заполнителя и продуктах гидратации образуют тонкие пленки, влияющие без ухудшения качества на свойства цемента и процессы его твердения.

Гидрофильно-пластифицирующей добавкой являются ЛСТ, которые улучшают смачивание частиц заполнителя водой. При этом ослабляются силы взаимного сцепления между частицами, повышаются пластичность и подвижность смеси.

Известно применение ЛСТ в качестве пластифицирующей добавки в бетонные и растворные смеси для увеличения их подвижности или уменьшения жесткости, а также для снижения расхода цемента [7]. Кроме того, ЛСТ применяют как связующее в литейном производстве [8].

В качестве перспективной модифицирующей добавки для создания композиционных материалов на жидком стекле были рассмотрены технические лигносульфонаты, которые оказывают существенное воздействие на процессы твердения и структурирования жидкостекольных композиций, повышают прочностные показатели материала. Введение в состав жидкого стекла лигносульфонатов с повышенными молекулярными массами

приводит к получению тонкопористой структуры формирующегося геля, высоких водонепроницаемости и прочности материала, достижению повышенных эксплуатационных показателей.

Лигносульфонат может способствовать регулированию размера пор и повышению однородности их распределения в объеме материала. Кроме того, ЛСТ нейтрализует избыточную щелочность композиции, вследствие чего снижается тепловыделение и уменьшается температура разогрева композиции, выделение в ней водяного пара. В результате этого повышается однородность распределения пор в объеме образца и уменьшается их средний размер, что ведет к снижению теплопроводности материала и увеличению его прочности.

Были исследованы теплоизоляционные материалы на комбинированной связке из жидкого стекла с отвердителем и лигносульфоната. Соотношение жидкое стекло : ЛСТ — 75 : 25, 70 : 30, 65 : 35, 60 : 40. Исследованы свойства образцов, состоящих из карбидизированных гранул (см. табл. 1), алюминиевой пудры и (или) алюмосиликатных полых микросфер (АСПМ).

Синтезирована серия материалов с переменным массовым содержанием основных компонентов шихты (гранулы СУА 80–95, алюминиевая пудра 5–7, АСПМ 5–15, Na_2SiF_6 4–6). При подготовке к формованию часть шихты увлажняли жидким стеклом и ЛСТ, затем вводили гексафторсиликат натрия, перемешивали и заливали оставшуюся часть связки.

Для прохождения процесса дегидратации связующего были выбраны следующие условия: первичная сушка при комнатной температуре в течение 3 сут, затем термообработка при 80 °С в течение 2 ч. Обжиг теплоизоляционного материала при 1200–1300 °С. В результате термообработки произошло увеличение объема образцов в диапазоне 1,09–1,21 %.

На рис. 7–9 представлены зависимости плотности и увеличения объема образцов от состава комбинированной связки, температурного режима обжига, количества в шихте алюмосиликатных полых микросфер и кремнефтористого натрия.

Отмечено, что введение 15 мас. % АСПМ привело к уменьшению объема, т. е. к спеканию образцов из шихты с содержанием 6 мас. % кремнефтористого натрия, в отличие от образцов из шихты с 4 мас. % Na_2SiF_6 . Обжиг при 1350 °С некоторых составов не изменил тенденцию к увеличению объема образцов, хотя и в меньшей степени. Показатели плотности находятся в диапазоне 0,81–0,97 г/см³.

Анализ экспериментальных данных показал, что применение в качестве связки модифицированного лигносульфонатом жидкого стекла привело к уменьшению плотности образцов без использования в составе шихты источников поробразующего газа. Наименьшей плотностью обладают материалы, в составе шихты которых,

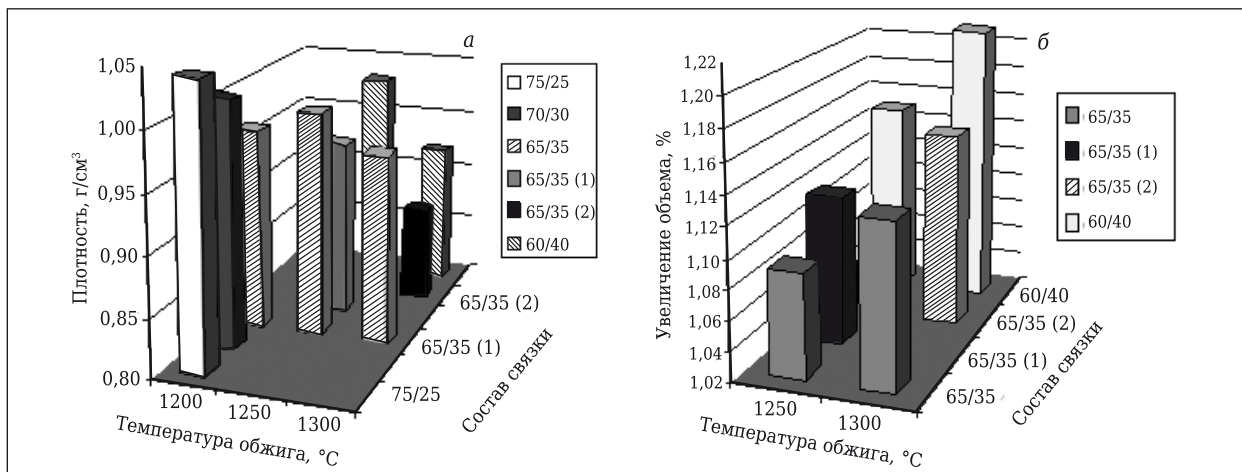


Рис. 7. Зависимость плотности (а) и увеличения объема (б) образцов муллитокремнеземистого теплоизоляционного материала из карбидизированного ставролитового сланца от состава связки (указано соотношение жидкого стекла и ЛСТ) и температуры обжига: 1 — шихта не содержит алюмосиликатных полых микросфер; 2 — в шихте присутствуют алюмосиликатные полые микросферы

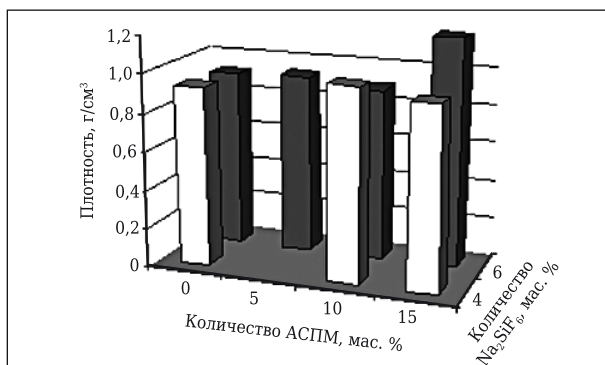


Рис. 8. Зависимость плотности муллитокремнеземистого теплоизоляционного материала из карбидизированного ставролитового сланца от количества кремнефтористого натрия и АСПМ. Соотношение жидкое стекло : ЛСТ в связке 60 : 40, количество алюминиевой пудры 5 мас. %

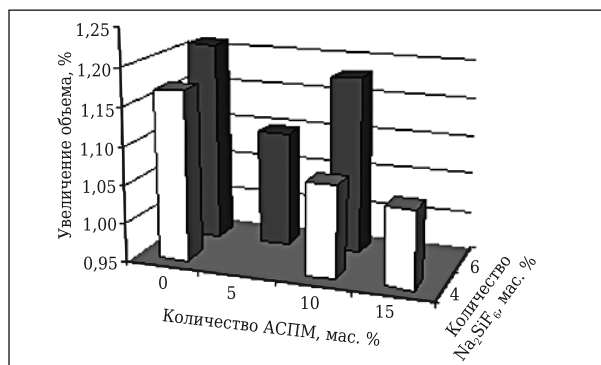


Рис. 9. Увеличение объема образцов муллитокремнеземистых теплоизоляционных материалов в зависимости от количества кремнефтористого натрия и АСПМ. Соотношение жидкое стекло : ЛСТ в связке 60 : 40, количество алюминиевой пудры 5 мас. %

кроме карбидизированных гранул и алюминиевой пудры, имеются алюмосиликатные полые микросферы.

Библиографический список

1. **Белогурова, О. А.** Муллитокордиеритовые теплоизоляционные материалы из ставролита / *О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин* // Новые огнеупоры. — 2013. — № 2. — С. 45–49.
2. **Белогурова, О. А.** Heat-insulation mullite-cordierite materials made from staurolite / *О. А. Belogurova, N. N. Grishin* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 1. — P. 64–68.
3. **Нерадовский, Ю. Н.** Зональность ставролита из кристаллических сланцев Больших Кейв, Кольский полуостров / *Ю. Н. Нерадовский, Ю. Л. Войтеховский* // Тр. Карельского научного центра РАН. — 2012. — № 3. — С. 110–121.
4. **Белогурова, О. А.** Карбидизированные теплоизоляционные материалы из кянитовой руды / *О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин* // Новые огнеупоры. — 2012. — № 1. — С. 31–36.
5. **Белогурова, О. А.** Carbided heat insulation materials from kyanite ore / *О. А. Belogurova, N. N.*

Grishin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, № 1. — P. 26–30.

4. **Белогурова, О. А.** Легковесные муллитокордиеритовые материалы из кянитовой руды Кейвского месторождения / *О. А. Белогурова, М. А. Саварина, Т. В. Шарай* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 7/8. — С. 72–77.
5. **Тарасова, А. П.** Жаростойкие вяжущие на жидком стекле и бетоны на их основе / *А. П. Тарасова*. — М. : Стройиздат, 1982. — С. 16, 17.
6. **Казанцева, Л. К.** Формирование источника поробразующего газа при увлажнении природных алюмосиликатов раствором NaOH / *Л. К. Казанцева* // Стекло и керамика. — 2012. — № 10. — С. 37–42.
7. **Пособие по применению химических добавок при производстве сборных железобетонных конструкций и изделий (к СНиП 3.09.01–85).** — М. : Стройиздат, 1989. — 11 с.
8. **Борсук П. А.** Жидкие самотвердеющие смеси / *П. А. Борсук*. — М. : Машиностроение, 1979. — С. 87–94. ■

Получено 11.06.15
© О. А. Белогурова, М. А. Саварина,
Т. В. Шарай, 2015 г.

Д. т. н. **В. И. Золотухин**, **А. Г. Головки**, к. т. н. **Е. И. Гордеев**,
к. т. н. **Д. А. Провоторов** (✉), к. т. н. **Н. А. Гордеева**

ООО НПП «Вулкан-ТМ», г. Тула, Россия

УДК 621.746.328-33:669.18.046.518

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ СИСТЕМЫ РАЗЛИВКИ СТАЛИ И ОГНЕУПОРНЫЕ КОМПЛЕКТУЮЩИЕ ПРОИЗВОДСТВА НПП «ВУЛКАН-ТМ»*

Рассмотрены новейшие разработки систем разливки стали и оборудования для внепечной обработки металла НПП «Вулкан-ТМ». Представлены основные этапы развития производства инновационной продукции, охарактеризованы преимущества и конструктивные особенности современных шиберных затворов, оборудования для защиты металла от вторичного окисления. Особое внимание уделено направлению деятельности предприятия в области огнеупоров и новейшим разработкам в этой сфере.

Ключевые слова: сталеразливочные системы нового поколения, шиберные затворы, оборудование и огнеупоры для внепечной обработки металла, трайб-аппарат.

Научно-производственное предприятие «Вулкан-ТМ» более 17 лет занимается разработкой сталеразливочных систем нового поколения и огнеупоров к ним, учитывая современные потребности металлургических и литейных производств (рис. 1).

Прочное место НПП «Вулкан-ТМ» на рынке сталеразливочного оборудования обусловлено во многом за счет выпуска инновационной продукции, отличающейся конкурентоспособностью, имеющей высокую степень наукоемкости и новизны. Основными направлениями производственной деятельности НПП «Вулкан-ТМ» являются:

- сталеразливочные системы для высокопроизводительной разливки;
- комплектующие огнеупорные изделия в металлической обечайке;
- оборудование и огнеупоры для внепечной обработки металла, в том числе продувочные донные узлы;
- неформованные огнеупоры.

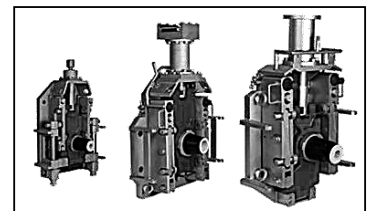
На протяжении всего периода своего существования и активной работы НПП «Вулкан-ТМ» характеризует устойчивая динамика развития как результат инновационных решений многих конструкторско-технологических задач (рис. 2).

С начала своей деятельности предприятие проектирует и производит современные системы бесстопорной разливки стали для ковшей вместимостью от 2 до 300 т, включающие шиберные

затворы и огнеупорные изделия к ним, осуществляет их комплектную поставку. Параллельно с работой над металлической частью затворов был разработан типовой комплект огнеупоров разливочного узла в металлических обечайках и бандажах. В этот же период изделия начинают с успехом использоваться в составе высокопроизводительной УНРС-6 ККЦ-1 ОАО «Новолипецкий металлургический комбинат», в мартеновском цехе ОАО «Омутнинский металлургический завод». С 2000 г. эти изделия применяют в электросталеплавильном цехе ЗАО «Нижнесергинский метизно-металлургический завод», а также на



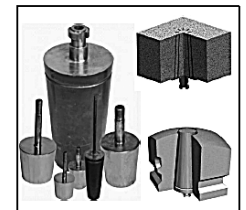
Формованные огнеупоры



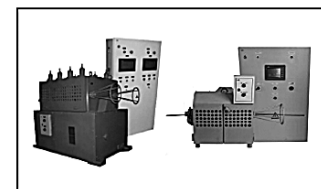
Шиберные затворы для ковшей различной емкости



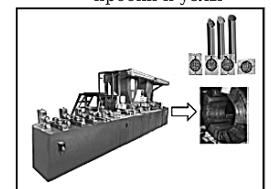
Неформованные огнеупоры



Донные продувочные пробки и узлы



Трайб-аппараты



Линии производства порошковой проволоки

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (19–20 марта 2015 г., Москва).

✉
Д. А. Провоторов
E-mail: Provotorov@vulkantm.com

Рис. 1. Продукция НПП «Вулкан-ТМ»

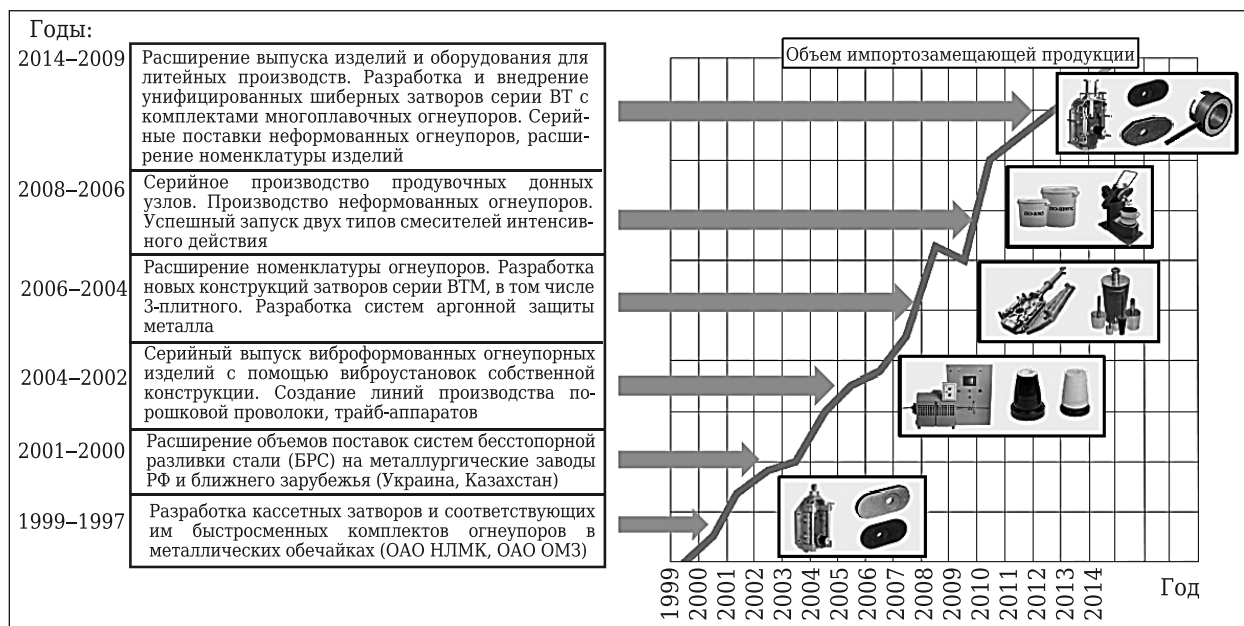


Рис. 2. Этапы развития предприятия

других металлургических предприятиях РФ и ближнего зарубежья (Украина, Казахстан).

С 2002 г. в НПП «Вулкан-ТМ» налажен серийный выпуск виброформованных огнеупорных изделий из тиксотропных низкоцементных масс с помощью виброустановок собственной конструкции. Начато производство автоматических комплексов для производства порошковых проволок и ввода их в расплав (линии производства, трайб-аппараты), которые позволили проводить внепечную обработку чугуна и стали и повышать их качество.

С 2006 г. ведется серийное производство продувочных донных узлов различных конфигураций и типоразмеров. С 2008 г. НПП «Вулкан-ТМ» освоено такое направление работы, как производство неформованных огнеупоров, успешно выпускается ряд огнеупорных смесей, набивных масс, бетонов, мертелей для различных условий промышленной эксплуатации. Для производства огнеупорных изделий конструируются и успешно запускаются два типа смесителей интенсивного действия.

В этот период НПП «Вулкан-ТМ» также активно развивает огнеупорное направление своей деятельности. Потребителю предлагается футеровка для нагревательных печей различного объема — от лабораторных до промышленных. Разрабатываются конструкция трехплитного затвора и система защиты металла аргоном.

С 2009 г. проектирование и производство изделий и оборудования профилируются на новую актуальную область разработок, которой являются малые литейные производства, активно появляющиеся на рынке. За последние 5 лет НПП «Вулкан-ТМ» освоило производство шибберных затворов серии ВТ. В настоящее время их конструкции постоянно совершенствуются в соответствии

с изменяющимися производственными условиями. Таким образом, процесс разработки импортозамещающих решений не прекращается.

Анализ работы основных предприятий, использующих системы БРС, показал, что на предприятиях полного цикла до сих пор применяют шибберные затворы жесткого типа (старого поколения), как правило, собственного производства. Переоснащение данных предприятий во многом останавливает отсутствие апробированных отечественных технических решений для ковшей вместимостью более 300 т, высокая стоимость импортных затворов, сложность адаптации их к российским производственным условиям. Более 60 % используемых в России сталеразливочных систем — импортного производства (рис. 3), их, как правило, применяют предприятия неполного цикла с ковшами вместимостью от 30 до 160 т. На сегодняшний день многие российские предприятия успешно эксплуатируют но-

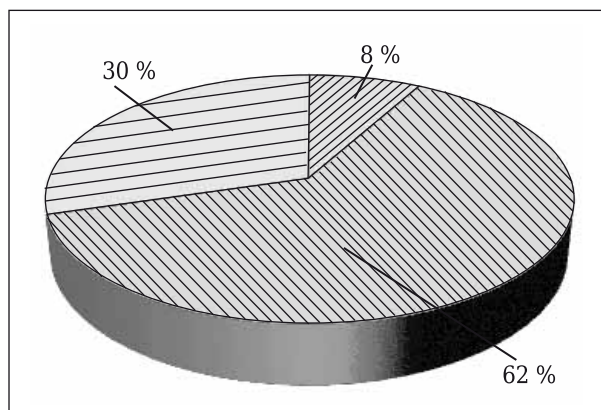


Рис. 3. Использование систем БРС в России: ▨ — затворы старого поколения; ▩ — импортные затворы; ▤ — затворы производства НПП «Вулкан-ТМ»

вые сталеразливочные системы производства НПП «Вулкан-ТМ», многие из которых пришли на смену импортным. В условиях негативной внешнеэкономической ситуации, когда поставки европейских сталеразливочных систем могут быть заморожены, наиболее актуальным является поиск альтернативных поставщиков такого оборудования среди отечественных производителей (см. таблицу).

Как показывает опыт запуска новых металлургических заводов, на начальном этапе работы предпочтение отдавалось импортным сталеразливочным системам, однако после непродолжительного их использования, как правило по истечении гарантийного срока эксплуатации, потребители вынуждены вести поиск альтернативных поставщиков вследствие чрезмерно завышенных удельных затрат на тонну разливаемой стали.

По аналитическим оценкам металлургической отрасли, до 2017 г. планируется запуск около 10 новых металлургических предприятий различной производительности. НПП «Вулкан-ТМ» обладает всем необходимым потенциалом для успешного решения задач по модернизации и первичному оснащению таких предприятий на базе отечественных решений.

Эволюция развития шиберных затворов и, соответственно, огнеупоров к ним во всем мире проходила как естественная и логичная смена вновь появляющихся альтернатив. На смену стопору, который считался в свое время единственно возможным вариантом выпуска металла, пришли шиберные затворы жесткого типа.

С появлением шиберных затворов пружинного типа возможных альтернатив их конструктивного построения оказалось значительно больше. Появилось также больше возможностей разработки огнеупоров к ним. В этом сегменте рынка сталеразливочного оборудования у импортозамещающих затворов производства НПП «Вулкан-ТМ» имеются значительные преимущества за счет оптимального поиска оригинальных решений как в конструкциях затворов, так и в производстве огнеупоров к ним (рис. 4).

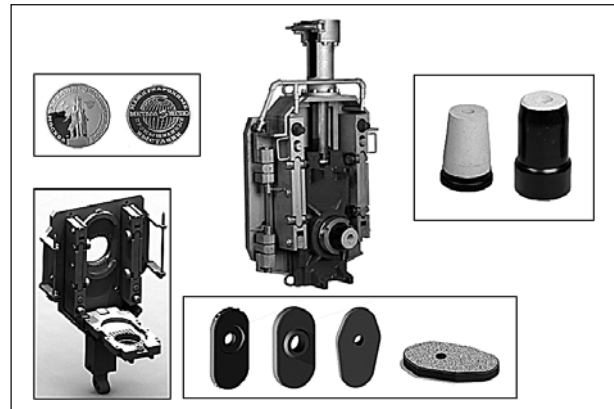


Рис. 4. Шиберный затвор серии ВТ-60/80 и комплект огнеупоров к нему (ТУ 3138-306-43539424--2011)

Шиберный затвор серии ВТ-60/80 для ковшей вместимостью до 160 т представляет собой модульную конструкцию с компоновкой типа «книжка», он удобен в обслуживании, замена элементов конструкции блоками позволяет сократить время обслуживания затвора на ковше. Его принципиальная особенность — оригинальный механизм фиксации огнеупорных плит, позволяющий использовать в работе плиты разных типоразмеров различных производителей, что является бесспорным преимуществом и позволяет со временем переходить к использованию вновь появляющихся плит с другими эксплуатационными характеристиками, при этом не возникает необходимости переоснащения парка затворов или каких-либо доработок в их конструкциях.

Для различных условий эксплуатации разработаны две модификации затвора — с боковым и вертикальным открытием. Конструкция затвора позволяет устанавливать его на уже имеющиеся посадочные места и может быть легко адаптирована под использование существующих на предприятиях систем привода.

Оригинальным решением для всех затворов серии ВТ является механизм прижима, имеющий два пружинных блока, состоящих из жаропрочных тарельчатых пружин, вынесенных из зоны высокотемпературного нагрева.

Сравнительная характеристика шиберных затворов различных производителей

Показатели	Инофирма № 1	Инофирма № 2	НПП «Вулкан-ТМ» (модель ВТ-60/80)
Плиты, используемые в затворе	Одного типа	Одного типа и одного производителя	Разных типов и различных производителей (в том числе аналог импортных поставок)
Механизм фиксации плит	Фиксация плит одного типа на фиксирующие выступы	Фиксация плит одного типа поджимной пружинной скобой	Универсальный, фиксация плит разных типов, без замены шиберного затвора
Ход подвижной плиты, мм:			
рабочий	160	200	160
обслуживания	80	100	80
Количество упругих элементов	4 отдельные пружины	10 отдельных пружин	2 пружинных блока
Габаритные размеры с защитным экраном, мм:			
длина	863	1066	961
ширина	809	570	712
высота	313	316	344

Шиберные затворы серии ВТ — это альтернатива не только поколению затворов серии ВТМ, но и прежде всего затворам ведущих иностранных фирм-производителей. Как видно из представленной таблицы, затвор серии ВТ-60/80 не уступает им в функциональном плане, а также имеет ряд существенных преимуществ, что делает его востребованным альтернативным решением. Затвор в прошлом году прошел успешные испытания, в настоящее время ведутся его серийные поставки.

Огнеупорный комплект ВТ-60/80 по стойкости не уступает огнеупорным комплектам ведущих фирм — производителей импортных шиберных затворов и может быть использован как альтернативный вариант в других затворах-аналогах. Одним из наиболее значимых преимуществ использования сталеразливочных систем серии ВТ-60/80 является оптимальное сочетание цена – качество, что наиболее отчетливо отражается в удельных затратах на 1 т разливаемой стали.

Оригинальные технологии производства, разработанные предприятием, а также рекомендации по их оптимальному использованию при поддержке и консультации ведущих производителей огнеупорных бетонов (таких, как «Алматис») позволяют находить новые решения для улучшения качества виброформованных огнеупорных изделий.

Для донной продувки металла инертным газом непосредственно перед разливкой и в процессе ее НПП «Вулкан-ТМ» производит поставку широкой номенклатуры продувочных донных пробок (фурм) различных типоразмеров (рис. 5), устанавливаемых в футеровку ковша, как с гнездовым блоком, так и без него. Гнездовые блоки могут быть квадратного или круглого сечения (по согласованию с заказчиком).

Наряду с традиционными вариантами исполнения продувочных фурм НПП «Вулкан-ТМ» осуществляет поставку монолитных продувочных блоков, оригинальная конструкция которых запатентована. Прошедшие успешную апробацию на ряде ведущих металлургических предприятий, таких как ООО «Промтрактор-Промлит» (г. Чебоксары), ЗАО «Группа ЧТПЗ» (г. Челябинск) и другие, продувочные фурмы имели максимальную стойкость 65 плавов при продолжительности продувки 30–60 мин за плавку в зависимости от условий их эксплуатации и обслуживания на каждом конкретном предприятии.

Предлагаемое НПП «Вулкан-ТМ» оборудование для внепечной обработки стали — актуальное решение в деле повышения эксплуатационных характеристик конечного продукта и эффективности производств, так как обеспечивает:

– модернизацию металлургических и литейных производств на основе современных конкурентоспособных технологий;

– внедрение инноваций с целью получения высококачественных сталей с совокупно-заданными свойствами.

Для литейных и машиностроительных цехов в НПП «Вулкан-ТМ» разработан технологический комплекс повышения качества металла (рис. 6), не имеющий импортных аналогов, который включает:

– шиберный затвор с электромеханическим или гидравлическим приводом (с маслостанцией) и комплектом огнеупоров, систему защиты металла от вторичного окисления;

– огнеупорные изделия повышенной сложности любых формы и размеров, в том числе предназначенные для блочной футеровки ответственных участков тепловых агрегатов различного назначения;

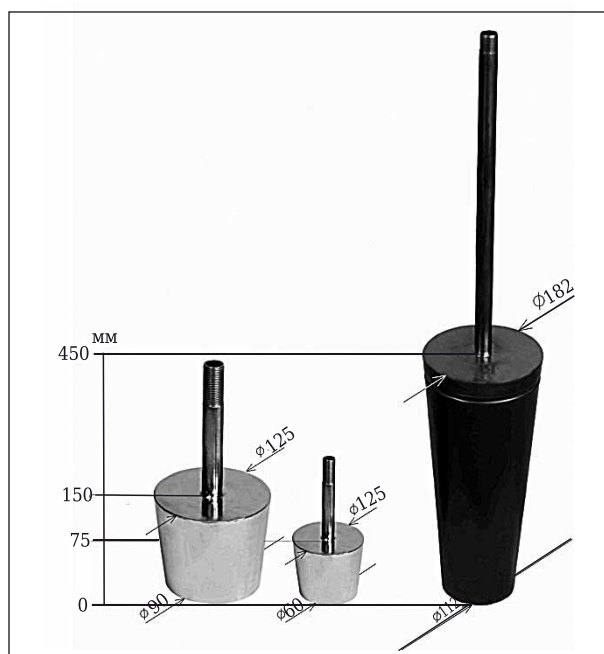


Рис. 5. Продувочные пробки НПП «Вулкан-ТМ»

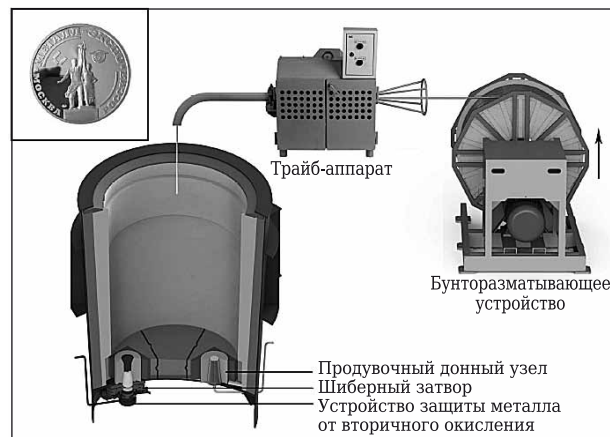


Рис. 6. Технологический комплекс повышения качества металла

- продувочную фурму для донной продувки металла в сталеразливочном ковше инертным газом;
- стартовую смесь для засыпки канала ковшевого стакана перед разливкой;
- порошковую проволоку с различными наполнителями;
- малогабаритный трайб-аппарат для подачи порошковой проволоки в ковш.

Инновационность — признак не только выпускаемой предприятием «Вулкан-ТМ» продукции, но и оборудования и технологий, лежащих в основе ее производства. Для приготовления огнеупорных смесей разработан смеситель «Вулкан-ТМ СИД-50», предназначенный для получения водного раствора тиксотропной смеси или сухой смеси в режиме сверхинтенсивного действия (рис. 7).

Анализ результатов работы смесителя показал, что разработанная конструкция соответствует требованиям современного производства. Получаемая на нем тиксотропная смесь удовлетворяет всем требованиям качества. Смеситель характеризуется удобством обслуживания, его использование способствует существенному сокращению ручного труда. Смеситель является конкурентным аналогом смесителям импортного производства.

Недостаток традиционных способов защиты металла от вторичного окисления с использованием защитных труб, а также эластичных вставок заключается в том, что они одноразовые и требуют замены после каждой плавки. В литейных производствах, а также в металлургии, где имеет место сифонная разливка металла, использование защитных труб невозможно.

В качестве альтернативного варианта защиты струи металла от вторичного окисления НПП «Вулкан-ТМ» предлагает использовать принцип газодинамической защиты, который имеет широкие технические возможности и не встречается у зарубежных конкурентов.

Разработанное устройство газодинамической защиты металла от вторичного окисления производства НПП «Вулкан-ТМ» монтируется на шиберном затворе путем защелкивания на байонетной гайке во время межплавочного обслуживания сталеразливочного ковша. Продувка аргоном осуществляется весь период разливки плавки. Стойкость системы защиты достигает 7 плавков. Износ системы происходит вследствие накопления металла на продувочных щелях и растрескивания огнеупорного кольца.

Повышенный интерес к продукции фирмы НПП «Вулкан-ТМ» в последнее время стал проявляться со стороны литейных предприятий. На многих из них планируется реорганизация производства. Отсюда вытекает необходимость в использовании шиберных затворов и более качественных футеровок. НПП «Вулкан-ТМ» разработало ком-

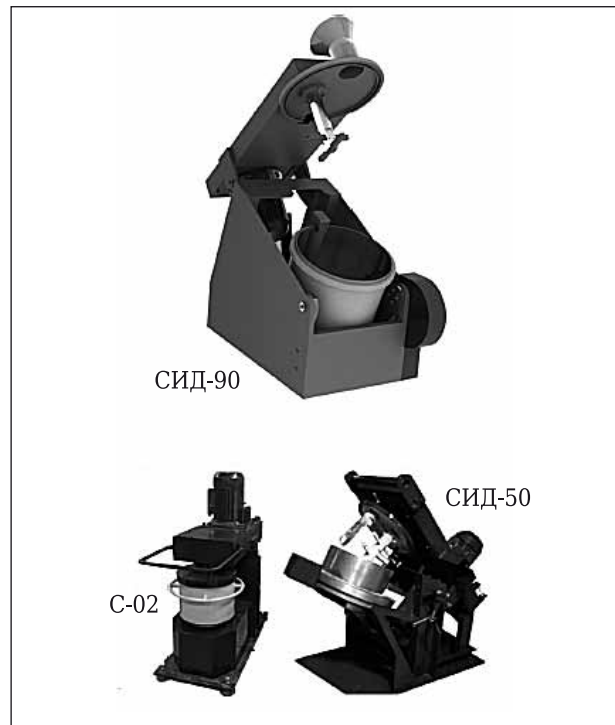


Рис. 7. Смесители интенсивного действия НПП «Вулкан-ТМ»: СИД-90 — периодического действия, гидравлическое управление крышкой и емкостью для замеса, наличие донно-бокового скребка, разгрузка опрокидыванием, вместимость емкости 90 л; С-02 — съемная емкость для замеса, верхняя разгрузка, мощность привода чаши 3 кВт, габариты: 1235×580×1390 мм; СИД-50 — периодического действия, стационарная емкость для замеса, донная разгрузка, вместимость емкости 50 л, масса замеса 10–40 кг

пактный шиберный затвор серии ВТ-30 для мини-заводов и литейных производств, а также мини-затвор поворотного типа с комплектом огнеупоров для ковша вместимостью менее 1 т для литья в формы. Конструкция затвора кардинально отличается от всех разработанных фирмой ранее. Это скорее «керамический» затвор, основную часть затвора составляет огнеупорная часть.

Для литейных ковшей НПП «Вулкан-ТМ» предлагает наборные футеровки различных составов с последующей вклейкой их при помощи огнеупорной пасты. По сравнению с традиционной технологией выполнения заливных футеровок использование наборных значительно сокращает время проведения футеровочных работ, отпадает необходимость в долговременной сушке футеровки по сложному графику (3–4 дня), снижается зависимость качества футеровки от человеческого фактора, так как качество элементов наборной футеровки гарантирует производитель. ■

Получено 24.03.15
 © В. И. Золотухин, А. Г. Головки,
 Е. И. Гордеев, Д. А. Провоторов,
 Н. А. Гордеева, 2015 г.

Д. т. н. С. Я. Давыдов (✉), д. э. н. А. Н. Сёмин, д. т. н. Н. Г. Валиев,
к. т. н. А. В. Горбунов, Л. Н. Олейникова

ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.3:662.997:678.742

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРИВОДНЫХ УКРЫВНЫХ УСТРОЙСТВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Предложены приводные укрывные устройства при производстве керамических изделий, пропарочных камер для интенсификации твердения бетона, при рекультивации нарушенных земель глинистых сырьевых материалов стройиндустрии и при выращивании сельскохозяйственных культур на глинистых почвах. Дано описание конструктивных особенностей приводного укрывного устройства. Приведены физико-механические свойства полимерных пленок и сравнительные данные об их основных свойствах.

Ключевые слова: процесс сушки, керамические изделия, бетонные поверхности, нарушенные ландшафты, глинистые сырьевые материалы стройиндустрии, приводное укрывное устройство.

Процесс сушки оказывает заметное влияние на экономику производства, поскольку его проведение требует значительных расходов топлива и электроэнергии, денежные затраты на этот процесс составляют в ряде случаев 10–12 % от общей себестоимости готовых изделий.

Процесс сушки сопутствует производству всех видов керамических изделий. Сушат не только сформованные изделия, но и глину, заготовки. При нагревании изделия до 150 °С из него удаляется гигроскопическая влага. При 70 °С давление водяных паров внутри изделия может достигнуть значительной величины, поэтому для предупреждения трещин температуру следует поднимать медленно (50–80 °С/ч), чтобы скорость порообразования внутри материала не опережала скорость фильтрации паров через его толщу [1].

Основной целью работ по уходу за твердеющей бетонной смесью является создание оптимальных термического и влажностного режимов, от соблюдения которых зависит нормальное нарастание прочности материала. Для создания теплой среды и для интенсификации твердения бетона работы ведутся в легких временных сооружениях-тепляках или под пленочными покрытиями. В этом случае бетон укрывают пароводонепроницаемой пленкой [2] и выдерживают в замкнутом таким образом объеме до набора проектной или критической

относительно влагопотерь прочности. При производстве бетонных работ могут применяться пароводонепроницаемые пленки, выпускаемые отечественной промышленностью на основе естественных, искусственных и синтетических полимеров, в том числе с функциональным защитным покрытием (металлизированные). Применяемые полимерные пленки должны обладать достаточной прочностью, эластичностью, пароводонепроницаемостью (табл. 1) на период эксплуатации, а также свариваться при температуре текучести полимера, склеиваться или сшиваться между собой.

При непосредственном укрытии бетонной поверхности целесообразно применять полиэ-

Таблица 1. Физико-механические свойства полимерных пленок

Показатели	Пленка			
	полиэтиленовая		поливинилхлоридная марки В	полиэтилентерефта-латная
	высокой плотности	низкой плотности		
Предел прочности при растяжении, МПа	17,0–43,0	10,5–21,0	10,0–40,0	140,0–210,0
Относительное удлинение при разрыве, %	300–800	100–700	10–25	50–130
Паропроницаемость за 48 ч, г/м ²	0,1	0,2	–	0,12
Водопроницаемость за 48 ч, г/м ²	0,2	0,07	1,1	0,2
Теплостойкость, °С	120	80–90	65–93	150
Морозостойкость, °С	–46	–57	–46	–60
Прочность на раздир, МПа	–	1,2–10,0	2,0–9,0	18,0–24,0



С. Я. Давыдов
E-mail: davidovtrans@mail.ru

тиленовые и поливинилхлоридные пленки толщиной 100–200 мкм, полиэтилентерефталатные толщиной до 50 мкм; в инвентарных устройствах ограждение следует выполнять из пленки толщиной 150–250 мкм, в случае полиэтилентерефталатной — от 50 мкм и выше. Полотно из полимерной пленки необходимо укладывать непосредственно на поверхность бетона или с образованием воздушного зазора величиной до 10 см над бетоном (рис. 1).

В современной строительной индустрии в настоящее время нет проблемы зимнего бетонирования — существует несколько методов защиты бетонов от замерзания. Самым рациональным способом защиты бетона является укрывание залитого бетона различными утеплителями, например пленкой ПВХ и др. [3]. Если предполагается прогревать бетон с применением теплового оборудования, то укрытие следует укладывать не на бетон непосредственно, а с образованием воздушного зазора. Чем выше будет температура воздуха над бетоном, тем быстрее он схватится и затвердеет, а значит, раньше можно будет прекратить прогрев.

Современная экономика все чаще и чаще базируется на энерго- и ресурсосберегающих технологиях. Важнейшим звеном реформирования экономики страны становится сокращение издержек во всех отраслях народного хозяйства, причем в основе данного процесса лежит энергосбережение. Наблюдается тесная связь между экологическими проблемами и энергосбережением [4].

Ландшафты, нарушенные при добычных работах глинистых сырьевых материалов стройиндустрии по производству керамических материалов и изделий, требуют рекультивации. Данная проблема — весьма актуальна, так как ежегодные площади нарушенных земель, требующих рекультивации, увеличиваются на 10 тыс. га в год [5].

При производстве керамических изделий, пропарочных камер для интенсификации твердения бетона, при рекультивации нарушенных земель глинистых сырьевых материалов стройиндустрии и при выращивании сельскохозяйственных культур на глинистых почвах предложено использование приводного укрывного устройства (рис. 2) [6–11].

Укрывное устройство содержит приводной барабан 1 для намотки гибкого полотна 2, на противоположном конце которого закреплена скользящая поперечная тяга 3. Приводной и дополнительный барабаны 1 и 4 снабжены ременной передачей 5 со своими шкивами 6. На приводные шкивы 7 и натяжные блоки 8 по бокам гибкого полотна 2 натянуты гибкие тяговые связи 9 в виде канатов. Закрепленная на тяговых связях 9 поперечная балка 10 связана со скользящей поперечной тягой 3 посредством упругих

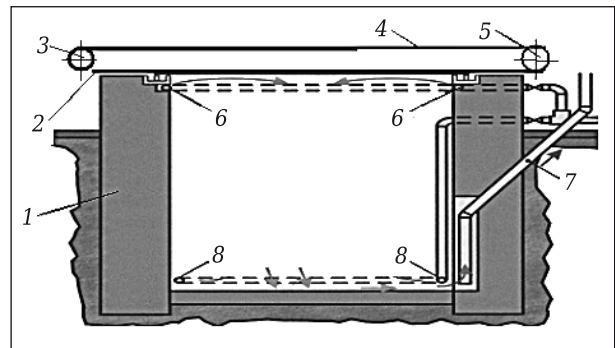


Рис. 1. Схема установки гибкого полотна над пропарочной камерой: 1 — пропарочная камера; 2 — гибкое полотно; 3 — приводной барабан для намотки и размотки гибкого полотна; 4 — тяговый элемент; 5 — шкивы; 6 — верхние перфорированные трубы; 7 — отводная труба; 8 — нижние перфорированные трубы

элементов 11. К поперечной балке 10 и дополнительному барабану 4 с возможностью намотки на него под плоскостью гибкого полотна 2 закреплены дополнительные несущие гибкие связи 12. Поперечный стержень 13 предназначен для поддержания и направления гибких связей 12 вблизи гибкого полотна 2. Упругие элементы 14 предназначены для обеспечения рабочего постоянного натяжения гибких связей 12. Для обеспечения надежной работы устройства диаметр дополнительного барабана 4 должен быть приравнен к диаметрам приводного барабана 1, шкивам 6 и 7, шкивам ременной передачи 5 и натяжным блокам 8. Сравнительные данные по основным свойствам полимерных пленок даны в табл. 2.

Под действием привода 15 одновременно приходят в движение приводной и дополнительный барабаны 1 и 4 и тяговые связи 9. Закрепленная на тяговых связях 9 поперечная балка 10 тянет за собой тягу 3 с полотном 2 на закрытие или открытие укрываемых поверхностей. Другой конец полотна 2 в это время разматывается или наматывается на приводной барабан 1.

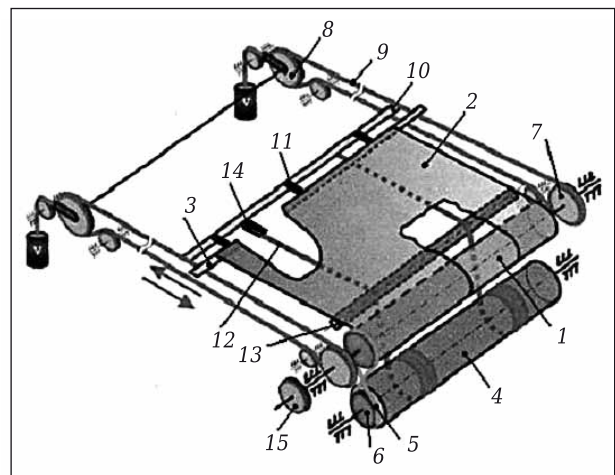


Рис. 2. Приводное укрывное устройство

Таблица 2. Сравнительные данные по основным свойствам полимерных пленок*

Пленка	Прозрач-ность	Удлинение при растяжении	Стойкость к химическим реагентам	Маслостой-кость	Водостой-кость	Плотность, г/м³	Сопротивление раздиру	Газопроницае-мость	Температура эксплуатации, °С	
									максимальная	минимальная
Полиэтиленовая:										
низкой плотности	+	++	++	-	++	0,91-0,93	++	**	75-80	-60
высокой плотности	**	+	++	+	++	0,93-0,96	+	**	90-110	-80
Полипропиленовая:										
неориентированная	++	++	++	-	++	0,9-0,91	++	**	160	-10
ориентированная	++	--	++	+	++	0,9-0,91	*	**	120	-50
Поливинилхлоридная:										
мягкая	++	++	-	+	+	1,25-1,4	++	**	60	-20
жесткая	++	*	+	++	+	1,4-1,45	++	++	90-150	-50
поливинилденхло-ридная	++	--	++	++	++	1,6-1,72	+	++	90-150	-50
Из поливинилового спирта:										
полистирольная	++	**	+	-	++	1,05	**	*	80	--
полиэтилентерефта-ратная	++	+	++	++	++	1,28-1,39	+	++	260	-60
поликарбонатная	++	*	--	-	++	1,2	-	*	135	-100
нейлоновая	++	++	++	++	++	1,1-1,2	*	++	60-233	-110

* «++» — очень хорошо; «+» — хорошо; «-» — средне; «**» — плохо; «***» — очень плохо.

Тяга 3 полотна 2 обеспечивает равномерность натяжения гибкого полотна 2 по всей плоскости.

Упругие элементы 11 обеспечивают выборку удлинения при растяжении и разницы хода движения гибкого полотна 2 и тяговых связей 9 и постоянное натяжение гибкого полотна 2 в процессе его передвижения и в покое. Наличие дополнительных гибких связей 12, натянутых под гибким полотном, ограничивает его провисание, что актуально при больших площадях укрываемых поверхностей. Упругие элементы 14 дополнительных гибких связей 12 обеспечивают сохранение натяжения этих гибких связей.

Использование устройства для укрывных площадей больших габаритов позволяет гибкому полотну без дополнительных нагрузок просто лежать на гибких связях без провисания как в процессе его движения, так и в покое. Повышение надежности, долговечности и эффективности работы укрывного устройства обеспечивают следующие технические решения: наличие поперечной тяги поверх тяговых гибких связей с возможностью скольжения по ним; использование упругих элементов дополнительных гибких связей; приравнение диаметра дополнительного барабана к диаметрам приводного барабана и приводным шкивам.

Длина хода пленки L определяется по формуле

$$L = [D + \delta (2n - 1)]\pi n,$$

где D — диаметр барабана; δ — толщина пленки; n — число оборотов барабана.

Длина хода каната определяется зависимостью

$$L = D_{\text{бл.ср}} \pi n,$$

где $D_{\text{бл.ср}}$ — средний диаметр желоба блока.

Условие передачи тягового усилия гибких связей приводными шкивами без проскальзывания по их поверхностям может быть выражено формулой Эйлера:

$$T/t \leq e^{f\alpha},$$

где T и t — натяжения в точках набегания и сбегаания гибких связей на шкивах; $e^{f\alpha}$ — тяговый фактор шкивов; f — коэффициент трения гибких связей по шкивам; α — угол обхвата шкива.

Для увеличения коэффициента трения гибких связей контактная поверхность шкива должна быть футерована фрикционным материалом.

Устройство отличается малыми габаритами, легкостью конструкции и простотой в обслуживании. Совместное движение тяговых связей гибкого полотна с одновременным вращением приводного и дополнительного барабанов, блоков и шкивов в обе стороны уменьшают динамические нагрузки на полотно, что повышает их долговечность.

Снабжение полотна тягой 2 обеспечивает полотну постоянно натянутое положение, исключает рыхлую намотку, провисание, разрывы, обеспечивает равномерность натяжения полотна по всей плоскости и намотку его на приводной барабан без перекосов и складок, что

увеличивает надежность и срок службы устройства. Наличие поддерживающих канатов уменьшает провисание полотна над укрываемыми площадями больших габаритов (до нескольких десятков метров).

Испытания установки в лабораторных и промышленных условиях подтвердили работоспособность конструкции.

Результаты настоящей работы получены в рамках программы «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере».

Библиографический список

1. **Чижский, А. Ф.** Сушка керамических материалов и изделий. <http://www.yourline.ru/~book/00100/00025.htm>
2. Руководство по применению полимерных пленок для ухода за твердеющим бетоном в условиях сухого жаркого климата / Центральный научно-исследовательский и проектно-экспериментальный институт организации, механизации и технической помощи строительству Госстроя СССР. — М. : Стройиздат, 1981. — 18 с. <http://www.yourline.ru/~book/00100/00025.html>
3. Зимний бетон. Прогрев бетона. <http://www.geobeton.com/heating>, http://kursoviki.spb.ru/lekcii/shpori_keramika.php
4. **Чернецкий, А. М.** Екатеринбург энергоэффективный город / А. М. Чернецкий, В. Д. Кулик, Ф. М. Черномуров. — Екатеринбург : Архитектон, 2000. — 88 с.
5. Проблемы рекультивации нарушенных земель, находящихся на федеральном и муниципальном балансах. URL: <http://zmdosie.ru/resursy/prochie/3913-problemy-rekultivatsii>.
6. **Пат. 2198966 РФ.** Укрывное устройство / Давыдов С. Я., Черномуров Ф. М., Югай Ф. С. — № 2000115066 ; заявл. 09.06.00 ; опубл. 20.02.03, Бюл. № 5.
7. **Пат. 2543625 РФ.** Укрывное устройство / Давыдов С. Я., Косарева Н. П., Валиев Н. Г. — № 2013142028 ; заявл. 13.09.13 ; опубл. 10.03.15, Бюл. № 7.

8. Заявка 2015106164 РФ (получено положительное решение о выдаче патента от 05.05.15). Укрывное устройство / Давыдов С. Я., Валиев Н. Г., Семин А. Н. ; заявл. 24.02.15. http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet

9. **Давыдов, С. Я.** Экология и энергосбережение при укрытии технологических ванн и сельхозрастений / С. Я. Давыдов, А. Е. Замураев, Ф. М. Черномуров [и др.] // Энергоанализ и эффективность. — 2004. — № 4/5. — С. 111–117.

10. **Давыдов, С. Я.** Укрытие технологических ванн / С. Я. Давыдов, А. Е. Замураев, Ю. П. Канусик, Н. Ю. Неустроева // Тезисы докладов научно-технической конференции на международной выставке Техноген-2003 «Экологические проблемы промышленных регионов». — Екатеринбург, 2003. — С. 221–223.

11. **Давыдов, С. Я.** Экология и энергосбережение при укрытии технологических ванн и сельхозрастений. Инновационные технологии XXI века для рационального природопользования, экологии и устойчивого развития. Материалы форума / С. Я. Давыдов, Ф. М. Черномуров, А. Е. Замураев [и др.]. — М. : Издательский дом «Ноосфера», 2004. — С. 125–138. ■

Получено 18.03.15

© С. Я. Давыдов, А. Н. Семин, Н. Г. Валиев, А. В. Горбунов, Л. Н. Олейникова, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ICACC 16 — 40-я Международная конференция по высокотехнологичной керамике и композитам

24–29 января 2016 г.

г. Дейтона-Бич, Флорида, США

УДК 666.7.041.3-65

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МОДУЛЬНО-СПУСКОВЫЕ ПЕЧИ С СИСТЕМОЙ РЕКУПЕРАЦИИ ЭНЕРГИИ ДЛЯ ОБЖИГА ВЕРМИКУЛИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Рассмотрены возможности повышения энергетической эффективности электрических модульно-спусковых печей для обжига вермикулитовых концентратов. Дано обоснование введения в конструкцию печи дополнительного «нулевого» модуля, использующего вторичные энергетические ресурсы. Проведен анализ модели процесса теплоусвоения вермикулита, которая учитывает накопленную в нем тепловую эксэргию, поглощаемую по мере нагрева, и переходящую в «нулевом» модуле в энергию механической трансформации его зерен. Для уменьшения потерь этой эксэргии вермикулитом предложена оригинальная конструкция «нулевого» модуля и сделан прогноз энергетической эффективности таких печей.

Ключевые слова: электрическая модульно-спусковая печь, обжиг, теплоусвоение, модуль обжига, «нулевой» модуль, удельная энергоёмкость, КПД печи, вермикулитовый концентрат, вспученный продукт.

Обжиг вермикулита в электрических модульно-спусковых печах имеет уже более чем десятилетний опыт. Каждый из этапов их развития внес новый вклад в повышение КПД этих агрегатов и уменьшение удельной энергоёмкости обжига.

В процессе совершенствования, как это бывает и с другими сложными системами, часто появляются новые научные и сопутствующие им технические решения, которые позволяют поднять их на следующий уровень. Так, в работе [1] предложена и рассмотрена энергосберегающая система, включающая рекуператоры тепловой конвективной и лучистой энергии (вторичные энергетические ресурсы) и дополнительный «нулевой», термоизолированный, но не электрифицированный модуль, использующий вторичные энергетические ресурсы (ВЭР) для дообжига вермикулита, входящего в этот модуль на стадии частично не завершённого процесса теплоусвоения.

В настоящей статье на основе анализа новой модели, базирующейся на не принимавшейся ранее во внимание скрытой в зернах вермикулита тепловой эксэргии (она также рассматривается как ВЭР), накапливающей и увеличивающей свою долю в общем объеме энергии теплоусвоения, показана возможность ее кондуктивного переноса в глубинные слои зерен и преобразования в энергию дегидратации и механической трансформации вермикулита. Для

минимизации потерь эксэргии предлагается иное конструктивное решение дополнительного модуля, максимально теплоизолирующего вермикулитовый поток.

Цель выполненных исследований состояла в изучении возможности повышения энергетической эффективности электрических модульно-спусковых печей и обосновании введения в конструкцию печи «нулевого» модуля, использующего ВЭР, а также в анализе модели процесса теплоусвоения вермикулита, учитывающей накопленную в нем тепловую эксэргию, переходящую в «нулевом» модуле в энергию механической трансформации его зерен.

Термин «эксэргия» означает качественную энергию, ее способность к совершению полезной работы в условиях отсутствия равновесия с окружающей средой, т. е. ту ее часть, которую можно преобразовать и использовать. Рассматриваемый частный случай особенный. Здесь теплота, накопленная в вермикулите непосредственно за счет кондукции, преобразуется в энергию дегидратации, фазового перехода, перегрева водяного пара и адсорбированных газов и приводит к совершению механической работы в глубинных слоях вермикулита [2].

В работе [3] показано, что примерно 45 % тепловой энергии, усвоенной вермикулитом, остается во вспученном и нагретом до 725–750 °С материале (θ_c). До сих пор эта часть энергии рассматривалась как потерянная, что соответствовало ранее принятой (теперь уже стандартной) модели, согласно которой теплоусвоение завершилось под действием внешнего источника лучистой энергии в момент окончания дегидратации и механической трансформации [2]. Но эта модель была приближенной.



А. И. Нижегородов
E-mail: nastromo_irkutsk@mail.ru

Если процесс теплоусвоения прервать на выходе из печи с тремя электрифицированными модулями и перенести его окончание в дополнительный («нулевой») неэлектрифицированный модуль, использующий ВЭР, то можно сэкономить электроэнергию за счет использования тепловой эксэргии θ_c вермикулитовых зерен. При отсутствии внешнего источника лучистой энергии в условиях неполного теплоусвоения эта теплота, равная $k_3 \cdot \theta_c$, где k_3 — коэффициент, учитывающий долю усвоенной вермикулитом энергии, будет переходить в глубинные слои его зерен, где дегидратация и вспучивание еще не завершились.

На рис. 1 показана схема печи с Г-образным «нулевым» модулем, которая обеспечивает эту возможность. Печь оборудована барабанным дозатором сырья 1 с бункером 2, рифленным барабаном 3 и спусковым лотком 4. В корпусе расположены электрифицированные модули обжига 5 с рекуператорами тепловой энергии 6, установленные над торцевыми частями двух верхних модулей и соединенные с трубопроводами 7. Дополнительный неэлектрифицированный Г-образный модуль 8 расположен под нижним электрифицированным модулем и снабжен патрубками 9. Модули 5 и 8 имеют рамы 10, опирающиеся на поперечины 11, модули 5 закрыты термодушками 12, под которыми продольно размещены электрические нагреватели, закрепленные на токопроводящих головках 13.

Рекуператоры тепловой энергии 6 выполнены в виде заглушенных полуцилиндров и перфорированы отверстиями, направленными в сторону торцов модулей 5. Полуцилиндры имеют шероховатую зачерненную поверхность для максимального поглощения лучистой энергии, идущей от нагревателей через торцы модулей. Корпус печи имеет каркас 14, термоизолированные стенки и дверцы (на рисунках условно сняты).

Между тепловыми камерами 1 «нулевого» модуля (рис. 2) расположены полости 2, заполненные термоизоляционным материалом, между ними находится пространство обжига 3. В тепловые камеры теплоноситель (горячий воздух) подводится по патрубкам 4 и 5 через коллекторы 6 и 7. Отвод теплоносителя осуществляется через отверстия 8, соединенные трубопроводами с бункером-осадителем, рукавными фильтрами и вентилятором (на рис. 2 не показаны). Корпус «нулевого» модуля образован металлическими листами 9 и ребрами 10.

После прогрева печи и включения дозатора вермикулитовый концентрат подается на обжиг. Пересыпаясь с одного модуля 5 на другой (см. рис. 1), сырье подвергается воздействию теплового излучения, падающего на него с поверхностей электрических нагревателей 6 (см. рис. 2), нагревается и вспучивается. Однако не вся

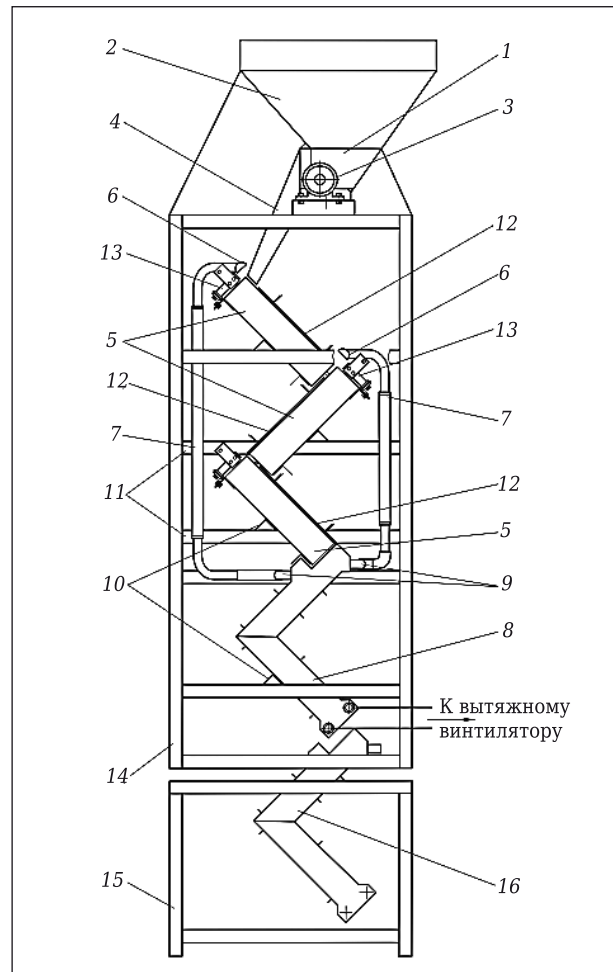


Рис. 1. Схема электрической модульно-спусковой печи с Г-образным «нулевым» модулем

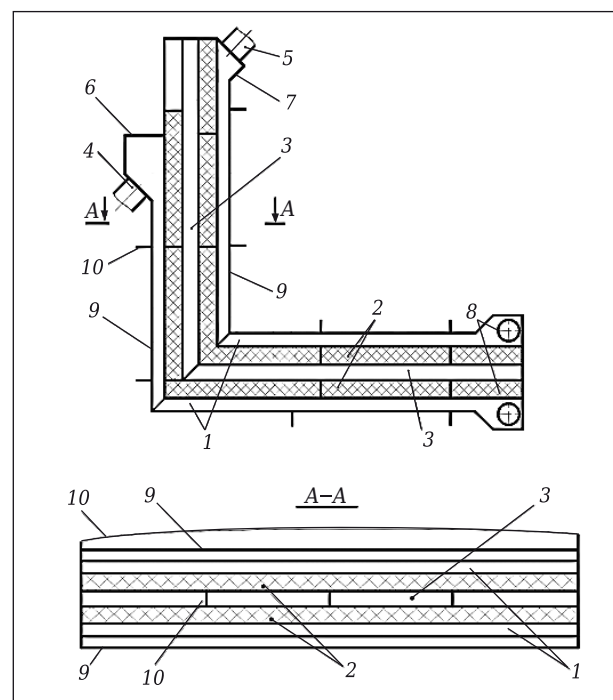


Рис. 2. Конструкция дополнительного Г-образного «нулевого» неэлектрифицированного модуля

излучаемая энергия поглощается потоком вермикулита. Часть энергии нагревает воздух, выходящий из верхних торцов модулей 5 (см. рис. 1). Другая часть, излучаемая нагревателями, а также отражаемая основанием и внутренними поверхностями термокрышек, выходит через торцы в виде лучистой энергии. Так образуются вторичные энергетические ресурсы. Рекуператоры тепловой энергии 6 «собирают» ее и в виде горячего воздуха (теплоносителя) с температурой 500–550 °С по трубопроводам 7, патрубкам 9 (см. рис. 1) и коллекторам 6 и 7 (см. рис. 2) направляют за счет разряжения, создаваемого вытяжным вентилятором, в «нулевой» модуль. Здесь материал окончательно нагревается до требуемой температуры, получая тепловую энергию и в дополнительном модуле, за счет которого в зависимости от длины его участков продолжительность обжига увеличивается на 25–30 %. Температура нагревателей поэтому может быть уменьшена, так как вторичный энергетический ресурс — рекуперированная теплота повторно используется в Г-образном модуле. Из-за пониженного температурного режима теплоусвоение и сопутствующие процессы не успевают закончиться до выхода из нижнего электрифицированного модуля.

Далее недовспученный вермикулит поступает в пространство обжига, особенность которого состоит в том, что его внутренние поверхности обладают высокой отражательной способностью и оно со всех сторон изолировано высокоэффективным термоизоляционным материалом 9. При этом тепловые камеры 8 выполнены снаружи. Такое устройство сводит к нулю теплообмен между находящимися в пространстве обжига зернами вермикулита и окружающей средой.

Стандартная модель базируется на полном завершении теплоусвоения при прохождении вермикулита во внешнем тепловом поле [2, 4] и выражается равенством, кДж/кг:

$$\theta_{\Sigma} = \theta_{100} + \theta_x + \theta_v + \theta_n + \theta_{a,r} + \theta_c, \quad (1)$$

где θ_{100} — теплота, усвоенная вермикулитом при предварительной температурной подготовке (100 °С), является начальным условием процесса и в дальнейшем анализе не учитывается; θ_x — теплота, которая идет на выведение химически связанной воды, $\theta_x \approx 197$ кДж/кг; θ_v — теплота фазового перехода физической (межслоевой) и гидратной воды, $\theta_v \approx 259$ кДж/кг; θ_n и $\theta_{a,r}$ — теплота, затрачиваемая на перегрев водяных паров и адсорбированных газов соответственно, $\theta_n \approx 119$, $\theta_{a,r} \approx 82$ кДж/кг; θ_c — теплота нагрева сухой части минерала, $\theta_c \approx 560$ кДж/кг. Суммарная усвоенная теплота θ_{Σ} в соответствии с формулой (1) равна 1209 кДж/кг.

Как отмечалось в работе [5], теплота θ_c не участвует в механической трансформации вермикулита и аккумулируется в зернах. Небольшую долю этой энергии вермикулит отда-

ет остывающим при расширении перегретым водяными парам и газам, остальное уходит на нагрев бункера, металлоконструкций печи и рассеивается в окружающую среду. Другими словами эта теплота безвозвратно терялась: такова была стандартная упрощенная модель.

Новая модель рассматривает θ_c как скрытую эксэргию, возрастающую по мере нагрева вермикулита и способную через кондуктивный перенос проникать из внешних горячих слоев в глубинные слои зерен, где дегидратация и вспучивание еще только начались.

При незавершенном теплоусвоении на электрифицированных модулях печи уравнение баланса энергий (1) принимает вид

$$\theta'_{\Sigma} = k_3 (\theta_x + \theta_v + \theta_n + \theta_{a,r} + \theta_c), \quad (2)$$

где k_3 — коэффициент, зависящий от температуры в рабочих камерах электрифицированных модулей и времени t_m прохождения материала по ним.

При незавершенном теплоусвоении недостающее тепло

$$\Delta\theta = (1 - k_3) (\theta_x + \theta_v + \theta_n + \theta_{a,r}) \quad (3)$$

может быть восполнено эксэргией $k_3\theta_c$ в соответствии с равенством

$$k_3\theta_c = (1 - k_3) (\theta_x + \theta_v + \theta_n + \theta_{a,r}). \quad (4)$$

Из выражения (4) находим максимальное значение коэффициента k_3 , при котором эксэргия $k_3\theta_c$ покрывает недостающее для дегидратации материала тепло $\Delta\theta$:

$$k_3 = (\theta_x + \theta_v + \theta_n + \theta_{a,r}) / (\theta_x + \theta_v + \theta_n + \theta_{a,r} + \theta_c) = 0,54. \quad (5)$$

Полученное из формулы (5) значение $k_3 = 0,54$ указывает, что уровень эксэргии в зернах составляет 54 % от усвоенной энергии, и этого будет достаточно для восполнения недостающих 46 %. Однако сделанный вывод экстремальный, так как вытекает из энергетического баланса, выражаемого суммой энергий (2) и (4), и не учитывает такого свойства энергии, как способность полностью преобразоваться в энергию механической трансформации вермикулита. Достаточно ли этой способности к совершению полезной работы, т. е. в данном случае к полноценному и окончательному вспучиванию материала?

Рассмотрим временные аспекты энергетических процессов, идущих при теплоусвоении. Следует учесть время «перекачки» энергии от внешнего источника

$$T_{па} = 3t_m$$

и дополнительное время движения вермикулита в «нулевом» модуле $t_{доп}$, в течение которого эксэргия зерен $k_3\theta_c$ будет завершать их теплоусвоение и механическую трансформацию, $T_{па}$ — постоянная времени печи с тремя электрифици-

цированными модулями обжига, отражающая время движения вермикулита по модулям и равная времени обжига.

Возьмем за основу трехмодульную опытно-промышленную печь с постоянной времени $T_{па} = 2,72$ с [4]. Разделение процесса теплоусвоения на два этапа с учетом формул (1), (2) и (4) дает уравнение

$$k_3 (\theta_x + \theta_b + \theta_{п} + \theta_{а.г} + \theta_c) \cdot 3t_m + k_3 \theta_c \cdot t_{доп} = (\theta_x + \theta_b + \theta_{п} + \theta_{а.г} + \theta_c) \cdot 3t_m,$$

решение которого относительно $t_{доп}$ дает время, необходимое для восполнения недостающих 46 % тепловой энергии для завершения механической трансформации вермикулита:

$$t_{доп} = \frac{1 - k_3}{k_3} \cdot \frac{\theta_x + \theta_b + \theta_{п} + \theta_{а.г}}{\theta_c} \cdot 3t_m. \quad (6)$$

Выражение (6) показывает связь дополнительного времени от доли полного теплоусвоения вермикулита, отражаемой коэффициентом k_3 , которую он получает при выходе из нижнего электрифицированного модуля и переходе в «нулевой» (см. рис. 1).

На рис. 3 показан график изменения дополнительного времени в зависимости от коэффициента k_3 , построенный по выражению (6). Минимальное значение $k_3 = 0,54$ указывает границу допустимого теплоусвоения, ниже которого восполнить недополученное тепло за счет эксэргии $k_3 \theta_c$ уже невозможно. Максимальное значение $k_3 = 1$ соответствует полному теплоусвоению, когда в печи нет «нулевого» модуля.

Таким образом, диапазон возможных значений k_3 получен, но как отыскать его оптимальное значение, при котором полное теплоусвоение вермикулита в энергосберегающей печи с «нулевым» модулем будет гарантировано? Создание аналитической модели кондуктивного переноса теплоты с поверхностных слоев вермикулитового зерна в его глубинные слои в анизотропном теле, каким оно является, с переменными структурой, массой и плотностью зерна, — чрезвычайно сложно. А учет того, что внутри зерен идет еще и лучистый перенос и есть влияние отраженных от соседних зерен потоков энергии, делает создание адекватной аналитической модели невозможным.

Обзор работ авторов 60-х годов, активно занимавшихся теоретическими и экспериментальными исследованиями вермикулита и технологий его обжига, показал, что такой вопрос ими даже не ставился [6–8]. Но попробуем обойти эту проблему.

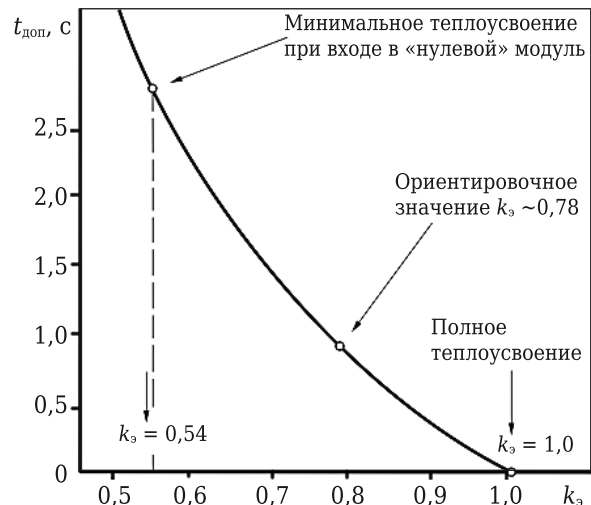


Рис. 3. Зависимость дополнительного времени $t_{доп}$ теплоусвоения в «нулевом» модуле от коэффициента k_3

Найти оптимальную точку на зависимости, показанной на рис. 3, нельзя, так как для этого нет аргументированного критерия. Но принять ориентировочное значение k_3 на данном графике, при котором кондуктивный перенос в глубинные слои вермикулитовых зерен был бы близок к максимально эффективному, все-таки можно.

Рассмотрим рис. 4. Экспериментальная кривая 1 дегидратации вермикулита [3] построена как относительная плотность ρ_n/ρ_k , где ρ_n — на-

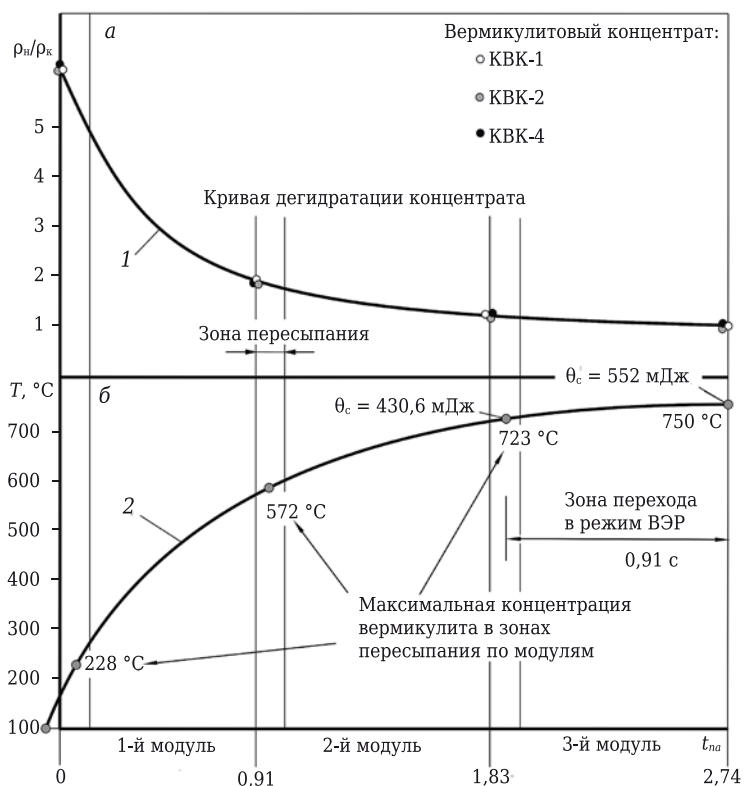


Рис. 4. Экспериментальная кривая дегидратации вермикулита (1) и распределение температуры вермикулитовых зерен в зонах пересыпания по модулям полностью электрифицированной печи (2)

чальная плотность исходного концентрата, ρ_k — конечная плотность вспученного материала, распределенная по модулям электрифицированной модульно-спусковой печи. Для всех размерных групп концентратов эта зависимость укладывается практически точно в одну линию.

В зонах пересыпания вермикулита с одного модуля на другой (см. рис. 4) его концентрация максимальна благодаря нулевой скорости зерен, поэтому только в точках с указанной температурой можно было экспериментально измерить температуру материала. Во всех других точках горячий спай термодары оказывался частично оголенным, и его температура в значительной мере определялась падающим с нагревателей излучением. Но и эти температуры, показанные на кривой 2 рис. 4, отражают нагрев лишь поверхностных слоев зерен.

Из нижнего графика видно, что в зоне пересыпания 2-го модуля температура поверхности зерен достигает 572 °С, тогда как интенсивная дегидратация вермикулита начинается при 530 °С [6]. В зонах пересыпания отбирали пробы для взвешивания и определения плотности вермикулита. Именно по этим данным и построена кривая дегидратации концентрата (см. рис. 4, кривая 1).

На рис. 5 представлены наиболее характерные зерна, отобранные из указанных зон, полученные при обжиге Ковдорского концентрата КВК-4. На рис. 5, а показано зерно с поверхностной температурой 572 °С. Вспученный внешний слой расщепил зерно на множество чешуек, оголились его относительно холодные внутренние слои, в которых дегидратация еще не произошла. В таком состоянии зерно поглощает в основном лучистую энергию от внешнего источ-

ника — полосовых нагревательных элементов. Кондуктивный перенос теплоты в глубинные слои пока незначителен.

Внешний вид зерна на рис. 5, б изменился (зона с температурой 723 °С). Межчешуйчатые щели частично закрылись, так как значительная часть глубинных слоев вспучилась. Именно это привело к тому, что уменьшение плотности значительно замедлилось, так как лучистая энергия из-за прикрывшихся щелей почти не проникает вглубь. Однако дегидратация и вспучивание продолжают, и на этом этапе кондуктивный перенос тепла становится более значимым, так как температура поверхности приблизилась к максимальной температуре 750 °С — температуре нагревателей.

Зерно, показанное на рис. 5, в, достигло 750 °С по всему объему. Внутренние слои полностью вспучились, что привело к уменьшению видимых щелей между отдельными чешуйками. Особенно это заметно на рис. 5, г: полнота теплоусвоения привела к образованию многочисленных микропор (до 65 % от объема зерна [8]) во внутренних слоях и почти полному смыканию наружных чешуек зерна. Однако в действительности под увеличительным стеклом зазоры между чешуйками хорошо видны.

В одном килограмме таких зерен накоплено 552 кДж скрытой энергии (см. рис. 4), в данном случае не использованной в качестве ВЭР. Если снизить температуру нагревателей до 723 °С, то для завершения теплоусвоения и механической трансформации вермикулита печь необходимо дооборудовать «нулевым» модулем, как это показано на рис. 1, возможно, и дополнительным блоком 15 со вторым модулем 16.

На рис. 4, кривая 2 видно, что разности температур 750–723 °С соответствует время 0,91 с, а на рис. 3 — что к этому времени $k_s = 0,78$. При этом значении k_s величина эксэргии вермикулита на входе в «нулевой» модуль

$$\theta_c = 0,78 \cdot 552 = 430,6 \text{ кДж.}$$

Итак, новая модель теплоусвоения вермикулита при обжиге в электрических модульно-спусковых печах с дополнительным неэлектрифицированным «нулевым» модулем позволяет использовать новые возможности энергосбережения, во-первых, за счет частичного использования тепловой эксэргии зерен $k_s \theta_c$ для завершения дегидратации и механической трансформации вермикулита в «нулевом» модуле; во-вторых, вследствие уменьшения снижения потребления электроэнергии, обусловленного снижением температуры нагревательных элементов.

Недостающее тепло, определяемое выражением (3) для принятого аналога печи с тремя электрифицированными модулями и постоянной времени 2,72 с [5], равно:

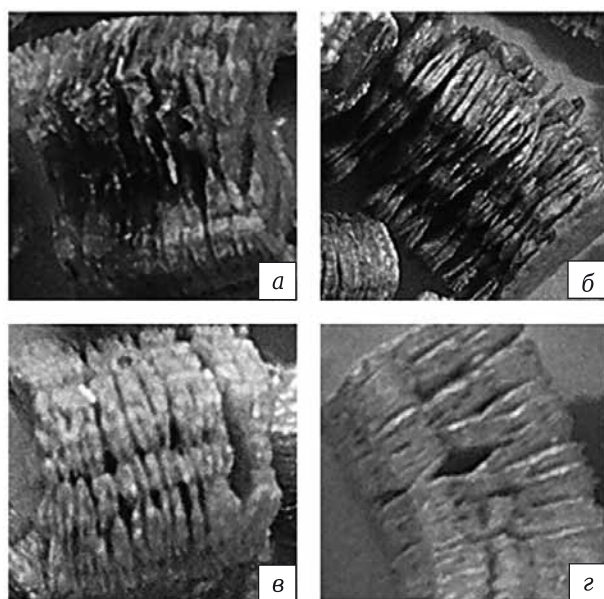


Рис. 5. Зерна (а–г), взятые из разных зон пересыпания трехмодульной электрической печи

$\Delta\theta = (1 - 0,78) (657) = 144,5$ кДж.

Тепловой эксэргии (430,6 кДж) почти на 300 % больше энергии (144,5 кДж), недостающей для завершения процесса дегидратации и вспучивания вермикулита.

Вышеуказанное снижение температуры нагревателей в соответствии с формулой

$$3 \frac{I_{\text{па}} U}{f_{\text{н}}} = \sigma T_{\text{н}}^4$$

где σ — постоянная Стефана – Больцмана, $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К); U — линейное напряжение сети, $U \approx 220$ В, приведет к существенно-му снижению токовой нагрузки печи, снижению потребляемой мощности при неизменной производительности печи и увеличению КПД печного агрегата в целом.

На рис. 6 представлена схема процессов теплоусвоения, дегидратации и механической трансформации вермикулита с учетом эксэргии сухой части минерала вермикулитовых зерен. В отличие от стандартной модели теплоусвоения [7, 8] в этой схеме имеется дополнительный канал А – Б преобразования теплоты сухой части вермикулита в механическую работу вспучивания. Наличие дополнительного канала дает возможность повышения КПД механической трансформации вермикулита относительно значения, свойственного стандартной модели (0,544) [5].

Анализ новой модели теплоусвоения с учетом скрытой в зернах вермикулита тепловой эксэргии, возрастающей по мере его нагре-

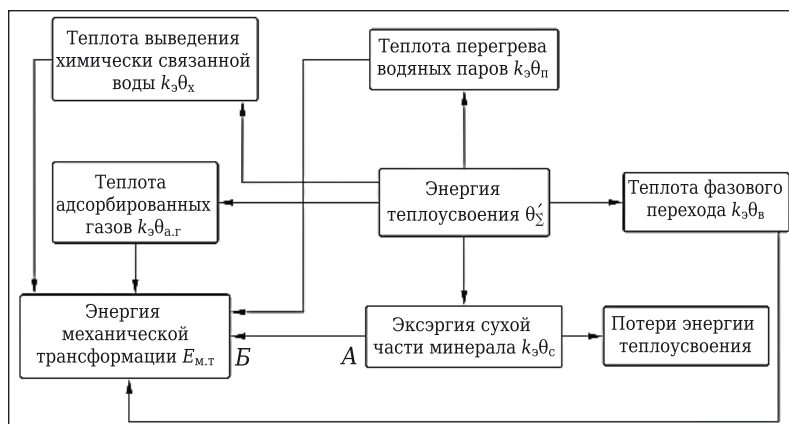


Рис. 6. Схема процессов теплоусвоения, дегидратации и механической трансформации вермикулита с учетом эксэргии сухой части минерала

вания, способной к кондуктивному переходу в глубинные слои зерен, позволяет дать оптимистический прогноз на существенное повышение энергетической эффективности таких печей. Для получения количественных показателей специальных печей с «нулевым» модулем — КПД и удельной энергоемкости обжига — нужны аналитические исследования и испытания опытно-промышленных образцов таких агрегатов.

В настоящее время в технопарке Иркутского национального исследовательского технического университета по договору с Институтом химии и технологии редких элементов и минерального сырья (ИХТРЭМС) Кольского научного центра РАН ведется изготовление энергосберегающей модульно-пусковой лабораторной печи. Совместные испытания и эксперименты покажут, насколько эффективным окажется метод использования вторичных энергетических ресурсов.

Библиографический список

1. **Нижегородов, А. И.** Развитие концепции энерготехнологических агрегатов для обжига вермикулитовых концентратов на базе электрических модульно-пусковых печей / А. И. Нижегородов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2014. — № 1/2. — С. 36–44.
2. **Нижегородов, А. И.** Совершенствование технологии обжига вермикулита в электрических модульно-пусковых печах / А. И. Нижегородов // Строительные материалы: technology. — 2011. — № 5. — С. 62–64.
3. **Нижегородов, А. И.** Альтернативная концепция энерготехнологических агрегатов для обжига вермикулита на базе электрических модульно-пусковых печей / А. И. Нижегородов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2014. — № 1/2. — С. 48–55.
4. **Переверзев, В. Н.** Некоторые результаты изучения физико-химических свойств вермикулита / В. Н. Переверзев // Материалы совещания по проблемам вермикулита. — Апатиты : Изд-во АН СССР, 1966. — С. 253, 254.
5. **Нижегородов, А. И.** Теория и опыт применения электрических модульно-пусковых печей для обжига вермикулита / А. И. Нижегородов // Новые огнеупоры. — 2015. — № 8. — С. 34–38.
6. **Кальянов, Н. Н.** Вермикулит и изделия из термовермикулита и вермикулитобетона / Н. Н. Кальянов. — М. : Стройиздат, 1959. — 114 с.
7. **Климашевский, Э. Л.** Изучение некоторых физико-химических свойств кокшаровского вермикулита / Э. Л. Климашевский, Л. А. Бойко // Исследование и применение вермикулита. — М. : Наука, 1969. — С. 208–215.
8. **Хвостенков С. И.** О теплоте гидратации и магнитной восприимчивости вермикулита / С. И. Хвостенков, О. А. Залкинд // Горно-металлургический институт Кольского ф-ла АН СССР : сб. науч. трудов, 1966. — С. 90–100. ■

Получено 19.05.15

© А. И. Нижегородов, 2015 г.

Д. т. н. И. Д. Кашцев, к. т. н. К. Г. Земляной (✉), к. ф.-м. н. В. М. Устьянцев,
Е. А. Воскресова

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.762.3:66.092

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МАГНИЯ

Рассмотрены процессы термического разложения природных (магнезит, брусит) и синтетических (гидромагнезит, гидроксид) соединений магния. Установлены теплофизические характеристики процесса кальцинации, влияние скорости нагрева и температуры на фазовый состав и количество тепла, требуемого для кальцинации. Определены коэффициенты — энергия активации и предэкспоненциальный множитель в кинетическом уравнении Аррениуса для процессов разложения исследуемых материалов. Установлено, что более выгодной формой магнийсодержащего продукта, получаемого в результате процесса химического обогащения, является гидромагнезит.

Ключевые слова: оксид магния, кальцинация, кинетика, размер кристаллов, уравнение Аррениуса, энергия активации.

Одной из основных тенденций развития современных огнеупорных материалов является повышение качества, в том числе за счет использования более чистых исходных (сырьевых) материалов [1, 2]. Это в полной мере относится и к одному из основных огнеупорных материалов для металлургического производства — оксиду магния.

Магний как элемент занимает 8-е место по содержанию в литосфере Земли (~2 мас. %), 3-е по содержанию минералов в морской воде. Его концентрация около 1300 ppm. Элемент магний состоит из трех устойчивых изотопов: ^{24}Mg (78,6 %), ^{25}Mg (10,1 %), ^{26}Mg (11,3 %) со средней атомной массой 24,31. Известно более 60 минералов, содержащих магний. Наиболее важные породообразующие минералы, содержащие магний, — это хлориты, пироксены и амфиболы, доломиты и доломитизированные известняки. Он также присутствует в магнезите MgCO_3 и гидратных карбонатах, таких как несквегонит $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и лансфордит $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а также в брусите $\text{Mg}(\text{OH})_2$. К тому же существует ряд основных карбонатов магния, с эмпирической формулой $x\text{Mg}(\text{CO}_3) \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, к которым относятся, в частности, гидромагнезит $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и артинит $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Магний также встречается в месторождениях солей, таких как карналлит $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, эпсомит $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и кисерит $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3].

Основными источниками получения оксида магния в промышленности служат магнезиты, бруситы и морская вода; водные растворы и ме-

сторождения водорастворимых магнийсодержащих солей используются в основном в качестве сырья для получения металлического магния и химически чистых солей.

Основные запасы магнезитов и бруситов с содержанием не менее 90 мас. % MgO (на прокаленное вещество) в мире оцениваются в 8,5 млрд т, в том числе подтвержденных запасов 3,6 млрд т [4]. Ведущими добывающими странами являются Китай, Россия, Северная Корея и Турция, причем доля беспорного лидера — Китая составляет около 65 % от мировой добычи.

Весьма ценным типом сырья для получения магнезиальных продуктов являются морская вода и рассолы, эти источники занимают значительное место в структуре получения магнезиальных порошков. Продукция, получаемая из морской воды и рассолов, характеризуется высоким качеством: 96–99 % MgO , высокая плотность и микрочернистый состав (40–80 мкм), что очень важно для качества огнеупоров. Основные производители оксида магния из морской воды — США, Нидерланды, Япония, Мексика, Израиль, Ирландия, Иордания.

Экономическая целесообразность этого способа подтверждается, в частности, тем, что, например, в США, несмотря на наличие значительных промышленных месторождений магнезита, большую часть оксида магния получают именно из морской воды, а также из подземных рассолов. По оценке Геологической службы США, на долю Японии, Нидерландов и США в настоящее время приходится 56 % мирового производства магнезиальных порошков из морской воды.

Наиболее распространенным типом промышленного сырья для получения магнезиальных продуктов является кристаллический магнезит, на его долю приходится около 70 % производства, 15 % составляет доля аморфного (скрытокристаллического) магнезита. По раз-



К. Г. Земляной
E-mail: kir77766617@yandex.ru

ным оценкам, из морской воды и рассолов получают около 15 % всего объема мирового производства магнезиальных порошков [5].

К крупнейшим потребителям магния в мире относится металлургия — производство легких металлов и сплавов на основе металлического магния и производство огнеупорных материалов на основе оксида магния (спеченного и плавленного).

Кроме металлургии, магний в виде чистого карбоната или гидроксида, а также не обожженного до химически инертного состояния чистого оксида магния (не менее 99 % MgO на прокаленное вещество) широко используется в качестве адсорбента при производстве нефтепродуктов; наполнителя — антипирена при производстве огнестойких полимеров (пластиков, резины) для электротехнической и строительной промышленности; тонкого электронейтрального абразива для очистки поверхностей в электронной и электротехнической промышленности; применяется также для организации электроизоляционного слоя на трансформаторной стали при ее намагничивании; при получении оптически- и радиопрозрачной (обтекатели ракет, иллюминаторы) и электротехнической (стеатитовой, форстеритовой, кордиеритовой) керамики и монокристаллов для электроники; в качестве пищевой добавки (E 530) и медицинского препарата (магнезии) для регулирования кислотности желудка.

В виде водорастворимых солей (сульфата, хлорида, нитрата и др.) магний используют как добавку при устройстве дорожных и аэродромных оснований и покрытий; в качестве компонента магнезиального цемента при производстве строительных материалов, наполнителя, а также как компонента, позволяющего сохранить и улучшить физико-механические показатели бумаги при использовании отбеливателей (особенно хлорсодержащих), применяют для получения огнестойких изделий из бумаги в целлюлозно-бумажной промышленности; прекурсора для приготовления огнестойких составов для пропитки различных материалов и производства синтетических моющих средств (как стабилизатор перекисных соединений); наполнителя материалов, утяжелителя шелка и хлопка, протравы для покраски тканей и отбеливающего компонента в текстильной промышленности.

Несмотря на одно из ведущих мест в мире по суммарным запасам магнийсодержащих материалов, Россия в настоящее время не может обеспечить себя полностью чистыми (не менее 98 % MgO) магнийсодержащими материалами и вынуждена экспортировать ежегодно до 2,5 млн т оксида магния в виде жженой магнезии, огнеупорных и металлургических порошков (спеченных и плавленных). Это обусловлено как объективными причинами (низким качеством разрабатываемых

месторождений и высокой стоимостью освоения разведанных качественных месторождений магнезита и брусита), так и субъективными факторами: в России практически нет производства чистого оксида магния. В настоящее время действуют только ОАО «Михайловский завод химических реактивов», Алтайский край; ООО «Русское горно-химическое общество», г. Вязьма Смоленской области; ОАО «Крымский содовый завод», г. Красноперекоск, Республика Крым; готовится производство гидроксида и карбоната магния на НПЦ ОАО «Каустик», г. Волгоград с проектной мощностью 25–30 тыс. т в год. Однако все эти производства не могут обеспечить потребность российских предприятий в чистых магнезиальных продуктах.

Между тем еще одним источником магния могут служить горные магнийсодержащие породы: серпентиниты, дуниты, оливины, тальки, содержащие магнезиальные силикаты в виде диопсида $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, энстатита $\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$, тремолита $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})(\text{OH})_2$, оливин-форстерита Mg_2SiO_4 , талька $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ и других с содержанием MgO от 25 до 50 мас. %. Эти горные породы вмещают и сопровождают рудные и нерудные полезные ископаемые (железную, хромитовую и медную руды, хризотил-асбест, тальк и др.). Их добывают и складировывают миллионами тонн, в настоящее время в отвалах и хранилищах горнодобывающих и металлургических предприятий накоплено 15–20 млрд т отходов, которые можно перерабатывать на чистые магнийсодержащие продукты различными методами химического обогащения [6–12].

Известно несколько технологических схем переработки природного или техногенного магнийсодержащего сырья: солянокислая, сернокислая, азотнокислая, аммиачная, карбонатная. Конечным твердым продуктом во всех схемах являются гидроксид или карбонат магния. Указанные продукты сами по себе могут быть товарными, но для использования в металлургической, керамической и электронной промышленности необходимо получать из них оксид магния.

Целью настоящей работы было исследование процесса кальцинации чистых карбоната и гидроксида магния, полученных химической переработкой серпентинитов Баженовского месторождения (отходы ОАО «Ураласбест», г. Асбест Свердловской обл.).

МЕТОДЫ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ В РАБОТЕ

Химический состав исследованных проб определяли эмиссионным спектральным методом анализа с индуктивно-связанной плазмой на приборе «Optima 4300 DV», «Perkin Elmer», США.

Удельную поверхность порошков определяли согласно ГОСТ 21043–87 «Руды железные

и концентраты. Метод определения внешней удельной поверхности».

Дериватографические исследования проб (включая оценку величины потерь массы при прокаливании) проводили на дифференциальном сканирующем калориметре «STA 449 F3», «Jupiter Netzsch-G. GmbH», Германия, используя программный пакет Proteus Analysis 5.2, по методике DIN 51004:1994 Determination of melting temperatures of crystalline materials using differential thermal analysis (Определение температур плавления кристаллических материалов, используя дифференциальный термический анализ). Кинетические параметры процесса кальцинации анализировали по результатам дериватографических исследований с помощью программного пакета Thermokinetics 3.1 Netzsch®. На исследуемых образцах магниезиальных материалов были сняты кривые дифференциальной сканирующей калориметрии при скорости нагрева 1,25, 2,5, 5,0, 10,0 и 20,0 °С/мин и расходе воздуха через рабочее пространство печи 50 мл/мин.

Фазовый состав и параметры кристаллической решетки образцов исследовали рентгенофазовым методом. Съемку рентгенограмм порошкообразных образцов проводили на дифрактометре с вращающимся анодом «Miniflex 600» (Cu K_α-излучение, λ = 0,1541862 нм, интервал съемки 3,00–90,00 град, шаг сканирования 0,02 град) «Rigaku – Carl Zeiss», Япония, с программами управления и сбора данных MiniFlex guidance и пакетом обработки данных PDXL Basic. Дифракционные максимумы идентифицировали с использованием банка данных JSPDS. Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) L оценивали рентгенографическим методом, основанным на гармоническом анализе профиля дифракционных максимумов, по формуле Селякова – Шерера [13]:

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}, \quad (1)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения, нм; β — физическое уширение, рад.

При исследовании гидромагнезита и гидроксида магния, полученных химической переработкой, для сравнения использовали природный магнезит Саткинского месторождения и природный брусит Кульдурского месторождения. Химический и фазовый составы исследуемых материалов представлены в табл. 1.

Поскольку синтетические карбонат и гидроксид получаются в виде тонкодисперсных порошков, для соблюдения одинаковых условий термообработки перед испытаниями все пробы были измельчены до полного прохода через сито 0,045 мм.

Кривые дериватографического анализа исследуемых материалов при скорости нагрева 10 °С/мин показаны на рис. 1, результаты опреде-

Таблица 1. Свойства исследуемых материалов

Показатели	Содержание в образце			
	магнезита	брусита	гидромагнезита	гидрата магния
Химический состав, мас. %:				
MgO	44,65	67,30	43,62	67,11
CaO	1,14	1,54	0,41	0,43
SiO ₂	2,05	0,12	0,09	0,08
Fe ₂ O ₃	0,76	0,02	0	0
R ₂ O	0,43	0,11	0	0
Al ₂ O ₃	0,12	0,06	0	0
Δm _{прк}	51,20	31,30	56,73	32,21
S _{уд.} , м ² /г	6,20	6,70	12,70	34,80
Вещественный состав, мас. %:				
магнезит MgCO ₃	99,00	–	–	–
доломит CaMgCO ₃	0,65	4,60	–	–
кварцит SiO ₂	0,35	–	–	–
брусит Mg(OH) ₂	–	93,50	–	100,00
серпентин Mg ₃ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	–	1,10	–	–
кальцит CaCO ₃	–	0,70	–	–
гидромагнезит Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ · 4H ₂ O	–	–	100,00	–

лений приведены в табл. 2. Исследуемые материалы представлены сложным фазовым составом, и процессы потери массы в них происходят по-разному.

Природный магнезит (см. рис. 1, а) начинает разлагаться при 578,2 °С, тепловой эффект декарбонизации достигает максимума при 680,6 °С. Потери массы в магнезите начинаются с температуры 642 °С и составляют 51,20 %. Тепловой эффект реакции декарбонизации –279,6 Дж/г. Небольшие количества доломита не оказывают существенного влияния на тепловые процессы в природном магнезите.

Синтетический гидромагнезит Mg₅(CO₃)₄(OH)₂ · 4H₂O (см. рис. 1, б) разлагается в несколько стадий. Процесс разложения начинается при 219,3 °С с максимумом при 273,6 °С и удалением физически связанной воды, с поглощением 81,35 Дж/г тепла и потерей 16,84 % массы. Затем происходит удаление химически связанной воды с максимумом при 423,1 °С и потерей массы 13,05 %, с тепловым эффектом –29,35 Дж/г. Процесс завершается образованием карбоната магния с экзотермическим эффектом при 502,7 °С [14]. Карбонат магния разлагается при 525,6 °С с тепловым эффектом –80,45 Дж/г и потерей массы 26,83 %. Суммарные потери массы образца составляют 56,73 %.

Природный брусит (см. рис. 1, в) начинает разлагаться с 365,1 °С с максимумом при 425,3 °С. Процесс сопровождается потерей 25,93 % массы и тепловым эффектом –263,8 Дж/г. Заметны так-

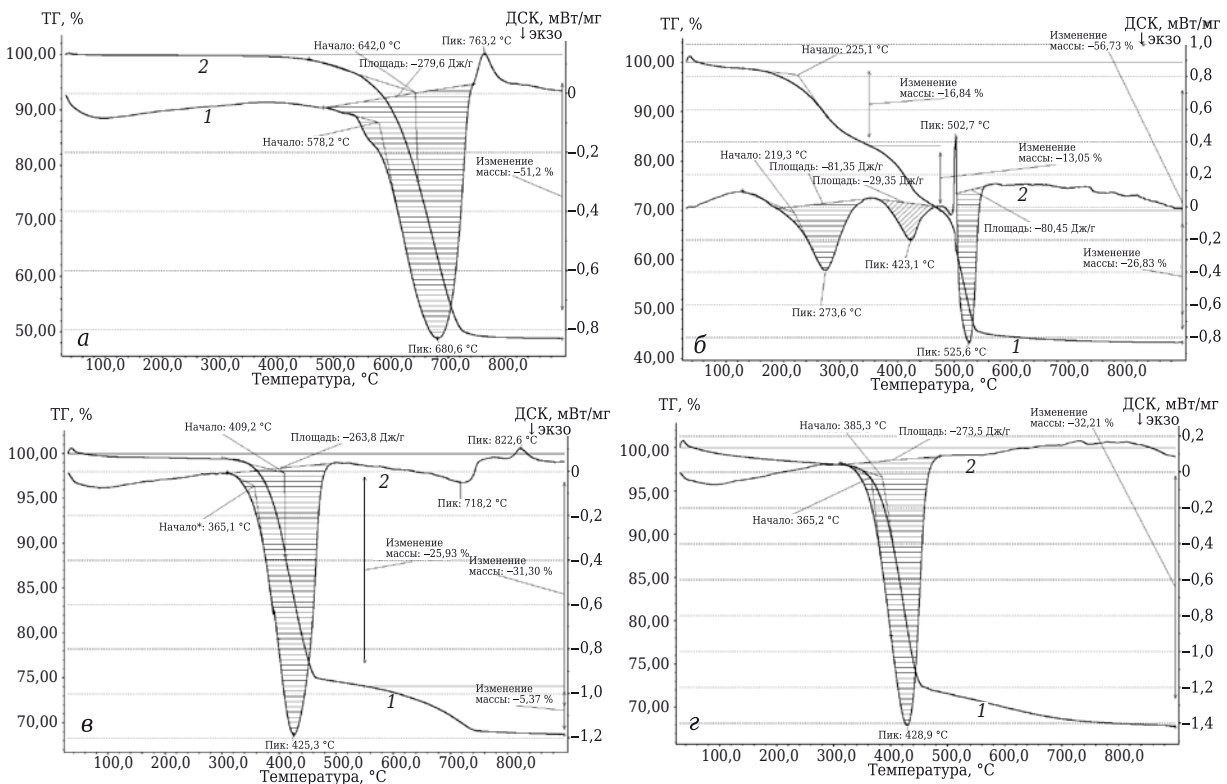


Рис. 1. Дериватографический анализ исследуемых образцов при скорости подъема температуры 20 °С /мин: а — сырой магнезит; б — синтетический гидромагнезит; в — сырой брусит; г — синтетический гидроксид магния; 1 — кри- вая потери массы (ТГ); 2 — кривая тепловых эффектов (ДСК)

Таблица 2. Результаты дериватографического анализа исследуемых образцов

Материал	Потеря массы, %	Температура, °С			Суммарный тепловой эффект, Дж/г	Скорость потери массы*, %/мин
		начала потери массы	начала теплового эффекта	максимума теплового эффекта		
Магнезит	51,20	642,0	578,2	680,6	279,6	0,354
Гидромагнезит	56,73	225,1	219,3	525,6	191,2	0,152
Брусит	31,30	409,2	356,1	425,3	263,8	0,283
Гидроксид	32,21	385,3	365,2	428,9	273,5	0,342

* В установившемся режиме.

же эффекты разложения доломита при 718,2 °С с потерей 5,37 % массы и кристаллизации периклаза при 822,6 °С.

Синтетический гидроксид магния (см. рис. 1, г) начинает разлагаться при 365,2 °С с максимумом при 428,9 °С. Потери массы начинаются при 385,3 °С и составляют 32,21 %. Тепловой эффект процесса разложения синтетического гидроксида магния –273,5 Дж/г.

Отмечено, что скорость подъема температуры влияет на процесс разложения и кальцинации продукта, что особенно показано на примере гидрокарбоната магния (рис. 2). Уменьшение скорости термообработки приводит к смещению пиков тепловых эффектов в сторону меньших значений. Так, температура начала первого теплового эффекта снижается 231,5 °С при скорости нагрева 20 °С/мин до

195,6 °С в случае скорости нагрева 5 °С/мин, температура начала изменения массы снижается от 225,3 до 200,6 °С соответственно. При этом суммарный тепловой эффект реакции разложения гидромагнезита уменьшается с 191,2 Дж/г при скорости нагрева 20 °С/мин до 146,71 Дж/г при скорости нагрева 5 °С/мин, а затем повышается до 202,76 Дж/г при скорости нагрева 2,5 °С/мин (табл. 3).

Дополнительные исследования синтетических гидромагнезита и гидроксида магния —

Таблица 3. Поглощение тепла при кальцинации исследуемых материалов

Материал	Поглощение тепла, Дж/г, при скорости нагрева, °С/мин				
	1,25	2,5	5,0	10,0	20,0
Магнезит	131,2	273,0	180,9	264,6	264,1
Брусит	158,9	276,7	219,8	261,7	263,6
Гидромагнезит	119,2	202,8	146,7	176,4	191,2
Гидроксид	155,4	290,9	221,3	258,6	274,4

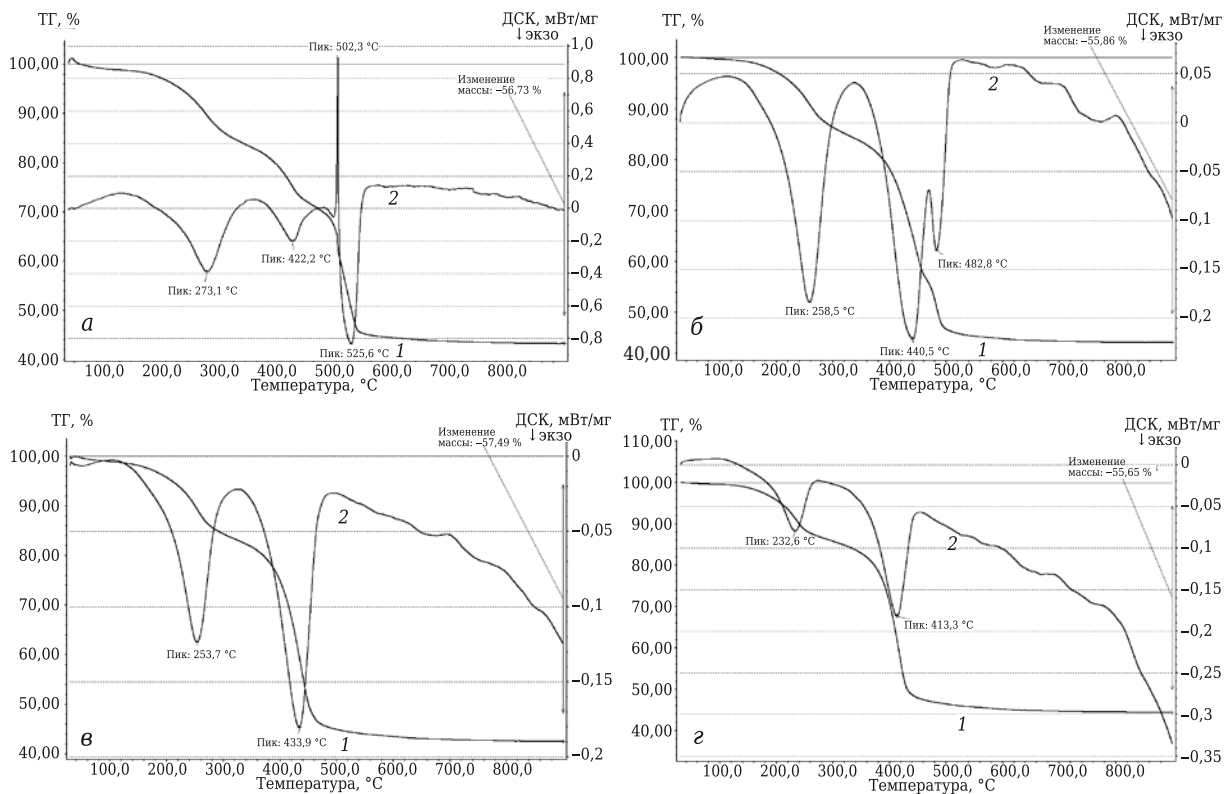


Рис. 2. Дериватограммы разложения синтетического гидромагнезита при разных скоростях нагрева, °С/мин: а – 20; б – 10; в – 5; г – 2,5; 1 – кривая потери массы (ТГ), 2 – кривая тепловых эффектов (ДСК)

термообработка при 200, 400, 500, 600, 800 °С с выдержкой при конечной температуре 1 ч показали, что в процессе разложения гидромагнезита (см. рис. 3, а) при 500 °С вместе с периклазом MgO кристаллизуются магнезит MgCO₃ и кальцит CaCO₃. При термообработке гидроксида магния такого эффекта не наблюдается (см. рис. 3, б). Появление карбонатных фаз при быстром нагревании гидрокарбоната связано, по нашему мнению, с малой скоростью удаления газообразных продуктов (СО и СО₂) разложения гидрокарбоната и высокой реакционной способностью свежесформированных оксидов MgO и CaO, которые мгновенно вступают в реакцию образования карбонатов. Эффект согласуется с литературными данными [15, 16] и свидетельствует в пользу умеренных (5,0–10,0 °С/мин) или очень низких (1,00–1,25 °С/мин) скоростей подъема температуры в процессе кальцинации магнийсодержащих продуктов.

Размеры кристаллов образующегося периклаза в зависимости от температуры термообработки представлены в табл. 4.

Таблица 4. Размеры кристаллов периклаза по данным РФА

Исходный материал	Размер кристаллов периклаза (ОКР), нм, после термообработки при температуре, °С				
	200	400	500	600	800
Гидромагнезит	–	–	3,7	9,0	21,3
Гидроксид магния	–	–	2,2	6,3	20,8

Кинетика процесса кальцинации магнийсодержащих продуктов описывается уравнением Аррениуса:

$$\frac{d(C_{\alpha})}{d\tau} = A_{\alpha} f(\alpha) \exp\left(-\frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}}\right),$$

где C_{α} – степень превращения исходного материала; τ – время, с; A_{α} – предэкспоненциальный множитель, описывает число столкновений частиц, с⁻¹ (число элементарных актов взаимодействия); $f(\alpha)$ – тип реакции (порядок реакции); E_{α} – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная 8,31 Дж/(моль·К⁻¹); T_{α} – термодинамическая температура, К.

При проведении кинетических расчетов используются два основных подхода: анализ без предположения о кинетической модели (безаприорный) и анализ, основанный на кинетической модели процесса.

Существует несколько методов безаприорного кинетического анализа: метод ASTM E1641-07, ASTM E698-11, Озавы – Флинна – Уолла, Фридмана. В настоящей работе использован метод ASTM E698-11 «Стандартный метод определения кинетических констант в уравнении Аррениуса для термически неустойчивых материалов» [17–19], основанный на формуле Киссинджера, устанавливающей связь между температурой точки максимум

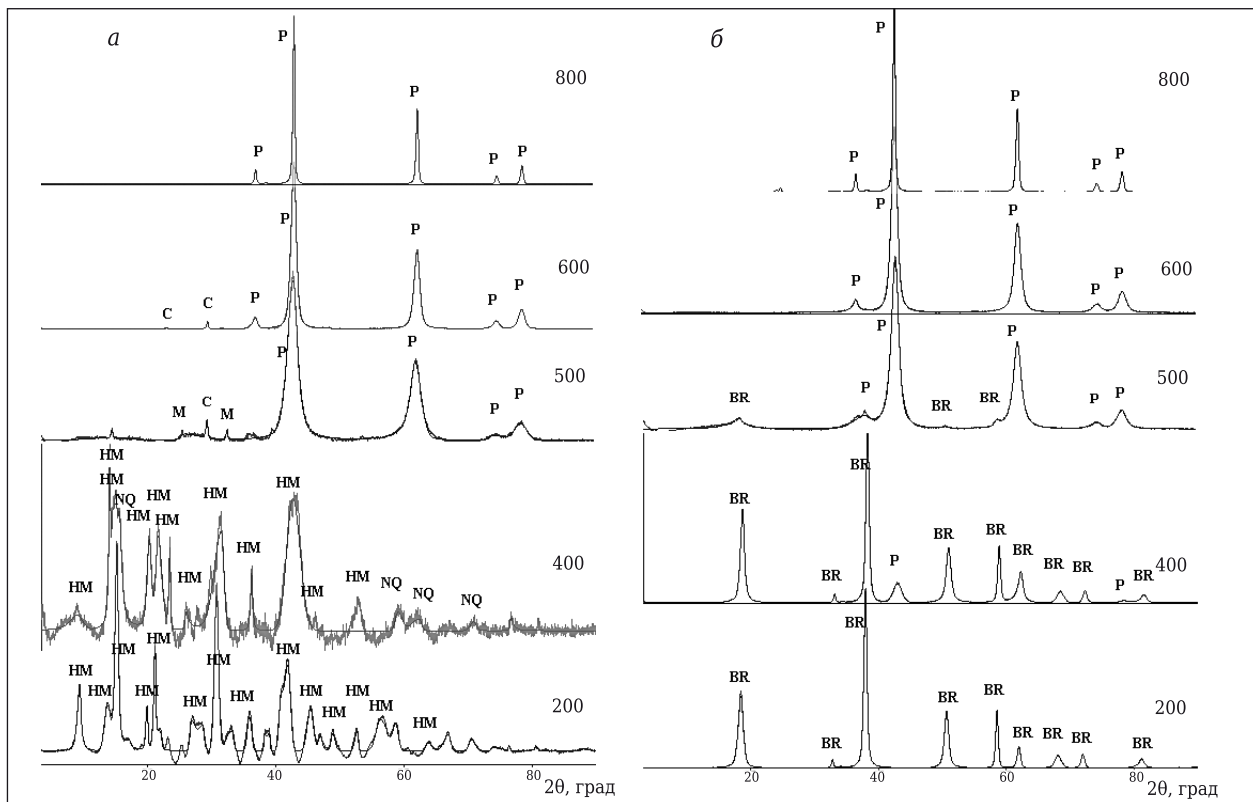


Рис. 3. Рентгенограммы гидрокарбоната (а) и гидроксида (б) магния после термообработки при температурах 200–800 °С (указаны на кривых): P — периклаз MgO; M — магнезит MgCO₃; C — кальцит CaCO₃; HM — гидромагнезит Mg₅(CO₃)₄(OH)₂ · 4H₂O; NQ — несквегонит MgCO₃ · 3H₂O; BR — брусит Mg(OH)₂

ма и скоростью нагрева. Из каждой кривой ДСК используют всего одну измеренную точку — точку максимума. При построении графика Аррениуса (натуральный логарифм скорости нагрева от обратной температуры максимума) все точки оказываются на одной прямой, а угол наклона этой прямой к горизонтали пропорционален энергии активации. Точка пересечения полученной прямой с вертикальной осью имеет значение lg(A), т. е. величину предэкспоненциального множителя.

В случае многостадийных процессов для нескольких одновременно протекающих параллельных или независимых элементарных стадий методами безаприорного кинетического анализа нельзя получить точного значения для каждой из стадий, определяется только одно (промежуточное) значение для каждой степени превращения. В анализе, основанном на кинетической модели, используется моделирование кривой ТГ при заданном наборе известных

кинетических параметров: типа реакции, ее порядка, энергии активации, предэкспоненциального множителя [20]. В работе использован аппарат анализа кинетического уравнения по результатам данных термогравиметрии пакета Thermokinetics 3.1 Netzsch®.

Реакции разложения природного магнезита и синтетического гидроксида происходят в одну стадию (см. рис. 1, а, з), разложение природного брусита и синтетического гидромагнезита — в несколько стадий (см. рис. 1, б, в).

Результаты кинетического анализа представлены на рис. 4 и в табл. 5.

Из данных рис. 4 и табл. 5 следует:

- разложение природного магнезита MgCO₃ происходит в одну стадию, и уравнение Аррениуса для реакции кальцинации природного магнезита запишется в виде $\frac{d(C_a)}{d\tau} = 5,74 \exp\left(-\frac{149,29}{RT_a}\right)$;

- разложение синтетического гидромагнезита Mg₅(CO₃)₄(OH)₂ · 4H₂O происходит в три

Таблица 5. Результаты кинетического анализа исследуемых материалов

Материал	lg A, с ⁻¹		Энергия активации E _a , кДж/моль		Порядок реакции (f(α))
	ASTM E698–11	модельный анализ	ASTM E698–11	модельный анализ	
Магнезит	5,78	5,74±0,16	145,39±7,91	149,29±2,48	1
Гидромагнезит	3,78	3,47±0,52	87,60±13,32	78,07±5,87	2
Брусит	12,65	9,99±0,38	193,08±29,42	157,92±4,53	2
Гидрат	7,45	14,18±1,23	127,98±13,81	203,51±14,43	4

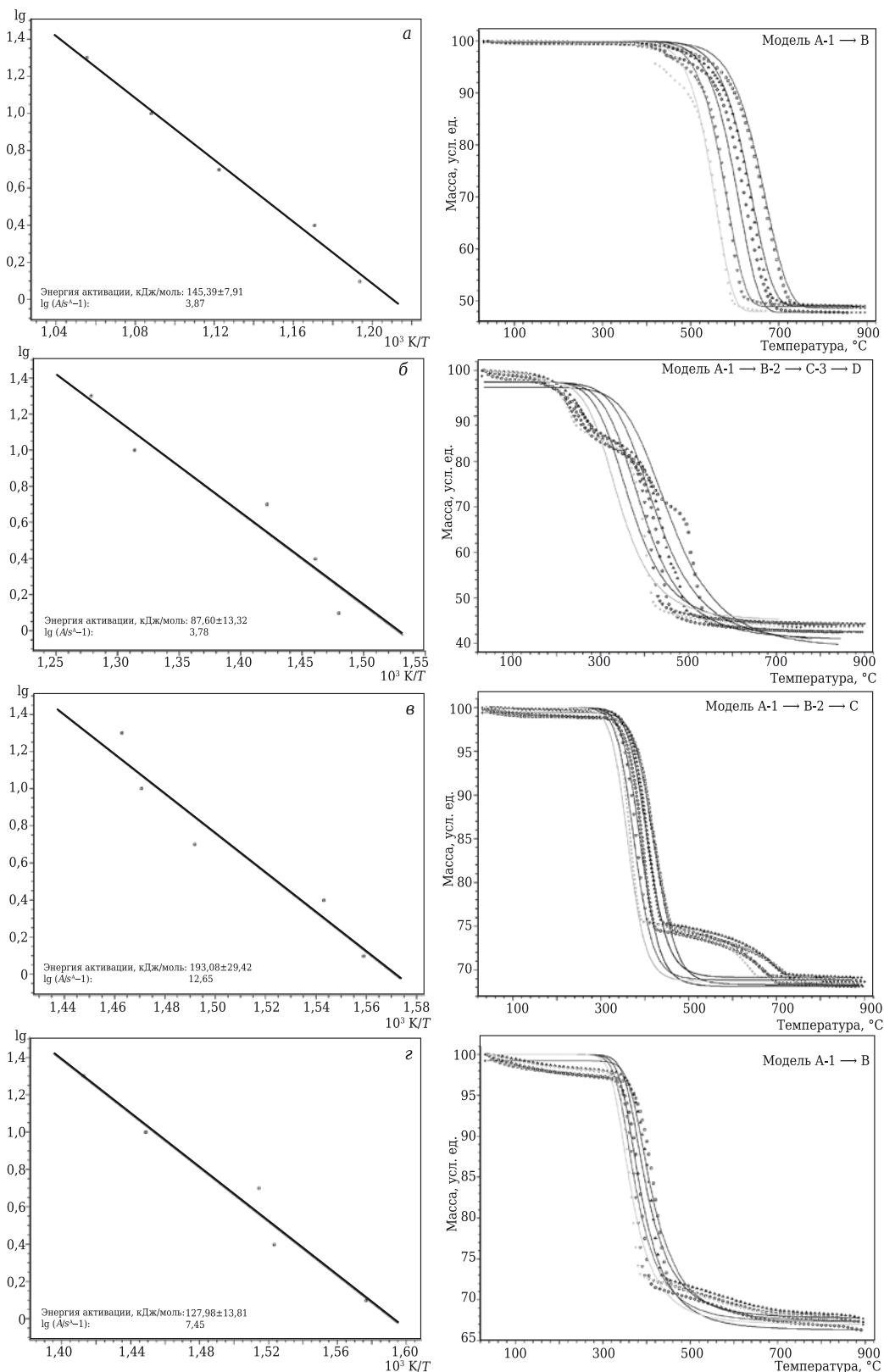


Рис. 4. Определение кинетических параметров процесса кальцинации исследуемых материалов: а — природный магнезит; б — синтетический гидромагнезит; в — природный брусит; г — синтетический гидроксид магния; указан lg (скорость нагрева / обратная температура максимум)

стадии и описывается моделью A-1 → B-2 → C-3 → D, уравнение Аррениуса для процесса кальцинации синтетического гидромагнезита запишется

в виде $\frac{d(C_a)}{dt} = 5,74 \cdot 2 \cdot \exp\left(-\frac{78,07}{RT_a}\right)$. Следует отметить, что, несмотря на сложность процесса разложения гидромагнезита, он характеризуется

наименьшей энергией активации ($78,07 \pm 5,87$ кДж/моль (см. табл. 5)) и наименьшим суммарным тепловым эффектом процесса разложения ($191,2$ Дж/г (см. табл. 2));

– разложение природного брусита $Mg(OH)_2$ происходит в две стадии и описывается моделью $A-1 \rightarrow B-2 \rightarrow C$, уравнение Аррениуса для процесса кальцинации природного брусита запишется в виде $\frac{d(C_a)}{dt} = 9,99 \cdot 2 \cdot \exp\left(-\frac{157,92}{RT_a}\right)$;

– разложение синтетического гидроксида $Mg(OH)_2$ происходит в одну стадию, рассчитанный порядок реакции 4 и уравнение Аррениуса для процесса его кальцинации запишется в виде $\frac{d(C_a)}{dt} = 14,18 \cdot 4 \cdot \exp\left(-\frac{203,51}{RT_a}\right)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены сравнительные испытания процесса кальцинации гидроксида магния и гидромагнезита, полученных химическим путем из магнийсодержащих отходов горнодобывающей промышленности, с природными аналогами. Установлены критические температуры и те-

Библиографический список

1. **Аксельрод, Л. М.** Развитие огнеупорной отрасли — отклик на запросы потребителей / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 107–122.
2. **Смирнов А. Н.** Основные тенденции развития рынка огнеупорных материалов [Электронный ресурс] - 2014 г. Режим доступа : <http://steellab.com.ua/news/2014/01/01.php>.
3. **Shand, M. A.** The chemistry and technology of magnesia / M. A. Shand. — John Wiley & Sons, Inc. 2006. — 191 p.
4. **Kramer, D. A.** Minerals Year Book 2002. Magnesium Compounds. USGS, Reston. Virginia, 2002.
5. Обзор рынка магнезиального сырья (магнезита и брусита) и магнезитовых порошков в СНГ (3-е издание) / INFOMINE Research Group. — М.: ИнфоМайн, 2011. — 137 с.
6. **Зырянова, В. Н.** Использование магнийсодержащих отходов в производстве строительных материалов : дис. ... канд. техн. наук / Зырянова В. Н. — Новосибирск, 1987. — 249 с.
7. **Перепелицын, В. А.** Техногенное минеральное сырье Урала / В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин, В. А. Коротеев [и др.]. — Екатеринбург : РИО УрО РАН, 2013. — 332 с.
8. **Хуснутдинов, В. А.** Физико-химические основы технологии переработки нетрадиционного магнезиального сырья на чистый оксид и другие соединения магния : дис. ... докт. техн. наук / Хуснутдинов В. А. — Казань, 2000. — 434 с.
9. **Прокофьева, В. В.** Магнезиальные силикаты в производстве строительной керамики / В. В. Прокофьева, З. В. Багауцинов. — СПб.: Золотой орел, 2005. — 160 с.
10. **Хорошавин, Л. Б.** Магнезиальные огнеупоры : справочник / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын, В. А. Кононов. — М.: Интернет Инжиниринг, 2001. — 576 с.
11. **Kramer, D. A.** Current mining of olivine and serpentine / D. A. Kramer. — U. S. Geological Survey Open-Pile Report, Reston. Virginia, 2002. — 256 p.

пловые эффекты процесса кальцинации исследованных материалов.

Высокая скорость нагрева синтетического гидромагнезита приводит к кристаллизации в процессе разложения карбонатов магния и кальция, разложение которых требует дополнительных энергозатрат. Рекомендованная скорость нагрева материала в процессе кальцинации не более 10 °С/мин.

Более выгодной формой магнийсодержащего продукта, получаемого в результате процесса химического обогащения является гидромагнезит $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$. При низких и умеренных скоростях нагрева (до 10 °С/мин) на процесс его кальцинации требуются наименьшие энергетические затраты ($191,2$ Дж/г); процесс характеризуется наименьшей энергией активации ($78,07 \pm 5,87$ кДж/моль) и большой скоростью роста кристаллов периклаза (см. табл. 4).

Определены коэффициенты в кинетическом уравнении Аррениуса для исследуемых продуктов, что позволяет проводить анализ и проектирование процесса их кальцинации.

12. **Shand, M. A.** The Chemistry and Technology of Magnesia / M. A. Shand. — John Wiley & Sons, Inc., 2006. — 263 p.
13. Рентгенография в физическом металловедении / под ред. Ю. А. Багаряцкого. — М.: Науч.-техн. изд-во лит-ры по черн. и цв. металлургии, 1961. — 368 с.
14. **Иванов, В. П.** Термический анализ минералов и горных пород / В. П. Иванов, Б. К. Касатов, Т. Н. Красавина, Е. Л. Розилова. — Л.: Недра, 1974. — 399 с.
15. **Берг, Л. Г.** Введение в термографию / Л. Г. Берг. — М.: Изд-во АН СССР, 1961. — 368 с.
16. **Горшков, В. С.** Термография строительных материалов / В. С. Горшков. — М.: Изд-во лит-ры по стр-ву, 1968. — 238 с.
17. **Roduit, B.** Computational aspects of kinetic analysis. The ICTAC Kinetics Project — numerical techniques and kinetics of solid state processes / B. Roduit // Thermochim. Acta. — 2000. — Vol. 355. — P. 171–177.
18. **Liu, C.** Thermal degradation studies of cyclic olefin copolymers / C. Liu [et al.] // Polymer Degradation and Stability. — 2003. — Vol. 81. — P. 197–205.
19. **Budrugaec, P.** Application of isoconversional and multivariate non-linear regression methods for evaluation of the degradation mechanism and kinetic parameters of an epoxy resin / P. Budrugaec, E. Segal // Polymer Degradation and Stability. — 2008. — Vol. 93, № 6. — P. 1073–1080. [Электронный ресурс] Режим доступа : <http://www.sciencedirect.com/science/journal/0413910>. Дата доступа : 09.10.2008.
20. **Opfermann, J.** Kinetic analysis using multivariate nonlinear regression / J. Opfermann // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2000. — Vol. 60. — P. 641–658. ■

Получено 21.05.15

© И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной,
В. М. Устьянцев, Е. А. Воскресцова, 2015 г.

Д. т. н. Б. Л. Красный (✉), к. т. н. В. А. Черников

ЗАО «Научно-технический центр «Бакор», Москва, г. Щербинка, Россия

УДК 666.3.032

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ГОРЯЧЕГО ЛИТЬЯ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОПОРИСТОЙ ПРОНИЦАЕМОЙ ТОНКОСТЕННОЙ КЕРАМИКИ

Проведен сравнительный анализ некоторых видов керамических изделий и технологических процессов их производства, позволяющих обеспечивать определенный уровень физико-механических свойств. Рассмотрены некоторые особенности и возможности горячего литья высокопористых и высокопрочных керамических тонкостенных изделий сложной конфигурации. Приведены результаты экспериментов и исследований керамических образцов, изготовленных методом горячего литья. Показаны закономерности изменения прочностных свойств и открытой пористости керамики от ряда технологических параметров производства.

Ключевые слова: горячее литье, пористая керамика, термопластичные шликеры, физико-механические свойства керамики.

В последние годы все больше расширяется номенклатура технической керамики для нужд как традиционной, так и оборонной промышленности, в том числе для аэрокосмической техники с колоссальными нагрузками по температурным параметрам и давлению. Этим вызвано резкое ужесточение требований к качеству керамики и уровню показателей ее физико-механических свойств.

Области применения и условия эксплуатации изделий диктуют строго определенные требования к керамике, выполнить которые можно, используя тот или иной технологический процесс производства. При этом следует учитывать, что выбранная технология должна обеспечивать не только заданный уровень показателей физико-механических свойств керамики, но и чистоту поверхности, а также геометрические параметры изделия, которое может иметь достаточно сложную конструкцию с различными внутренними полостями, уклонами и, наконец, габаритными размерами до нескольких метров.

Если сравнивать свойства (например, по уровню открытой пористости) керамики, изготовленной с применением различных технологических процессов из сопоставимых шихтовых материалов (имея в виду фракционный состав с определенного рода добавками) с температурно-временными параметрами обработки изделий, то каждому из основных процессов производства керамики можно дать сравнительную оценку.

Технологический процесс изостатического прессования позволяет изготавливать относительно простые по геометрии изделия, в основном в форме тел вращения, способные обладать высокой огнеупорностью и прочностью, но незначительной открытой пористостью, как правило, в интервале

17–23 % в зависимости от давления прессования и ряда других технологических параметров производства. Не всегда такие керамические изделия характеризуются достаточно высокой термостойкостью.

Сухое прессование, вибропрессование и аналогичные процессы по уровню свойств изготовленной этими методами керамики подобны изостатическому прессованию, но с большей величиной открытой пористости изделий (30–38 %). Все указанные процессы имеют существенные недостатки, связанные с ограниченными возможностями технологического оборудования для производства крупногабаритных изделий.

Вибролитье керамики, в отличие от вышеуказанных технологических процессов, позволяет изготавливать сложные по геометрии крупногабаритные керамические изделия с габаритными размерами 1500 мм и более. Такие изделия отличаются высокой огнеупорностью, прочностью, но имеют незначительный интервал открытой пористости в пределах 20–26 % [1–5].

Особое место в производстве керамических изделий занимает метод горячего литья. Термин «горячее литье» появился после разработки процесса литья керамики под давлением. До этого пользовались способами литья термопластичных шликеров методом непрерывного литья, сливного литья, в кокиль, намораживанием и др. [6]. Если же речь идет о литье под давлением, то название «горячее литье» не совсем корректно, так как оно не отражает физической сущности самого процесса. Правильнее было бы называть этот способ производства «прессованием термопластичных шликеров». По сути, это и есть процесс прессования, при котором внутреннюю полость металлической формы под давлением заполняют термопластичным шликером, состоящим из смеси порошков определенного фракционного состава и термопластичной связки на основе парафина с различными добавками.

В качестве добавок используют полиэтилен для придания прочности сырцу; пчелиный воск и различные кислоты (олеиновую, стеариновую и



Б. Л. Красный
E-mail: ikonnikova@ntcbakor.ru

др.) для повышения жидкотекучести шликера и улучшения заполняемости внутренней полости формы, особенно в тонких и протяженных сечениях размером ≤ 1 мм, прежде всего за счет расширения температурного интервала кристаллизации органических материалов; ряд других материалов.

В связи с тем что в литературе используется и на производстве до сих пор широко применяется термин «горячее литье» для прессования термопластичных шликеров под давлением, остановимся на нем. Данный метод в отдельных случаях остается незаменимым технологическим процессом производства керамических изделий сложной геометрии с внутренними полостями, с высокими чистотой поверхности и точностью размеров, с минимальными допусками, в отдельных случаях не требующих механической обработки [7].

Изделия, изготовленные способом горячего литья, обладают высокими показателями огнеупорности, прочности и термостойкости, довольно широким интервалом открытой пористости в зависимости от концентрации термопластичной связки в шликере, а также целого ряда технологических параметров их изготовления.

На этапе производства полуфабриката основными показателями формирования структуры керамики и, как следствие, уровня ее физико-механических свойств являются концентрация термопластичной связки в шликере и давление его прессования. Как показали проведенные эксперименты и исследования, первый показатель обладает более широкими возможностями управления величиной пористости изделий в интервале 12–65 %, давлением прессования можно регулировать пористость керамики в диапазоне 25–50 % при постоянстве состава шликера и параметров температурно-временной обработки изделий (рис. 1).

Следует отметить, что вышеуказанные факторы позволяют увеличивать пористость структуры керамики (≥ 70 %). Однако в данном случае необходимо учитывать снижение показателей прочностных свойств керамики, что становится особенно заметным при ее пористости свыше 40 % (рис. 2). Термостойкость, наоборот, возрастает, и изделия становятся способными выдерживать большее количество теплосмен при нагреве до 1300 °C с резким охлаждением в воде.

Компенсировать потери прочности представляется возможным, изменяя температурно-временные параметры обжига керамики, которые в конечном итоге и определяют уровень показателей физико-механических свойств готового изделия. Отличительная особенность метода горячего литья керамики — проведение двойной температурно-временной обработки изделий в зависимости от уровня требуемых показателей их свойств и условий эксплуатации.

Предварительный обжиг, как правило, ведут при сравнительно низких температурах в интер-

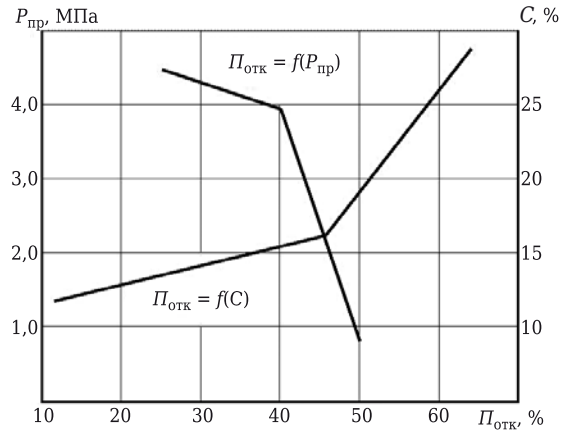


Рис. 1. Зависимость открытой пористости $P_{отк}$ керамики от давления прессования $P_{пр}$ и концентрации термопластичной связки в шликере C при $T_{обж} = \text{const}$

вале 1000–1350 °C. Этот этап технологического процесса связан с рядом физических процессов: до 150 °C происходит нагрев связки и ее расплавление, в интервале 150–350 °C органика мигрирует в адсорбент и начинает выгорать. В разных зонах одного изделия в зависимости от толщины его сечений и габаритов может параллельно протекать несколько процессов, обусловленных неравномерным прогревом изделия по объему. Это вызывает, с одной стороны, расширение изделия в отдельных зонах, а с другой — усадочные процессы. Такое положение приводит к образованию одновременно растягивающих и сжимающих напряжений и, как следствие, появлению различного рода дефектов: короблению, трещинам, усадочным раковинам и др. Для того чтобы обеспечить высокое качество изделий, предварительный обжиг проводят с минимальными скоростями подъема температуры и временными выдержками в отдельных температурных зонах.

При 400–500 °C связка окончательно выгорает, свыше 900 °C начинаются процессы спекания керамики. На этапе предварительного обжига формируются ее прочностные характеристики,

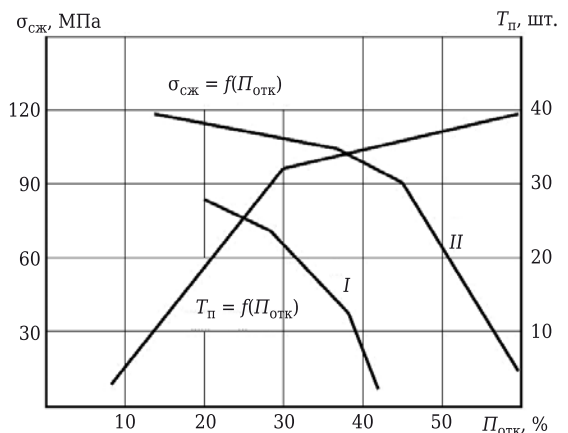


Рис. 2. Зависимость предела прочности керамики при сжатии $\sigma_{сж}$ (I и II) и термостойкости $T_{п}$ от открытой пористости $P_{отк}$ при $T_{обж} = \text{const}$; $\sigma_{сж} = f(P_{отк})$ при $T_{обж} = 1250$ °C (I) и 1450 °C (II)

достаточные для выгрузки изделий из коробов с адсорбентом, их транспортировки и эксплуатации с незначительными внешними нагрузками. При этом структура керамики характеризуется максимально возможными значениями пористости, что требуется для изделий определенной номенклатуры например для фильтрационной керамики.

Вторичный, или окончательный, обжиг изделий проводят в зависимости от того, керамику с какими свойствами нужно получить. Изделия обжигают при температуре 1600 °С и выше без установки в короба с адсорбентом при максимально возможных скоростях подъема температуры в печи с целью сокращения производственного цикла и затрат на энергоресурсы. На этом этапе заканчиваются процессы спекания керамики. Введение спекающих добавок позволяет получить керамику, обладающую максимальной прочностью при комнатной температуре с минимальной, практически приближающейся к нулевой отметке величиной пористости структуры.

В ходе проведенных экспериментов и исследований было установлено, что временные параметры оказывают заметное влияние на пористость керамики лишь в первые 10 ч обжига, в то время как, изменяя температурные параметры, можно влиять на величину пористости во всем интервале и получать довольно плотную структуру изделий пористостью 1–2 % (рис. 3). Как следствие, прочностные характеристики керамики в этом случае заметно возрастают.

Свести величину открытой пористости к нулю можно также за счет применения различных технологических приемов, например пропитывая керамическое изделие специальными составами или нанося покрытия, в том числе защитные, инертные, износостойкие и др. При этом значительно расширяются области применения керамических изделий, полученных горячим литьем.

Таким образом, проведенные эксперименты и исследования позволили разработать и внедрить в ЗАО «НТЦ «Бакор» ряд современных технологических процессов, обеспечивающих конкурентоспособность продукции на мировом рынке за счет изготовления высококачественной керамики с минимальными затратами сырьевых и энергетических ресурсов.

В настоящее время на предприятии ЗАО «НТЦ «Бакор» методом горячего литья изготавливаются

Библиографический список

1. Беркман, А. С. Пористая проницаемая керамика / А. С. Беркман, И. Г. Мельникова ; 2-е изд. — М. : Стройиздат, 1969. — 135 с.
2. Полубояринов, Д. Н. Керамика из высокоогнеупорных окислов / Д. Н. Полубояринов, Р. Я. Попильский [и др.]. — М. : Металлургия, 1977. — 304 с.
3. Стрелов, К. К. Структура и свойства огнеупоров / К. К. Стрелов. — М. : Металлургия, 1982. — 208 с.
4. Гузман, И. Я. Химическая технология керамики / И. Я. Гузман. — М. : ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. — 496 с.

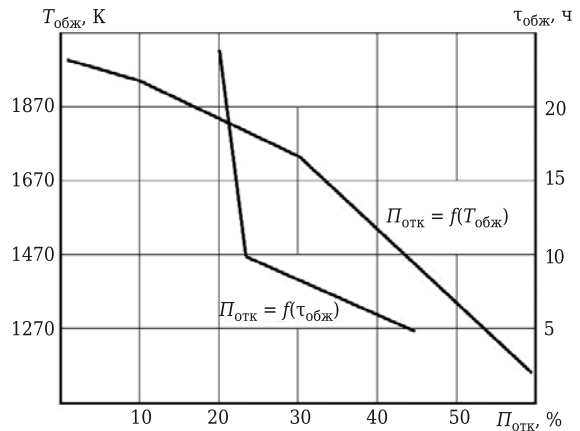


Рис. 3. Зависимость открытой пористости $P_{отк}$ керамики от температуры $T_{обж}$ и времени обжига $\tau_{обж}$ при постоянстве зернового состава шликера, концентрации термопластичной связки и режимов прессования изделий



Рис. 4. Керамические изделия ЗАО «НТЦ «Бакор», производимые методом горячего литья

керамические изделия для самых разных областей промышленности. Производятся тонкостенные фильтры для очистки газов, воды, различных жидкостей; керамические изделия для работы в контакте с агрессивными средами, при высоких температурах (1800 °С и выше) в металлургической, электротехнической, газовой и целом ряде других отраслей (рис. 4) с широкими интервалами показателей физико-механических свойств: с пределом прочности при сжатии до 200 МПа, открытой пористостью практически от нулевой до 65 % и выше, плотностью структуры в интервале от 1,2 до 3,5 г/см³. Уровень показателей прежде всего определяется условиями эксплуатации изделий с учетом агрессивности среды, внешних нагрузок, температурных параметров и др.

5. Балкевич, В. Л. Техническая керамика / В. Л. Балкевич. — М. : Стройиздат, 1984. — 256 с.
6. Добровольский, А. Г. Шликерное литье / А. Г. Добровольский ; 2-е изд. — М. : Металлургия, 1977. — 240 с.
7. Грибовский, П. О. Горячее литье керамических изделий / П. О. Грибовский. — М. : Госэнергоиздат, 1961. — 395 с. ■

Получено 18.05.15
© Б. Л. Красный, В. А. Черников, 2015 г.

Д. т. н. Е. И Суздальцев (✉), к. х. н. Т. В. Зайчук, Ю. С. Устинова,
С. Н. Вандрай

ОАО ОНПП «Технология», г. Обнинск Калужской обл., Россия

УДК 666.3.022.66:666.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВКВС НА ОСНОВЕ СТЕКЛА МАГНИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СОСТАВА

Проанализирована возможность получения высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий на основе стекла магнийалюмосиликатного состава с диспергирующими добавками — акриловыми сополимерами. Рассмотрены основные параметры и реология полученных суспензий, свойства сырых заготовок. Проведен сравнительный анализ использования сополимеров с различной среднечисловой (средневесовой) молекулярной массой.

Ключевые слова: высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии, высококонцентрированные суспензии на основе магнийалюмосиликатного стекла, шликерное литье, акриловые сополимеры, свойства, реология.

Разработка технологии материалов, получаемых на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС), представляет большой интерес. Технология получения таких материалов — сложный многоступенчатый процесс, в его основе лежит сочетание физических, механических, гидромеханических, а также физико-химических и температурных воздействий. К тому же указанные воздействия настолько связаны друг с другом, что, изменяя ход процесса на всех его стадиях, можно получать материалы с разнообразными свойствами [1].

В 80-е годы прошлого века были сформулированы базовые теоретические принципы получения ВКВС, в том числе принципы оптимального разжижения и принцип реотехнологического соответствия (РТС) [2].

Сущность методов получения ВКВС состоит в создании таких условий измельчения и стабилизации суспензий, которые могли бы обеспечить необходимую и достаточную степень разжижения ВКВС для реализации энергоэффективных технологических режимов получения изделий из данных ВКВС.

На сегодняшний день создана теоретическая база технологий получения керамобетонов на основе ВКВС, а также низко- и сверхнизкоцементных огнеупоров. Как в России, так и за рубежом накоплен значительный опыт применения различных добавок, вводимых в состав ВКВС с целью регулирования реотехнологических свойств [3].

Одним из показателей качества суспензий является их агрегативная устойчивость — сохранение неизменной во времени степени дисперсности частиц твердой фазы [4]. Для достижения агрегативной устойчивости используют определенные добавки в зависимости от группы ВКВС. Известна классификация ВКВС в зависимости от химической природы твердой фазы: на основе кислых, кислотно-амфотерных, амфотерных и основных материалов.

Получение ВКВС из основных материалов, к которым принадлежит и объект данного исследования — магнийалюмосиликатное стекло, крайне затруднено ввиду высокой активности при взаимодействии с дисперсионной средой — водой. Вследствие частичной растворимости компонентов материала в воде повышается содержание химически связанной жидкости в суспензии, уменьшается объемная доля твердой фазы. Повышенное значение доли связанной жидкости для основных материалов приводит к повышению пористости отливок, а также значительному разупрочнению после термообработки.

Для стабилизации основных ВКВС используют высокомолекулярные соединения, объединяющие свойства классических смачивающих и диспергирующих агентов, например сополимеры полиакриловой кислоты. Это высокомолекулярные поверхностно-активные вещества и диспергаторы, действующие по комбинированному механизму стабилизации [5]. Принцип стабилизации с использованием сополимеров основан на образовании трехмерной сетки на поверхности частиц. Сетка непрерывна, прочно удерживается на поверхности раздела фаз, имеет подвижные цепи и группы, способные взаимодействовать между собой. Акриловые добавки имеют электростатический заряд и в то же время модифицированы поверхностно-активными группами (рис. 1).



Е. И. Суздальцев
E-mail: info@technologiya.ru

Для минеральных суспензий (керамических шликеров и глинистых суспензий) применяют и другие добавки: жидкое стекло, органические пластификаторы СБ-5, лимонную и щавелевую кислоты, дефлокулянты типа С-3, КОМР, Кастамент ФС-10 и ФС-20, Доллафлюкс СП, Гисс-фипс, Реотан, диспергирующий глинозем марок ADS, ADW и др. [3].

Так, например, в работе [6] рассмотрено влияние комплексной модифицирующей добавки, позволяющей регулировать реологические свойства суспензий, содержащих SiO_2 и Al_2O_3 . Авторы показали, что применение комплексной добавки позволяет повысить смачивание поверхности частиц Al_2O_3 и способствует образованию сольватной оболочки вокруг них, что приводит к уменьшению свободной поверхностной энергии на границе твердое тело – раствор. В результате наблюдается снижение коагуляции частиц, освобождается «связанная» вода, что, в свою очередь, приводит к увеличению подвижности суспензии.

В работе [7] исследовали механизм действия полиэлектролитов на поведение каолинового шликера. При приготовлении шликера диспергирование проводили в ограниченном количестве воды, для достижения требуемой текучести использовали добавки электролитов или полиэлектролитов. Было установлено, что снижение вязкости шликера при использовании электролитов достигается в результате возникновения на поверхности частиц сил отталкивания, которые делают шликер хорошо диспергированным, тогда как полиэлектролиты создают дополнительную стерическую стабилизацию. Использование полиэлектролитов обеспечивает однородную дисперсию твердых частиц, так как они адсорбируются на поверхности частицы вместе с анионными и катионными группами. Таким образом, адсорбированные группы полиэлектролита обеспечивают между частицами пространственный барьер, сохраняющий хорошую дисперсность. Такой механизм дисперсии обеспечивает возможность дополнительной добавки твердой фракции без дополнительного введения воды из-за освобождения связанной воды. В итоге получается шликер с хорошими литейными характеристиками и высокой концентрацией твердой фазы.

В работе [8] изучали механизм действия полимерного дисперсанта в виде полиакриловой кислоты (ПАК) и его влияние на свойства шликера системы $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$. Целью работы было увеличение седиментационной устойчивости и улучшение литейных свойств шликера. Взаимодействие частиц твердой фазы шликера SiC с добавками Al_2O_3 и Y_2O_3 с ПАК происходит следующим образом. Полиакриловая кислота $[(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-)_n]$ освобождает ионы H^+ для образования отрицательно заряженного поли-

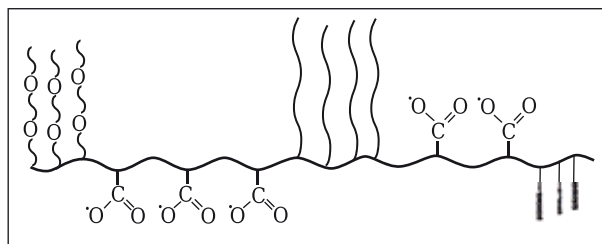


Рис. 1. Поверхностно-активные группы комбинированных диспергаторов

мера, который адсорбируется на положительно заряженных частицах SiOH_2^+ . Концентрация SiOH_2^+ намного меньше, чем SiO^- . Отрицательно заряженная ПАК адсорбируется на частицах $\text{Al}-\text{OH}_2^+$ и $\text{Y}-\text{OH}_2^+$. Так как введение небольшого количества Al_2O_3 и Y_2O_3 в концентрированные шликеры SiC способствует образованию сетчатой структуры из коагулированных групп частиц с увеличением кажущейся вязкости, то добавление ПАК уменьшает эту величину за счет увеличения дисперсности коллоидных частиц SiC , Al_2O_3 и Y_2O_3 в результате адсорбции ПАК.

Было показано, что существует предельное количество ПАК, достаточное для диспергирования. Вязкость шликера увеличивается, когда количество добавляемой ПАК становится более чем достаточным для смачивания. Это может происходить из-за коагуляции диспергированных коллоидных частиц при увеличении толщины сольватной оболочки на них. Использование ПАК способствует улучшению спекаемости материала и получению тонкой микроструктуры с повышенной трещиностойкостью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведены исследования возможности получения ВКВС на основе магнийалюмосиликатного стекла, предназначенных для изготовления стеклокерамических изделий, с использованием в качестве добавки акриловых сополимеров — натриевых и аммонийной солей полиакриловой кислоты.

Исходным материалом для получения ВКВС служило стекло магнийалюмосиликатного состава ОТМ-554 (ТУ 1-596-488-2012), содержащее, мас. %: MgO $11,8 \pm 1,3$, Al_2O_3 $29,8 \pm 1,0$, SiO_2 $45,9 \pm 2,1$, TiO_2 $12,0 \pm 1,0$.

Исходное стекло измельчали в шаровой мельнице с корундовой футеровкой путем мокрого помола в дистиллированной воде при соотношении мелющих тел и материала 4:1. Зерновой состав и распределение частиц твердой фазы суспензии определяли с помощью лазерного анализатора частиц LA-950 (фирма «Horiba», Япония).

В качестве добавок использовали натриевые, условно обозначенные P1 и P2, и аммонийную P3 соли полиакриловой кислоты, синтезированные

в ФГУП «НИИ полимеров им. акад. В. А. Каргина с опытным заводом» (г. Дзержинск Нижегородской обл.). Характеристики сополимеров представлены в табл. 1.

При помоле осуществляли трехкратную загрузку измельчаемого материала (дискретная загрузка). При этом на первой стадии, протекающей с избытком жидкости, образуется полидисперсная суспензия с большим содержанием мелкой фракции (<5 мкм), способствующая лучшей упаковке частиц системы при последующих догрузках исходного материала [4]. Сополимеры вводили в систему на стадии помола, что было обусловлено необходимостью совмещения двух процессов — измельчения материала и одновременного диспергирования его частиц, а также для сведения к минимуму количества «связанной» воды, адсорбирующейся на поверхности частиц, при максимальной концентрации твердого вещества в суспензии.

Для регулирования реологических свойств и стабилизации ВКВС использовали как реологический (механическое перемешивание) принцип, так и коллоидно-химический (введение поверхностно-активных добавок). После мокрого помола для стабилизации суспензии, уже содержащей акриловый сополимер, проводили механическое перемешивание. Зависимости эффективной вязкости суспензий от напряжения сдвига (реологические кривые) были получены по результатам измерений на ротационном вискозиметре Воляровича РВ-8.

Из полученных суспензий изготавливали образцы методом литья и определяли их основные свойства — кажущуюся плотность и открытую пористость.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При помоле исходного стекла с использованием натриевой соли полиакриловой кислоты Р1 происходит интенсивный нагрев системы до 40–50 °С. После первой стадии помола в результате интенсивного размола стекла 68 % измельченного материала составляют частицы размером ≤5 мкм, тонина помола (остаток на сетке 0,063) $T_{63} = 0\%$, остаток на сетке 0,05 $T_{50} = 0\%$ (рис. 2, а).

После добавления второй порции стекла также происходит интенсивный помол (рис. 2, б), а после добавления и измельчения третьей порции стекла (рис. 2, в) получается ВКВС плотностью 2,11 г/см³, тониной помола $T_{63} = 16,58\%$ и $T_{50} = 19,23\%$ с содержанием частиц размером ≤5 мкм 25,64 %.

На рис. 3 показаны реологические кривые полученной суспензии, стабилизированной в течение 16, 22 и 40 ч. Реологические кривые показывают, что полученная ВКВС имеет характер течения близкий к дилатантному, а оптимальное время стабилизации суспензии, получаемой с использованием натриевой соли Р1, составляет около 22 ч.

Использование в качестве диспергатора натриевой соли полиакриловой кислоты Р2, кото-

Таблица 1. Характеристики сополимеров

Сополимер	Массовая доля нелетучих веществ, %	Среднемассовая молекулярная масса $M_{ср}$, г/моль	Полидисперсность	pH
P1	41,1	5200	1,4	7,5
P2	46,2	16000	2,7	5,4
P3	30,6	35700	3,2	9,7

рая отличается от Р1 более высокими молекулярной массой, полидисперсностью и имеет pH кислой среды (см. табл. 1), также позволяет получать суспензии с хорошими литейными свойствами. Полученные ВКВС отличаются хорошей плотностью (до 2,17 г/см³), но характеризуются высокой условной вязкостью, что является нежелательным фактором для формования изде-

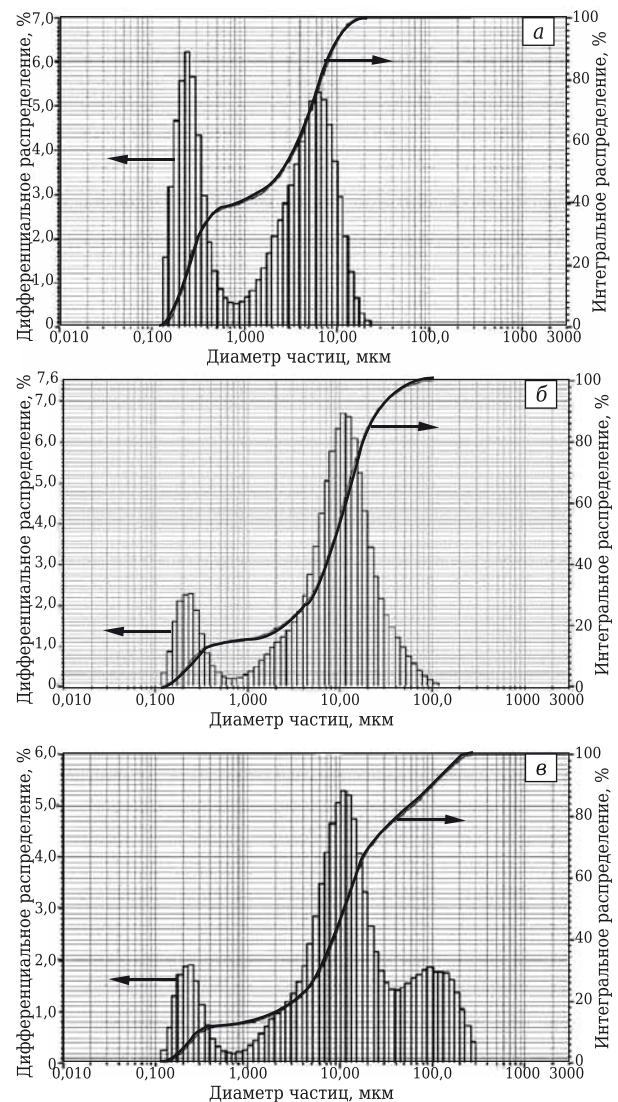


Рис. 2. Зерновое распределение частиц в суспензии с добавкой Р1 на первой стадии помола (а), на второй стадии (б) и по окончании помола (в): а — $T_{63} = 0\%$, $T_{50} = 0\%$, содержание частиц размером ≤5 мкм = 68,02 %; б — $T_{63} = 1,16\%$, $T_{50} = 2,37\%$, содержание частиц размером ≤5 мкм = 30,13 %; в — $T_{63} = 16,58\%$, $T_{50} = 19,25\%$, содержание частиц размером ≤5 мкм = 25,64 %

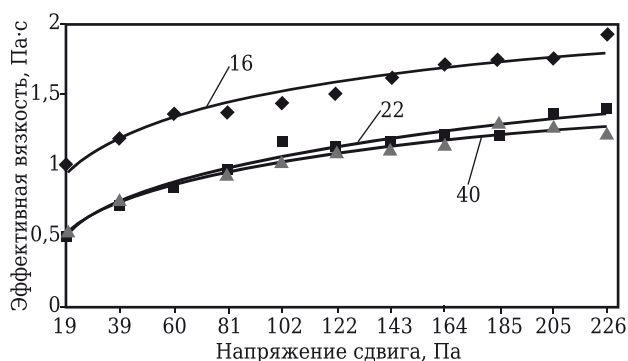


Рис. 3. Зависимость эффективной вязкости суспензии с добавкой Р1 от напряжения сдвига. Время стабилизации указано на кривых, ч

лий методом шликерного литья. Зерновой состав суспензии представлен на рис. 4.

Использование натриевой соли полиакриловой кислоты Р2 дает как положительный результат, так и отрицательный. Как видно на рис. 5, суспензия также имеет дилатантный характер течения. Отрицательным эффектом введения сополимера Р2 является увеличение условной вязкости суспензии до 0,51 Па·с, что делает ее малопригодной для формирования крупногабаритных изделий.

Аммонийная соль полиакриловой кислоты Р3 имеет самую большую молекулярную массу и полидисперсность, рН данного сополимера находится в щелочной области, что отличает ее от натриевых солей Р1 и Р2.

Плотность суспензий, полученных с использованием соли Р3, достигает высоких значений (до 2,28 г/см³). Однако процесс измельчения осложняется тем, что на третьей стадии мокрого помола получается очень густая масса. Зерновой состав суспензии плотностью 2,28 г/см³ представлен на рис. 6, условную вязкость суспензии удается существенно снизить при последующей стабилизации.

На рис. 7 видно, что суспензия, полученная с применением в качестве диспергатора сополимера Р3, имеет тиксотропно-дилатантный характер течения при относительно небольшом времени стабилизации (17 ч). При увеличении времени стабилизации до 22–41 ч характер течения становится дилатантным.

Из представленных результатов видно, что суспензии магнийалюмосиликатного стекла, полученные с использованием диспергирующих добавок в виде акриловых сополимеров, после стабилизации имеют характер течения близкий к дилатантному. Дилатансия, характеризуемая ростом эффективной вязкости с увеличением напряжения сдвига, обусловлена смещением частиц при повышении скорости сдвига в состояние менее плотной упаковки, вследствие чего жидкость всасывается в возникающие поры, система увеличивается в объеме и «высыхает», а ее вязкость повышается. Это ухудшает текучесть суспензии и ее литейную способность. В связи с этим следует

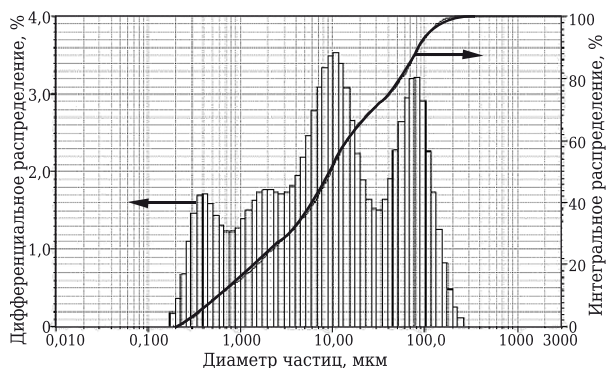


Рис. 4. Зерновое распределение частиц в суспензии с добавкой Р2: $T_{63} = 17,65\%$, $T_{50} = 22,22\%$, содержание частиц размером ≤ 5 мкм = 35,55 %

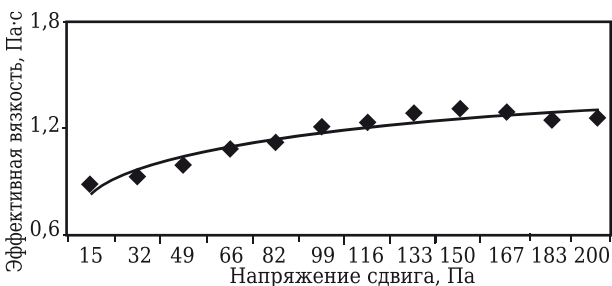


Рис. 5. Зависимость эффективной вязкости суспензии с добавкой Р2 от напряжения сдвига

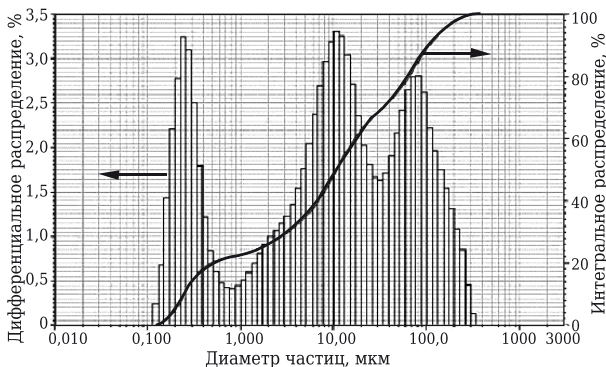


Рис. 6. Зерновое распределение частиц в суспензии с добавкой Р3: $T_{63} = 20,78\%$, $T_{50} = 24,95\%$, содержание частиц размером ≤ 5 мкм = 34,46 %

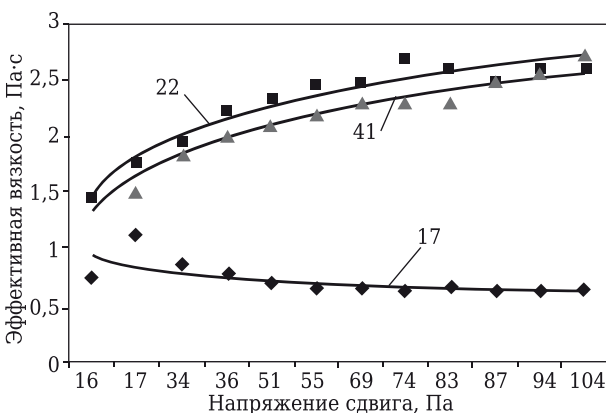


Рис. 7. Зависимость эффективной вязкости суспензии с добавкой Р3 от напряжения сдвига. Время стабилизации указано на кривых, ч

Таблица 2. Параметры суспензий и свойства сырых заготовок

Количество добавки, об. %	Параметры суспензий					Доля твердой фазы C_v	Свойства сырца	
	ρ , г/см ³	η , Па·с	pH	T_{63} , %	частицы ≤ 5 мкм, %		ρ , г/см ³	L , %
Суспензии с сополимером P1 ($M_{cp} = 5200$ г/моль, pH = 7,5)								
0,32	2,00	0,14	8,39	9,51	19,51	0,592	1,86	30,23
0,75	2,11	0,23	8,76	16,58	25,64	0,650	2,06	22,73
0,84	2,29	0,41	8,70	7,24	40,64	0,701	2,16	18,69
Суспензии с сополимером P2 ($M_{cp} = 16000$ г/моль, pH = 5,4)								
1,30	2,12	0,34	8,52	15,12	30,73	0,660	1,94	27,25
1,33	2,17	0,51	8,54	17,65	35,55	0,680	2,01	24,36
Суспензии с сополимером P3 ($M_{cp} = 35700$ г/моль, pH = 9,7)								
1,08	2,28	0,51	8,82	20,78	34,46	0,710	2,23	16,14
1,04	2,27	0,55	8,93	21,46	34,04	0,690	2,18	18,23

особое внимание обратить на тот факт, что требование хорошей текучести ВКВС при высокой концентрации твердой фазы является существенным ограничением применения способа изготовления крупногабаритных изделий методом шликерного литья [2]. Следовательно, при формировании крупногабаритных заготовок потребуются оптимизация указанных параметров и реологических свойств шликеров за счет регулирования их дисперсности.

В табл. 2 представлены несколько примеров суспензий, их параметры и свойства сырых заготовок. Видно, что полученные суспензии имеют высокую плотность (2,00–2,29 г/см³), концентрация твердой фазы C_v при этом составляет 0,59–0,71. Увеличение концентрации твердой фазы происходит в основном из-за прироста гидродинамического объема частиц твердой фазы слоем адсорбированного полимера. Наименьшие значения пористости имеют сырые заготовки, изготовленные из шликеров с диспергирующей добавкой P3.

Таким образом, показано, что наиболее эффективно с точки зрения дефлокуляции и получения плотных отливок использовать полиакрилаты с большей длиной углеводородной цепи. В то же время полученные с их использованием суспензии имеют большую вязкость, что наверняка затруднит формо-

вание крупногабаритных изделий. Компромиссом в данной ситуации может быть применение в качестве добавки натриевой соли полиакриловой кислоты P1, так как при ее использовании получены плотные суспензии с приемлемой вязкостью и отформованы заготовки с достаточно низкой пористостью.

Несомненно, для отработки технологии изготовления крупногабаритных изделий необходимы дополнительные углубленные исследования получения ВКВС из стекла магнийалюмосиликатного состава с диспергирующими добавками в виде акриловых сополимеров. По совокупности полученных результатов наиболее целесообразно использовать добавки, близкие по характеристикам к натриевой соли полиакриловой кислоты P1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована возможность получения ВКВС на основе магнийалюмосиликатного стекла с использованием в качестве диспергирующих добавок акриловых сополимеров. Экспериментально установлено, что акриловые сополимеры при получении высокоплотных водных суспензий на основе стекла в системе MgO–Al₂O₃–SiO₂–TiO₂ эффективны при введении в суспензию в количестве 0,32–1,33 об. %.

Библиографический список

1. **Урьев, Н. Б.** Физико-химическая динамика дисперсных систем и материалов. Фундаментальные аспекты, технологические приложения : уч. пособие / Н. Б. Урьев. — Долгопрудный : Интеллект, 2013. — 232 с.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров. Избранные труды. В 2 т. Т. 1 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 544 с.
3. **Пивинский, Ю. Е.** Разжижающие, пластифицирующие и упрочняющие добавки как эффективные модификаторы в технологии ВКВС и керамобетонов / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2011. — № 12. — С. 11–16.
4. **Pivinskii, Yu. E.** Thinning, plastifying, and strengthening additions as effective modifiers in HCBS and ceramic concrete technology / Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 52, № 6. — P. 419–423.
4. **Слюсарь, О. А.** Смачивание твердой поверхности растворами модифицирующих добавок / О. А. Слюсарь, В. М. Уваров // Стекло и керамика. — 2014. — № 4. — С. 36–38.

5. **Абрамзон, А. А.** Поверхностно-активные вещества / А. А. Абрамзон. — Л. : Химия, 1981. — 304 с.
6. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы. Избранные труды. В 2 т. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 688 с.
7. **Mustafa Salih Eygi.** An investigation on utilization of poly-electrolytes as dispersant for kaolin slurry and its slip casting properties / Mustafa Salih Eygi, Gunduz Atesok // Ceramics International. — 2008. — № 34. — P. 1903–1908.
8. **Xu Hong Wang.** Influence of polyacrylic acid on rheology of SiC suspension and mechanical properties of densified SiC / Xu Hong Wang, Yoshihiro Hirata // Ceramics International. — 2005. — № 31. — P. 677–681. ■

Получено 31.03.15

© Е. И. Суздальцев, Т. В. Зайчук, Ю. С. Устинова, С. Н. Вандрай, 2015 г.

УДК 666.762.93-46

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ВЫСОКОПОРИСТОГО НИТРИДА КРЕМНИЯ ЦЕНТРОБЕЖНЫМ ФОРМОВАНИЕМ СТРУЖКИ ИЗ ТИКСОТРОПНОГО ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ШЛИКЕРА

Рассмотрены особенности получения высокопористых заготовок из кремния в виде полых цилиндров центробежным теплым формованием элементов, полученных резанием отливок из термопластичного шликера на основе кремния. В шликер входит добавка нитрида кремния плазмохимического синтеза для придания необходимых реологических свойств. Из отформованных заготовок отгонкой связки и последующим реакционным спеканием в азоте получены изделия в виде полых цилиндров со стенками из высокопористого нитридкремниевый материала. Предполагаемые области применения материала и полых изделий из него: в качестве пористых перегородок для подачи через пористую среду и сжигания природного топлива в энергетических установках; пористых вставок для локального армирования изделий из легких металлов, получаемых литьем под давлением.

Ключевые слова: реакционно-спеченный нитрид кремния, РСНК, пористость, термопластичный шликер, центробежное формование, тиксотропия.

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе реакционно-спеченного нитрида кремния (РСНК) в широком диапазоне пористости обладают высокой стойкостью к термоудару и термоциклированию, а также высокой стойкостью к окислению до температур как минимум 700–800 °С. Такие материалы могут рассматриваться в качестве перспективных для применения в энергетических установках в виде пористых перегородок для подачи через пористую среду и сжигания природного топлива, способных выдерживать экстремальные ситуации.

Большинство материалов на основе нитрида кремния, получаемых с применением известных технологий, не обладают достаточно равномерными пористостью и проницаемостью. В настоящее время для этой цели используются высокопористые ячеистые материалы на основе металлических жаростойких материалов (ВПЯМ) типа хромалей. Но традиционные металлические ВПЯМ строятся из элементов типа полых тонкостенных трубок, поэтому их ресурс в окислительной среде ограничен.

В настоящей работе предпринята попытка получить изделия в виде полых цилиндров со стенкой из высокопористого керамического материала на основе РСНК, способные в перспективе конкурировать с аналогичными изделиями из ВПЯМ хромаль. Рассматриваются методы

центробежного формования изделий типа полых цилиндров и более сложных форм с высокопористой стенкой из кремния и, соответственно, после спекания из материала на основе РСНК.

Разработке технологии получения пористых керамических материалов на основе нитрида кремния посвящено много работ [1–20]. Применяют карботермическое восстановление оксида кремния и одновременное азотирование [1, 2], спекание при пониженных температурах порошков Si_3N_4 , спекание с выгорающими добавками, частичное горячее прессование [3, 6, 8, 9, 11–18], экструзию с органическими связками [4], золь-гель методы [5, 19], литье и замораживание водных суспензий (freeze-casting) [7], спекание гранул на основе порошка Si, полученных распылительной сушкой [10], изготовление разложением прекурсоров [20].

В более ранних работах для достижения высокопористого состояния использовали методы вспучивания суспензий или введения керамических порошков в готовую органическую пену, метод нанесения суспензии на ячеистую пенополиуретановую подложку с последующей деформацией подложки [21].

Нами предложен метод регулирования пористости нитридкремниевый материала консолидацией шликерных тонкостенных элементов из термопластичного шликера на основе кремния со специальными добавками [22–30], что возможно, если шликер в разогретом состоянии представляет собой тиксотропную дисперсную систему. Специальные добавки нужны для повышения тиксотропных



В. Г. Гилев
E-mail: Xray@pm.pstu.ac.ru

свойств шликера. Нами в этом качестве были опробованы различные дисперсные порошки: кремния, оксида кремния, нитрида кремния плазмохимического синтеза (ПХС). Только порошок Si_3N_4 ПХС обладал свойством придавать термопластичному шликеру на основе порошка кремния со связкой из парафина с 15 мас. % пчелиного воска ярко выраженные тиксотропные свойства (рис. 1) [24].

Технология формования высокопористых материалов из стружки, нарезанной токарной обработкой отливок из термопластичного шликера, дает возможность широкого варьирования пористости, размеров и формы пор. Кроме формования изделия, технология включает отгонку связки и реакционное спекание в азоте.

Была исследована возможность получения трубчатых изделий из высокопористого нитрида кремния центробежным формованием пресс-массы из стружки (тонкостенных элементов) термопластичного шликера на основе порошка кремния.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Как исходный материал для консолидации пористых заготовок использовали стружку, которую получали резанием на токарном станке охлажденных отливок из шликера (рис. 2).

Использовали шликер на основе кремния Кр1, молотого до удельной поверхности $S_{уд} = 4 \text{ м}^2/\text{г}$. В шихту добавляли высокодисперсный порошок ($S_{уд} = 60\text{--}80 \text{ м}^2/\text{г}$) нитрида кремния, полученного плазмохимическим синтезом в количестве 15 %. Использовали термопластичную связку из парафина с добавлением 15 мас. % пчелиного воска. Количество связки составляет 19 % к массе шликера. Охлажденные отливки из шликера перерабатывали на элементы толщиной 0,02 мм на токарном станке с ЧПУ. Для ускорения процесса переработки использовали специально сконструированные резцы, заточенные уступами.

Для формования использовали вращающиеся формы требуемых размеров и конфигурации. Стенки формы изнутри футеровали теплоизолирующим бумажным слоем или другим материалом с низкой теплопроводностью, внутренний объем заполняли пресс-массой, форма приводилась во вращение вокруг вертикальной или горизонтальной оси, одновременно стенки формы нагревали, например газовой горелкой, до температуры выше, чем температура плавления связки.

Пористость стенок изделия регулируется составом шликера, ориентацией оси вращения, наличием или отсутствием центрального стержня и зависит от условий нагрева, толщины и свойств теплоизолирующего слоя, скорости вращения и действующих центробежных сил. Возможны различные ориентации оси вращения формы: вертикальная, горизонтальная и наклонная при различных углах наклона (рис. 3).

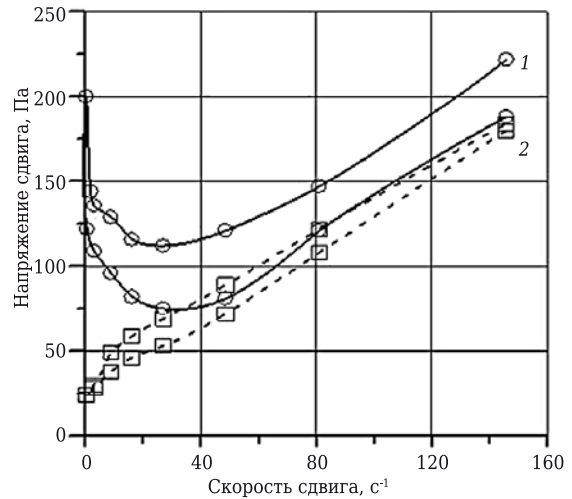


Рис. 1. Кривые течения кремниевого шликера с добавкой порошка нитрида кремния ПХС при $70 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$: 1 — на первых стадиях перемешивания; 2 — после длительного перемешивания



Рис. 2. Вид стружки из термопластичного шликера

Для достижения более высокой пористости предпочтительно вращение вокруг вертикальной оси. Скорость вращения должна быть больше некоторой минимальной величины, которую приблизительно можно определить по формуле

$$W_{кр} = \sqrt{\frac{g}{R}},$$

где g — ускорение силы тяжести; R — радиус цилиндра или минимальное расстояние от оси вращения до ближайшей стенки изделия.

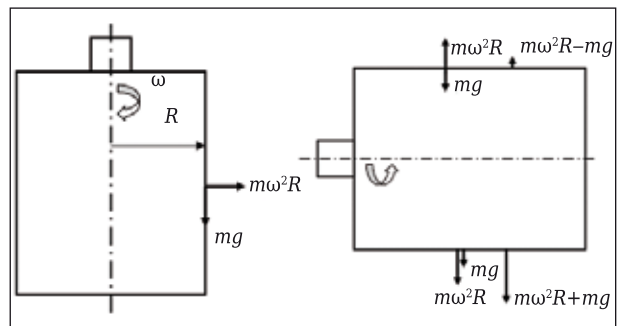


Рис. 3. Силы, действующие на пресс-массу в ходе центробежного формования в зависимости от ориентации оси вращения

Положение оси вращения имеет важное значение. При вертикальном положении оси плотность изделия меньше, чем при горизонтальном, что видно из сопоставления результатов опытов 2 и 3–11, (см. таблицу). Это связано с тем, что при вращении вокруг горизонтальной оси на стружку в определенный момент времени (в нижней части траектории движения) действуют совместно сила тяжести и центробежная сила. Кроме того, сила, прижимающая стружку к стенке формы, в этом случае пульсирует. В нижней точке она равна сумме, в верхней — разности центробежной силы и силы тяжести. Это создает динамические нагрузки, способствующие уплотнению. Для создания высокопористых изделий предпочтительнее вертикальное расположение оси вращения. Увеличение числа слоев бумаги в теплоизолирующей прокладке способствует повышению пористости.

При изготовлении изделий в виде цилиндров с пористой стенкой можно использовать полую цилиндрическую форму (рис. 4, а) или форму с центральным стержнем (рис. 4, б). Последний вариант применяется, когда требуется снижение толщины стенки. Он также обеспечивает более ровную внутреннюю поверхность получаемого цилиндра.

Толщина стенки d зависит от внутреннего радиуса формы R и радиуса внутреннего цилиндра R_1 , а также от плотности исходной массы и сформованного полого цилиндра. Для вывода

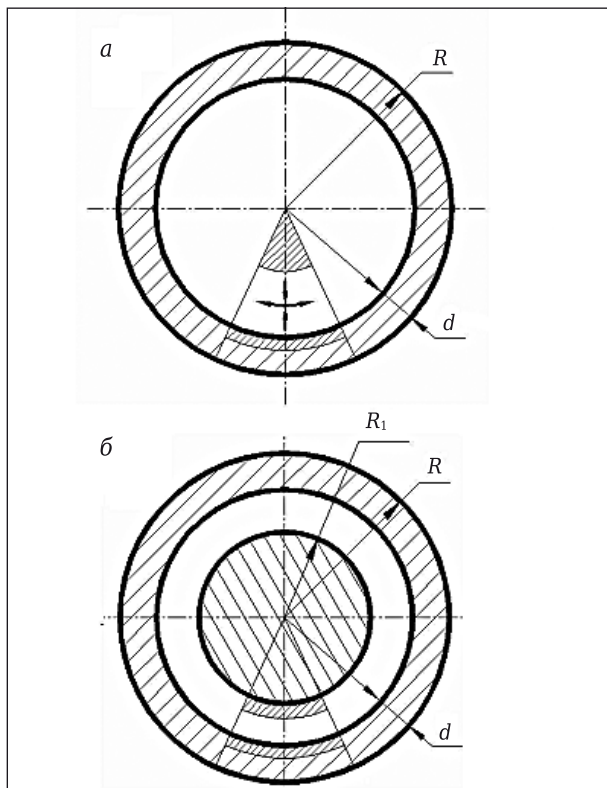


Рис. 4. Перераспределение формуемой массы в ходе центробежного теплового формования стружки из термopластичного шликера: а — полая форма; б — форма с центральным стержнем (внутренним цилиндром)

расчетных формул используем равенство массы прессуемого материала до и после формования.

В случае формы в виде полого цилиндра (см. рис. 4, а)

$$V_1 \rho_1 = 2\pi HRd \rho_1 = V_{\text{нас}} \rho_{\text{нас}} = \pi HR^2 \rho_{\text{нас}},$$

откуда

$$d = \frac{1}{2} \cdot \frac{\rho_{\text{нас}}}{\rho_1} R \text{ или } \rho_1 = \frac{1}{2} \cdot \frac{\rho_{\text{нас}}}{d} R,$$

где $V_1, V_{\text{нас}}$ — объемы отформованной заготовки и исходной насыпанной в форму массы соответственно; H, R — высота и радиус внутренней поверхности цилиндрической формы; d — толщина стенки отформованного цилиндрического изделия; ρ_1 — плотность стенки отформованного полого цилиндра; $\rho_{\text{нас}}$ — насыпная плотность формуемой массы.

В случае формы в виде полого цилиндра со вставленным центральным стержнем (см. рис. 4, б)

$$V_1 \rho_1 = 2\pi HRd \rho_1 = V_{\text{нас}} \rho_{\text{нас}} = \pi H(R^2 - R_1^2) \rho_{\text{нас}},$$

откуда

$$d = \frac{1}{2} \left(\frac{\rho_{\text{нас}}}{\rho_1} \right) \frac{(R^2 - R_1^2)}{R}$$

или

$$d = \frac{1}{2} \cdot \frac{\rho_{\text{нас}}}{\rho_1} R \left(1 - \frac{R_1^2}{R^2} \right), \text{ или } \rho_1 = \frac{1}{2} \cdot \frac{\rho_{\text{нас}}}{d} R \left(1 - \frac{R_1^2}{R^2} \right),$$

где $V_1, V_{\text{нас}}$ — объемы отформованной заготовки и исходной насыпанной в форму массы соответственно; H, R — высота и радиус внутренней поверхности формы; d — толщина стенки сформованного цилиндра; R_1 — радиус внутреннего стержня; ρ_1 — плотность стенки отформованного полого цилиндра; $\rho_{\text{нас}}$ — насыпная плотность формуемой массы.

На рис. 4 более мелкой штриховкой показаны выделенные области пресс-массы до начала и после процесса формования. В ходе формования происходит перераспределение формуемого материала, а именно движение в стороны (расширение в направлении, перпендикулярном направлению центробежной силы) и сжатие в направлении центробежной силы. При отсутствии центрального стержня (см. рис. 2, а) расширение приводит в некоторых случаях к образованию трещин на внутренней поверхности отформованных полых цилиндров.

Центробежная сила, действующая на микрообъем пресс-массы, равна

$$F_{\text{ц}} = m \omega^2 r,$$

где m — масса микрообъема; ω — скорость вращения; r — расстояние от местоположения микрообъема до оси вращения.

Поэтому центробежные силы, действующие на пресс-массу, расположенную вблизи оси вращения, недостаточны и микрообъемы могут смещаться вниз. В результате толщина стенок (особенно при

формовании без центрального стержня) может быть неравномерной: внизу толще, сверху тоньше. Разно-толщинность стенок зависит также от скорости прогрева массы. При быстром прогревании пресс-масса быстрее перемещается от оси к периферии, где центробежные силы возрастают и перемещение вниз под действием сил гравитации быстрее подавляется.

Необходимо отметить, что результат существенно зависит от условий нагрева, а именно скорости поступления тепла от стенки металлической формы внутрь формуемой заготовки. Эта скорость зависит прежде всего от числа слоев бумаги в теплоизолирующей прослойке, а также от температуры нагрева стенки формы.

При меньшем числе слоев возрастает плотность сформованного изделия, одновременно увеличивается неравномерность плотности. Это связано с тем, что слои, ближайšie к источнику тепла, нагреваются с наибольшей скоростью. Нагрев последующих слоев происходит медленнее из-за того, что внешние слои формуемого изделия служат дополнительной теплоизоляцией последующих. Влияние условий нагрева исследовано при формовании плоских изделий [25]. Влияние скорости нагрева объясняется в работе [25] с привлечением понятий, известных в технологии литья термопластичных шликеров [31]. Зависимость плотности от условий нагрева обусловлена особенностями поведения тиксотропного шликера. В результате образования в затвердевшем шликере так называемой структуры охлаждения он приобретает способность вытеснять термопластичную связку при повторном нагреве [31].

При охлаждении шликера вследствие термической усадки термопластичной связки частицы твердой фазы сближаются и образуются дополнительные межчастичные связи. Расширяющаяся при повторном медленном нагреве термопластичная связка не разрывает образовавшийся из частиц каркас, а вытесняется из объема на поверхность отливки при медленном нагреве. Это позволяет сохранить форму отливки. Чем тоньше сечение отливки, тем быстрее происходит выпотевание [31]. Очевидно, при весьма малой толщине элементов из шликера эффект выпотевания связки может быть замечен при значительных скоростях нагрева при формовании.

Степень вытеснения связки зависит от скорости нагрева и толщины элементов. При медленном нагреве через большое количество слоев бумаги в теплоизолирующих прокладках в тонких элементах успевает вытесняться часть термопластичной связки, в результате чего шликер загустевает, элементы упрочняются (повышается предельное напряжение сдвига шликера) и в ходе прессования деформируются в меньшей степени. При меньшем числе слоев скорость нагрева формовок выше, процессы вытеснения связки протекают менее интенсивно, в результате плотность формовок увеличивается.

Процессы, протекающие в ходе формования стружки из тиксотропного термопластичного шликера, в первом приближении можно описать следующим образом. При нагреве стенок формы прилегающие к ним участки стружки разогреваются. По достижении ими температуры плавления связки дисперсные пластинчатые изогнутые элементы стружки деформируются под действием центробежных сил и силы тяжести и «слипаются» под влиянием капиллярных сил. Последний эффект обусловлен стремлением системы снизить свою потенциальную энергию за счет уменьшения площади и энергии поверхности стружки. Кроме того, пластинчатые элементы стремятся принять округлую форму под действием сил поверхностного натяжения.

Перечисленные процессы лимитируются вязкоупругими свойствами шликера. В ходе деформации элементов возрастают число и площадь межэлементных контактов, а действующие на элементы напряжения снижаются. При напряжении ниже уровня предельного напряжения сдвига термопластичного шликера процесс деформации (усадки) в слое, прилегающем к пуансону, прекращается. Далее разогрев и деформация происходят в следующих, более удаленных от стенки формы слоях. После прохождения фронта тепловой волны через всю массу стружки процесс формования заканчивается, заметная усадка в дальнейшем не происходит.

Процесс усадки останавливается также из-за быстрых изменений состава и вязкоупругих свойств шликера вследствие выпотевания связки. При этом между элементами стружки может сохраняться значительный объем пор. Материал отформованного изделия находится при этом в метастабильном состоянии и может подвергаться дополнительному формованию — уплотнению. Его можно вывести из метастабильного равновесия с помощью локальных термомеханических воздействий.

Например, можно получать отверстия с помощью нагретой металлической спицы диаметром 1–2 мм. При этом под воздействием тепла и давления спицы происходит оплавление и перемешивание шликера, снижение его вязкости (нарушение структуры охлаждения). Шликер из зоны оплавления перемещается в стороны и уплотняется, в результате чего образуются отверстия с плотными краями без образования выступов на поверхности исходной отформованной из стружки заготовки.

Центробежный способ формования позволяет получать полые изделия в виде цилиндров, конусов, их сочетаний, т. е. тел вращения, эллипсов и др. Кроме того, можно изготавливать полые изделия многогранного сечения (рис. 5). Основные проблемы, ограничивающие разнообразие формы получаемых изделий, по-видимому, могут встретиться на этапах нанесения равномерного теплоизолирующего слоя, разборки и выемки изделия из формы.

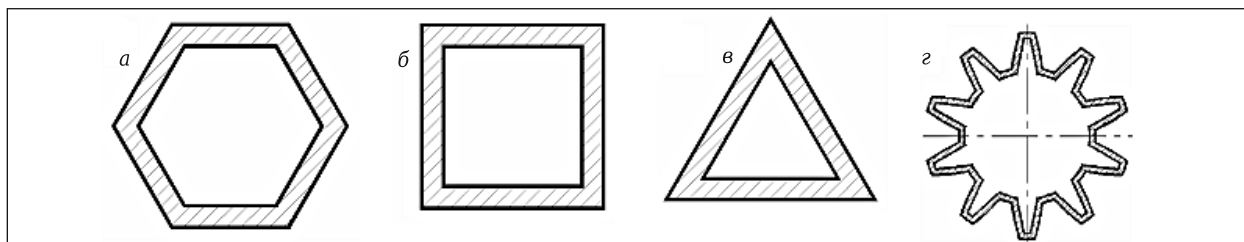


Рис. 5. Примеры сечений, которые можно получить центробежным теплым формованием стружки из тиксотропного термопластичного шликера

Результаты опытов по изготовлению трубчатых изделий центробежным теплым формованием

Номер опыта	N*	Частота вращения, об/мин	Положение оси вращения	Внешний диаметр изделия, мм	Толщина стенки, мм	Пористость материала изделия, %
1	1	1250	Горизонтальное	70	3,0	–
2	4	100	«	69,5	2,6	44,0
3	19	1400	Вертикальное	64,5	7,0	49,0
4	25	1000	«	62	10,0	80,0
5	24	1000	«	63	8,0	83,0
6	23	1400	«	64	5,0	79,4
7	11	1400	«	40	3,5–5,0	76,0
8	10	2000	«	40	3,5–5,0	76,3
9	11	200	«	40	4,0–5,0	74,7
10	11	2000	«	40	3,7–5,0	73,1
11	40	2000	«	30	3,0	82,5

* N — число слоев бумаги в теплоизолирующей прокладке.

При изготовлении трехгранных изделий толщина стенки несколько больше в углах, при изготовлении четырехгранных и шестигранных изделий толщина стенки равномерна. Для получения более сложной формы, показанной на рис. 5, з, обычного вращения недостаточно, необходимы дополнительные периодические изменения частоты вращения. Высокопористые нитридкремниевые изделия такой формы могут быть использованы для изготовления шестерней литьем алюминиевых сплавов под давлением с локальным армированием поверхности зубьев пористой керамикой. Положительными свойствами таких шестерен будет их низкая масса. Композиты типа Al-Si₃N₄ и слоистые структуры на их основе, полученные пропиткой пористой керамики из стружки, обладают высокими износостойкостью и стойкостью к ударам [32, 33]. Пористость стенок получаемых изделий колеблется от 40 до 80 % в зависимости от условий технологического процесса.

Опробовано изготовление несимметричных трубчатых изделий. Для этого ось вращения смещали относительно оси цилиндрической

формы диаметром 40 мм на 1 мм. Разнотолщинность стенки составляла 2 мм. Фактически внешняя поверхность изделия соосна с осью формы, внутренняя — с осью вращения.

В качестве примера осуществления данной технологии в таблице приведены результаты серии экспериментов по изготовлению трубчатых изделий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны технологические приемы центробежного теплого формования изделий в виде полых цилиндров и иных форм вращения из высокопористых нитридкремниевых материалов, а также методы повышения проницаемости изделий за счет создания в них канальной пористости.

Технология основана на тиксотропных свойствах разработанного состава термопластичного шликера на основе кремния.

* * *

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках финансирования проектной части государственного задания № 11.1913.2014/К.

Библиографический список

1. **Lu, Yuan.** Porous silicon nitride ceramics fabricated by carbothermal reduction-reaction bonding / *Yuan Lu, Jianfeng Yang, Weizhong Lu* [et al.] // *Materials and Manufacturing Processes*. — 2011. — Vol. 26. — P. 855–861.
 2. **Shan, Shao-Yun.** Porous silicon nitride ceramics prepared by reduction-nitridation of silica / *Shao-Yun Shan, Jian-Feng Yang, Ji-Qiang Gao* [et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2005. — Vol. 88, № 9. — P. 2594–2596.

3. **Diaz, Aranzazu.** Comparison of mechanical properties of silicon nitrides with controlled porosities produced by different fabrication routes / *Aranzazu Diaz, Stuart Hampshire, Jian-Feng Yang* [et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2005. — Vol. 88, № 3. — P. 698–706.
 4. **Jiang, Guang-Peng.** Extrusion of porous silicon nitride using different binders / *Guang-Peng Jiang, Jian-Feng Yang, Ji-Qiang Gao* // *J. Ceram. Proces. Research*. — 2010. — Vol. 11, № 1. — P. 126–128.

5. **Jia, Dechang.** Characterization of porous silicon nitride/silicon oxynitride composite ceramics produced by sol infiltration / *Dechang Jia, Yingfeng Shao, Boyang Liu, Yu Zhou* // *Materials Chemistry and Physics*. — 2010. — Vol. 124. — P. 97–101.
6. **Yang, Jian-Feng.** Fabrication and characterisation of porous silicon nitride ceramics using Yb_2O_3 as sintering additive / *Jian-Feng Yang, Zhen-Yan Deng, Tatsuki Ohji* // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2003. — Vol. 23. — P. 371–378.
7. **Xia, Yongfeng.** Microstructure and mechanical properties of porous Si_3N_4 ceramics prepared by freeze-casting / *Yongfeng Xia, Yu-Ping Zeng, Dongliang Jiang* // *Materials and Design*. — 2012. — Vol. 33. — P. 98–103.
8. **Park, Young-Jo.** Characterization of pore structures for porous sintered reaction-bonded silicon nitrides with varied pore-former content / *Young-Jo Park, In-Hyuck Song, Hai-Doo Kim* // *J. Korean Ceram. Soc.* — 2008. — Vol. 45, № 11. — P. 675–680.
9. **Park, Young-Jo.** Permeability enhancement in porous-sintered reaction-bonded silicon nitrides / *Young-Jo Park, Hai-Doo Kim, John W. Halloran* // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* — 2011. — Vol. 8, № 4. — P. 809–814.
10. **Park, Young-Jo.** The characterization of porous sintered reaction-bonded silicon nitride ceramics fabricated by Si-additive mixture granules / *Young-Jo Park, Boo-Won Park, Sae-Hoon Lee* [et al.] // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* — 2011. — Vol. 8, № 6. — P. 1501–1508.
11. **Kalemantas, Ayse.** Mechanical characterization of highly porous $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ceramics fabricated via partial sintering & starch addition / *Ayse Kalemantas, Gulsum Topates, Huseyin Ozcoban* [et al.] // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2013. — Vol. 33, № 9. — P. 1507–1515.
12. **Wang, Huan-Rui.** Processing, microstructure and mechanical properties of porous silicon nitride by a slip casting method using petroleum coke as pore former / *Huan-Rui Wang, Jian-Feng Yang, Ji-Qiang Gao, Fang* [et al.] // *J. Ceram. Proc. Res.* — 2009. — Vol. 10, № 6. — P. 823–826.
13. **Yang, Jian-Feng.** Fabrication and mechanical properties of porous silicon nitride ceramics from low-purity powder / *Jian-Feng Yang, Tatsuki Ohji, Yu-Ping Zeng* [et al.] // *J. Ceram. Soc. Japan*. — 2003. — Vol. 111, № 1298. — P. 758–761.
14. **Fangli, Yu.** Effects of talc and clay addition on pressureless sintering of porous Si_3N_4 ceramics / *Yu Fangli, Yang Jianfeng, Xue Yaohui* [et al.] // *Bull. Mater. Sci.* — 2009. — Vol. 32, № 2. — P. 177–181.
15. **Park, Chan.** Pressureless-sintering of reaction bonded silicon nitride containing cordierite / *Chan Park, Kook-Soo Bang, Dong-Soo Park* [et al.] // *J. Ceram. Proces. Research*. — 2012. — Vol. 13, № 3. — P. 226–230.
16. **Li, Quan.** Effects of phase composition on microstructure and mechanical properties of Lu_2O_3 -doped porous silicon nitride ceramics / *Quan Li, Xiaowei Yi* // *J. Mater. Sci. Technol.* — 2011. — Vol. 27, № 6. — P. 529–533.
17. **Fangli, Yu.** Preparation and characterization of porous Si_3N_4 ceramics prepared by compression molding and slip casting methods / *Yu Fangli, Wang Huanrui, Bai Yu, Yang Jianfeng* // *Bull. Mater. Sci.* — 2010. — Vol. 33, № 5. — P. 619–624.
18. **Fangli, Yu.** Effects of organic additives on microstructure and mechanical properties of porous Si_3N_4 ceramics / *Yu Fangli, Wang Huanrui, Yang Jianfeng, Gao Jiqiang* // *Bull. Mater. Sci.* — 2010. — Vol. 33, № 3. — P. 285–291.
19. **Zhang, Wen.** Preparation and properties of macroporous silicon nitride ceramics by gelcasting and carbonthermal reaction / *Wen Zhang, Hongjie Wang, Zhihao Jin* // *J. Mater. Sci. Technol.* — 2005. — Vol. 21, № 6.
20. **Mori, Hidetoshi.** Fabrication of supported Si_3N_4 membranes using the pyrolysis of liquid polysilazane precursor / *Hidetoshi Mori, Shigekazu Mase, Noriyuki Yoshimura* [et al.] // *J. Membrane Sci.* — 1998. — Vol. 147. — P. 23–33.
21. **Гузман, И. Я.** Высокоогнеупорная пористая керамика / *И. Я. Гузман*. — М. : *Металлургия*, 1971. — 208 с.
22. **Гилев, В. Г.** Роль тиксотропии в технологии получения материалов из шликерной стружки / *В. Г. Гилев* // *Материалы современной техники*. — Пермь : *Пермский политехнический институт*, 1986. — С. 91–94.
23. **Анциферов, В. Н.** Получение пористого нитрида кремния из шликерной стружки и его свойства / *В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев* // *Материалы современной техники*. — Пермь : *Пермский политехнический институт*, 1986. — С. 82–91.
24. **Анциферов, В. Н.** Свойства пористых нитридкремниевых материалов / *В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев* // *Огнеупоры*. — 1988. — № 7. — С. 20–23.
25. **Анциферов, В. Н.** Особенности получения пористых нитридкремниевых материалов из тонкостенных элементов / *В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев* // *Порошковая металлургия*. — 1991. — № 8. — С. 44–48.
26. **Гилев, В. Г.** Особенности получения высокопористых материалов из нитрида кремния, оксинитрида кремния и сialона / *В. Г. Гилев* ; под науч. ред. В. Н. Анциферова // *Проблемы современных материалов и технологий : сб. науч. тр.* — Пермь : *РИТЦ ПМ*, 1995. — С. 35–44.
27. **Анциферов, В. Н.** Особенности получения высокопористых материалов из нитрида кремния, оксинитрида кремния и сialонов / *В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев, А. Г. Ланин* [и др.] // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 1996. — № 11. — С. 8–13.
28. **Анциферов, В. Н.** Прессование элементов из шликера для получения высокопористого РСНК / *В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев, А. А. Шацев* // *Огнеупоры*. — 1992. — № 1. — С. 13–15.
29. **Antsiferov, V. N.** Thermal stress resistance of a porous silicon nitride / *V. N. Antsiferov, V. G. Gilyov, A. G. Lanin* [et al.] // *Ceramics International*. — 1991. — Vol. 17, № 9. — P. 181–185.
30. **Анциферов, В. Н.** Термостойкость пористых нитридкремниевых материалов из тонкостенных элементов / *В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев, А. Г. Ланин* [и др.] // *Порошковая металлургия*. — 1992. — № 11. — С. 66–71.
31. **Грибовский, П. О.** Керамические твердые схемы / *П. О. Грибовский*. — М. : *Энергия*, 1971. — 448 с.
32. **Анциферов, В. Н.** Износостойкость композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов с нитридкремниевой упрочняющей фазой / *В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев, О. П. Григорьев* [и др.] // *Металловедение и термическая обработка металлов*. — 1993. — № 1. — С. 16–18.
33. **Гилев, В. Г.** Высокоскоростное разрушение слоистых преград на основе композиционного материала $\text{Al-Si}_3\text{N}_4$ / *В. Г. Гилев* // *Металловедение и термическая обработка металлов*. — 2003. — № 5. — С. 21–26. ■

Получено 25.03.15
© В. Г. Гилев, 2015 г.

Д. т. н. Ю. Е. Пивинский¹ (✉), П. В. Дякин²

¹ ООО НВФ «Керамбет-Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия

² ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.11.046.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМОВАННЫХ И НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ВКВС.

Часть 2. Характеристика исходных компонентов и отливок на основе ВКВС композиционного состава. Изучение начальной стадии процессов их спекания и муллитизации*

Изучены начальные стадии процессов спекания и вторичного муллитобразования образцов на основе ВКВС композиционного состава, полученных совместным мокрым измельчением высокоглиноземистого боксита и плавленного кварца. Исходные материалы характеризовались различным соотношением компонентов и дисперсностью частиц твердой фазы. Начальная стадия спекания находится в интервале 900–950 °С, муллитобразования 1100–1150 °С. В области температур 1150–1200 °С одновременно протекают процессы как спекания, так и образования муллита. В зависимости от дисперсности и содержания в ВКВС плавленного кварца максимальные значения усадки составляют 0,35–0,60 %. Повышение температуры обжига до температур выше 1200 °С сопровождается ростом образцов и увеличением их пористости. Даже при незначительном уровне доли спеченных пор (0,09–0,11) материалы характеризуются пределом прочности при изгибе 100–130 МПа, открытой пористостью 14–16 %.

Ключевые слова: боксит, корунд, высокодисперсное кварцевое стекло, ВКВС, силикатный модуль, муллит, вторичное муллитобразование, изотермическое и неизотермическое спекание, усадка, рост, пористость, предел прочности при изгибе.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СОСТАВ И ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВКВС

В качестве основного исходного материала для получения композиционных ВКВС в системе боксит – высокодисперсное кварцевое стекло (ВДКС) применяли китайский бокситовый шамот (БШ) Rota HD [1] фракции 1–3 мм, кажущаяся плотность которого 3,23 г/см³, истинная — 3,70 г/см³, открытая пористость 9,6 %, общая — около 12 %. Содержание оксидов в бокситовом шамоте, мас. %: Al₂O₃ 88,5, SiO₂ 5,0, TiO₂ 3,69, Fe₂O₃ 1,32, CaO + MgO 0,35, R₂O 0,2; фазовый состав, %: корунд 82, муллит 10–11, соединения титана 5–6, стеклофаза 2–4.

В качестве дополнительного компонента твердой фазы ВКВС смешанного состава использовали предварительно полученную мокрым измельчением тонкодисперсную суспензию плав-

ленного кварца [2–4] с содержанием SiO₂ 98,9 %, Al₂O₃ 0,7 %. Суспензию (ВДКС) из расчета содержания кварца 5,5–15 мас. % (по сухому) вводили в состав загрузки для помола совместно с зернистым бокситом и необходимым количеством воды, исходя из требования достижения плотности суспензии 2,75–2,78 г/см³, что соответствует $C_V \approx 0,68 \div 0,70$ или влажности около 11 %. В качестве разжижителя вводили незначительную (около 0,01 % по твердому) добавку жидкого стекла с силикатным модулем $m = 3,0$. ВКВС смешанного состава получали мокрым измельчением в промышленной шаровой мельнице объемом 3,5 м³ с одностадийной загрузкой. Использовали высокоглиноземистые (уралитовые) мелющие тела (плотность 3,15–3,20 г/см³) и такую же футеровку мельницы [2–4, 10]. Содержание Al₂O₃ и SiO₂ в них 75–78 и 15–18 % соответственно. Намол мелющих тел и футеровки 1–3 % в зависимости от их качества и заданной дисперсности не оказывал поэтому существенного влияния на конечный химический состав твердой фазы ВКВС.

В таблице приведены данные, характеризующие не только состав и свойства исходных ВКВС,

* Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 8 за 2015 г.



Ю. Е. Пивинский
E-mail: pivinskiy@mail.ru

Свойства исходных ВКВС и отливок на их основе*

Образец	Свойства ВКВС				Дисперсность ВКВС					Отливка после обжига при 900 °С			
	ρ , г/см ³	C_v	η , °Е	ВДКС, %	<0,5	<1,0	<5,0	40–100	d_{med} , мкм	$P_{отк}$, %	ρ , г/см ³	$\sigma_{изг}$, МПа	$\rho_{ист}$, г/см ³
1	2,75	0,68	14	11	6,1	8,0	26	19,5	9,0	16,0	2,89	21	3,45
2	2,75	0,68	14	11	38	39	54	10,7	4,0	15,4	2,91	40	3,45
3	2,77	0,69	16	11	44	45	62	4,0	2,3	17,4	2,84	65	3,45
4	2,76	0,69	8	15	30	35	58	5,0	3,7	15,6	2,90	45	3,43
5	2,79	0,70	18	7,5	13	14	33	17,0	8,0	14,7	2,92	36	3,48
6	2,85	0,73	15	5,5	13,7	15	34	5,0	7,8	15,2	3,00	65	3,57

* ρ — плотность, $\rho_{ист}$ — истинная плотность, C_v — объемная концентрация твердой фазы, η — условная вязкость, $P_{отк}$ — открытая пористость, $\sigma_{изг}$ — предел прочности при изгибе.

дисперсный состав их твердой фазы, но и свойства полученных на их основе отливок после термообработки при 900 °С. При этой температуре достигается дегидратация материала (массовые потери 0,25–0,50 % в зависимости от дисперсности), а усадка (или уменьшение пористости) еще не отмечается.

Образцы ВКВС 1–3 (см. таблицу) характеризуются одинаковым составом (11 % ВДКС), близкими значениями концентрации и условной вязкости η (градусы Энглера), но существенно различаются зерновым составом их твердой фазы. Так, значения медианного диаметра d_{med} частиц образцов 1 и 3 различаются почти в 4 раза (9,0 и 2,3 мкм), содержание высокодисперсных частиц (<1 мкм) — в 5,6 раза.

Минимальным содержанием ВДКС (5,5 %) характеризуется образец 6 (см. таблицу). С учетом значительной разницы в показателях истинной плотности боксита (3,70 г/см³) и плавленного кварца (2,20 г/см³) при различных массовых содержаниях компонентов в смеси их объемное соотношение по сравнению с массовым существенно различается. Например, для ВКВС образцов 1–3 (см. таблицу) объемное содержание ВДКС составляет 17 % против 11 % по массе. Исходя из этого $\rho_{ист}$ твердой фазы 3,45 г/см³, а для ВКВС образца 6 с минимальным (5,5 %) содержанием ВДКС 3,57 г/см³.

Массовое содержание ВДКС в смешанных ВКВС находится в широких пределах (см. таблицу), что существенным образом влияет как на химический состав их твердой фазы, так и на силикатный модуль m .

Как следует из рис. 1, содержание Al_2O_3 в смешанных ВКВС в зависимости от содержания ВДКС в их составе может понижаться до 75,2 % с соответствующим ростом SiO_2 до 19,5 %. Значение силикатного модуля при этом по сравнению с его величиной для исходного боксита понижается в 4,5 раза (от 17,7 до 3,95). Между тем величина m оказывает исключительное влияние на процесс образования вторичного муллита при обжиге или высокотемпературной службе огнеупоров с матричной системой на основе ВКВС различного по содержанию Al_2O_3 и SiO_2 состава и, соответственно, на их фазовый состав и термомеханические свойства [1, 3, 4].

Молярное отношение Al_2O_3 / SiO_2 для стехиометрического муллита равно 2,55, поэтому при полном связывании SiO_2 в муллит в исходном боксите, содержащем только 5 % SiO_2 , и в нем же с дополнительным содержанием 11 % ВДКС доля Al_2O_3 , входящего в состав вторичного муллита, составит около 15 и 50 % от исходного значения соответственно. При этом следует учитывать, что преобладающая доля SiO_2 , содержащегося в исходном боксите (около 60 %), находится в связанном состоянии в составе первичного муллита. Содержание первичного муллита в боксите 10–11 %, т. е. связанного SiO_2 в нем 2,8–3,1 %. Кроме того, определенная доля SiO_2 входит в состав стеклофазы, содержание которой в боксите 2–4 %. В связи с этим доля потенциально возможного образования вторичного муллита вряд ли превысит 3–4 %, и поэтому основной вклад здесь принадлежит ВДКС. Между тем, как это показано в публикациях [2–4, 6], именно содержание муллита в высокоглиноземистых огнеупорах в значительной степени определяет показатели их термомеханических свойств.

Составы ВКВС образцов 4–6 (см. таблицу) различаются не только содержанием ВДКС (5,5–15,0 %), но и дисперсностью частиц твердой фазы ($d_m = 3,7+8,0$ мкм). Если $P_{отк}$ всех изученных ВКВС находится в довольно узком интервале (14,7–17,4 %), то значения $\sigma_{изг}$ существенно различаются в пределах от 21 (образец 1) до 65 МПа (образец 3), что преимущественно определяется дисперсным составом ВКВС.

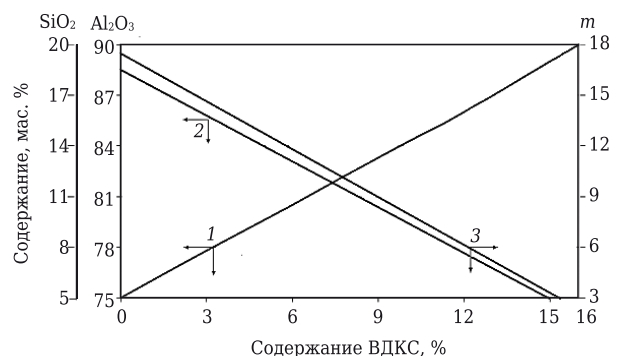


Рис. 1. Влияние количества ВДКС на содержание SiO_2 (1), Al_2O_3 (2) и силикатный модуль m (Al_2O_3/SiO_2) твердой фазы (3) в ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС)

Как показано в работах [8, 9], лазерные сканирующие анализаторы типа LA-960 (Horiba) не позволяют с достаточной точностью оценить содержание как наночастиц (<0,1 мкм), так и крупных (более 40–50 мкм). В связи с этим для объективизации содержания крупных частиц был проведен ситовый мокрый анализ. Его результаты приведены в таблице. Исследовано содержание крупных частиц, характеризующихся интервалом 40–100 мкм. Как следует из таблицы, крайние содержания этой группы фракций различаются в 5 раз (19,5 и 4,0 % для образцов 1 и 3 соответственно).

На рис. 2 показано интегральное и дифференциальное объемное распределение частиц твердой фазы в ВКВС образца 1 (см. таблицу). Дифференциальное распределение частиц носит бимодальный характер, пики на гистограммах соответствуют диаметрам частиц 0,2–0,3 и 10 мкм. Если частицы диаметром менее 1,0 мкм представлены в основном ВДКС, то частицы диаметром 1–10 мкм характеризуются смешанным составом ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{примеси}$). Частицы средней дисперсности (10–40 мкм) имеют преимущественно корундовый состав, а крупные (40–100 мкм) — только корундовый.

Составы и дисперсионные характеристики образцов 1 и 2 ВКВС (см. таблицу) находятся в пределах производственных показателей, по которым составы обычно содержат 2–7 % частиц крупнее 63 мкм [3, 4, 11, 12]. По сравнению с данными для образцов 1 и 2 кардинальное отличие дисперсных характеристик отмечается для ВКВС с максимальной степенью дисперсности, достигнутой за счет значительного увеличения продолжительности мокрого измельчения (рис. 3).

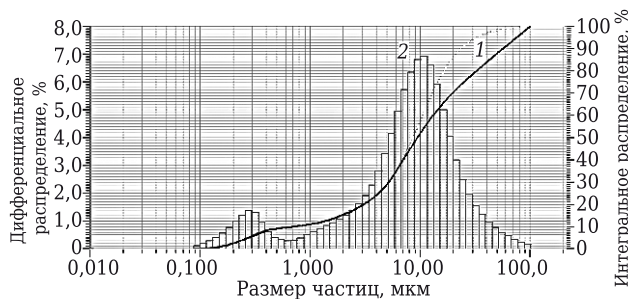


Рис. 2. Интегральное (1) и дифференциальное (2) распределение частиц по размерам в образце ВКВС 1 (см. таблицу)

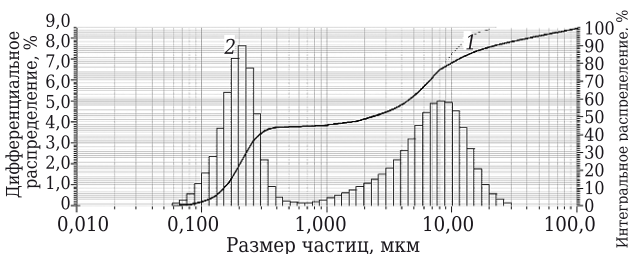


Рис. 3. Интегральное (1) и дифференциальное (2) распределение частиц по размерам в образце ВКВС 3 (см. таблицу)

Как и в случае, рассмотренном на рис. 2, частицы твердой фазы ВКВС имеют бимодальное распределение со значениями пиков, соответствующими диаметрам частиц 0,2 и 8–10 мкм. Содержание наночастиц (<0,1 мкм) составляет 3,5 %, а <0,3 мкм — 41 %. Характерно, что содержание частиц диаметром 0,3–2,0 мкм увеличивается только на 7 % (до 48 %). В ВКВС этого типа твердая фаза с размером частиц до 1 мкм представлена сверхтонкими (0,2–0,3 мкм) частицами не только ВДКС, но и стеклофазы, муллита и корунда, частицы крупнее 5 мкм представлены преимущественно корундом.

Для образца ВКВС 6 с минимальным содержанием ВДКС также характерен бимодальный характер распределения размеров частиц с таковыми их значениями 0,2 и 10 мкм соответственно. При этом содержание частиц диаметром <1 мкм около 15 % и они представлены не только ВДКС, но и муллитом, стеклофазой и примесями. Основное содержание Al_2O_3 сосредоточено в частицах >5 мкм. По сравнению с ВКВС образцов 1–3 твердая фаза образца 6 характеризуется пониженным содержанием SiO_2 и повышенным Al_2O_3 (83,5 %).

Значительный (примерно 20-кратный) разрыв в значениях преобладающего размера частиц отмеченных типов дисперсности (0,2–0,3 и 8–10 мкм соответственно) свидетельствует о существенной степени полидисперсности частиц твердой фазы во всех изученных (см. таблицу) видах композиционных ВКВС. Благодаря этому и стабилизирующей роли ВДКС в ВКВС смешанного типа [2, 4, 11] достигается высокая степень упаковки частиц твердой фазы в отливках, поэтому $P_{\text{отк}}$ для них существенно ниже, чем у отливков на основе ВКВС боксита без ВДКС [13].

ИЗУЧЕНИЕ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ И МУЛЛИТООБРАЗОВАНИЯ

В предшествующих исследованиях было установлено, что заметная (0,1–0,2 %) усадка и существенный рост прочности образцов на основе ВКВС как боксита [13], так и композиционного состава (боксит + ВДКС) [2] отмечаются уже после термообработки при 1000 °С.

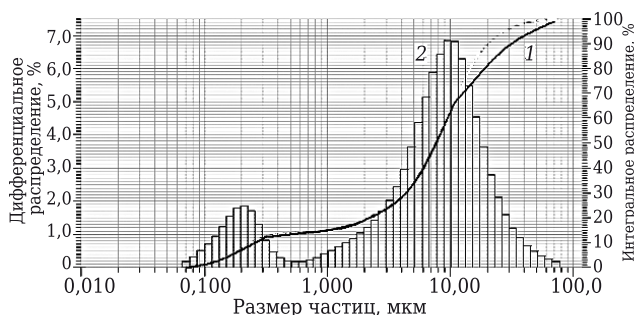


Рис. 4. Интегральное (1) и дифференциальное (2) распределение частиц по размерам в образце ВКВС 6 (см. таблицу)

При повышении температуры до 1200–1250 °С для материалов на основе ВКВС композиционного состава наблюдается определенная степень спекания, сопровождаемая усадкой 0,5–1,0 % с уменьшением пористости и значительным ростом механической прочности [4, 11, 12]. Однако при дальнейшем повышении температуры обжига до 1400–1450 °С наблюдается рост образцов, сопровождаемый увеличением их пористости и заметным снижением механической прочности [4, 11]. В связи с этим представляется целесообразным более детально изучить поведение материалов в отмеченном интервале температур с тем, чтобы выяснить влияние ряда факторов (состав, дисперсность и др.) на механизм и кинетику начальных стадий процесса спекания и образования вторичного муллита.

С целью предварительной оценки возможного интервала температур начальных стадий спекания и процесса образования вторичного муллита на исходных высушенных образцах-отливках, полученных из ВКВС, охарактеризованных в таблице, было исследовано изменение их линейных размеров в процессе постепенного нагрева в области температур 20–1500 °С. Исследования проводили на высокотемпературном dilatометре системы «Netzsch Dill 402 C» (ФРГ). Во всем интервале температур скорость нагрева была постоянной и составляла 5 °С/мин (300 °С/ч), т. е. продолжительность процесса измерения 5 ч*.

Из данных, представленных на рис. 5, следует, что для образца, полученного из ВКВС 1, вплоть до 900 °С наблюдается прямолинейное расширение, определяемое его тепловым расширением. Удлинение при 907 °С 0,585 %. При дальнейшем росте температуры отмечается заметное уменьшение размеров (усадка), что свидетельствует о начальной стадии спекания материала. Из разницы между экстраполированной прямой расширения, определяемой температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) материала, и реальной кривой его поведения при нагреве следует, что максимальная линейная усадка образца (0,39–0,41 %) отмечается в интервале 1150–1250 °С. Дальнейший рост температур (1250–1350 °С) сопровождается сначала незначительным, а затем резким ростом линейных размеров образца, что свидетельствует о начальном процессе образования вторичного муллита, который сопровождается значительным увеличением объема [4, 11]. По характеру кривой можно предположить, что начальная стадия муллитизации проявляется в области весьма низких температур — от 1100 до 1150 °С. Несмотря на существенный рост температуры, который должен сопровождаться

* Исследования проведены совместно с А. Ю. Колобовым.

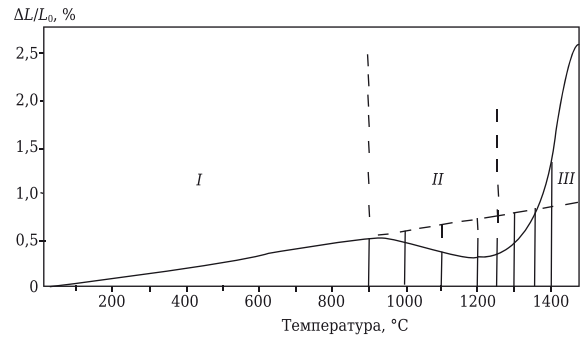


Рис. 5. Зависимость относительного изменения линейных размеров $\Delta L/L_0$ образца на основе ВКВС 1 от температуры нагрева при скорости ее повышения 5 °С/мин. Область температуры: I — линейного расширения; II — преобладающей усадки; III — преобладающего роста

заметным спеканием и увеличением усадки, в области температур 1100–1250 °С она практически постоянна. Это свидетельствует об одновременно протекающих процессах спекания и муллитобразования. При температуре около 1360 °С усадка образца при спекании компенсируется за счет его роста. При этом достигается исходный размер образца. Дальнейшее повышение температуры до 1500 °С сопровождается ростом образца. Точка перегиба, свидетельствующая о спекании замуллитизированного образца, зафиксирована при 1477 °С. С учетом компенсации усадки значение показателя роста R в данном опыте составило 2,35 %.

На рис. 6 показана аналогичная зависимость для образца 6, отличающегося минимальным содержанием ВДКС (5,5 %). Как и в случае, рассмотренном на рис. 5, процесс спекания начинается при 900 °С, начальная стадия процесса муллитизации — в области температур 1100–1200 °С. Если при повышении температуры с 1000 до 1100 °С линейная усадка увеличивается на 0,17 %, то аналогичный рост в интервале от 1100 до 1200 °С сопровождается значительно меньшей (0,09 %) усадкой. В этом интервале температур значительную роль играет процесс образования вторичного муллита, который за счет

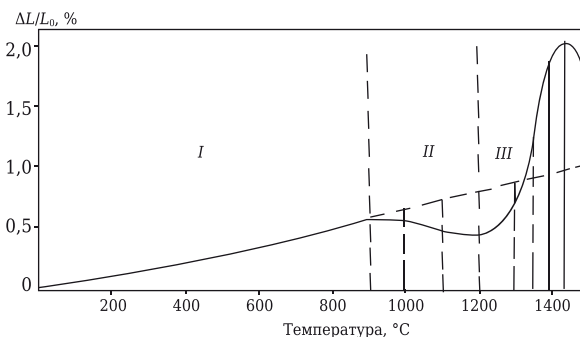


Рис. 6. Зависимость относительного изменения линейных размеров $\Delta L/L_0$ образца на основе ВКВС 6 от температуры нагрева при скорости ее повышения 5 °С/мин. Область температур: I — линейного расширения; II — преобладающей усадки; III — преобладающего роста

роста объема тормозит спекание, или уплотнение, материала. Максимальное значение линейной усадки (0,36 %) отмечается при 1200 °С. Исходная длина образца, или кажущееся нулевое значение усадки, достигается при 1325 °С, при ее росте до 1350 °С и 1450 °С показатели роста составляют 0,25 и 0,86 % соответственно. Точка перегиба кривой для образца 6 соответствует 1441 °С, что на 36 °С ниже, чем для образца 1 (см. рис. 5). При этом следует учитывать, что содержание Al_2O_3 для образцов сопоставляемых составов равно 83,6 (образец 6) и 78,7 % (образец 1). Отмеченное различие температур перегиба кривых обусловлено существенно большим объемом образовавшегося вторичного муллита в материале образца 1, который содержит SiO_2 15,3 %, по сравнению с 9,1 % для образца 6. В связи с этим общее расширение в точке перегиба для образца 1 составляет 2,35 %, для рассмотренного на рис. 6 образца 6 — только 1,6 %, т. е. почти в 1,5 раза меньше.

На основе анализа экспериментальных данных, представленных на рис. 5 и 6, на рис. 7 показано влияние температуры нагрева на показатели относительных линейных изменений размеров образцов — усадки Y_L и роста P . Выделены два интервала температур, характеризующих область начальной стадии спекания (I) — от 900 до 1250 °С и процесса образования вторичного муллита (II) — от 1250 до 1400 °С. При всех температурах нагрева усадка образца, соответствующего кривой 1, несколько выше усадки образца 6 (кривая 6), что обусловлено различием в их химическом составе.

С учетом рассмотренных и проанализированных данных на очередном этапе исследований была поставлена задача изучения влияния на процесс спекания стадии неізотермического нагрева и продолжительности изотермической выдержки при заданной температуре 1200 °С. Образцы обжигали в электропечи со скоростью

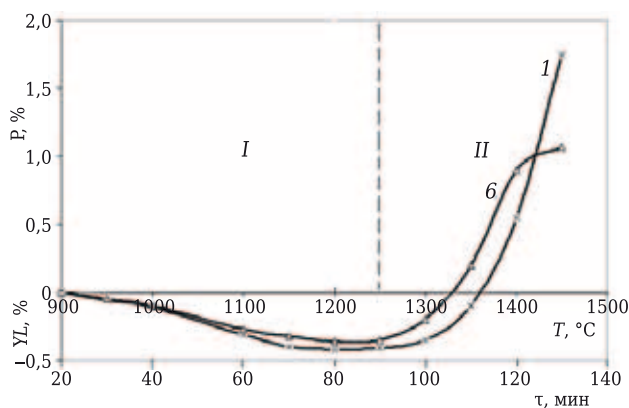


Рис. 7. Влияние температуры нагрева со скоростью 5 °С/мин на показатели линейной усадки Y_L или роста P образцов 1 и 6 (указаны на кривых). Область температур: I — преобладающей усадки, или спекания; II — преобладающего роста, или муллитообразования

подъема температуры до заданной 5 °С/мин, т. е. с такой же, как в проведенных исследованиях аналогичных образцов на dilatометре (300 °С/ч).

Ранее при изучении спекания керамики на основе плавного кварца было показано, что значительная доля уплотнения и упрочнения материала достигается на стадии неізотермического нагрева до заданной температуры изотермической выдержки [5, 7, 14]. Аналогичная закономерность следует из данных по влиянию стадии нагрева и продолжительности изотермической выдержки при 1200 °С на показатели усадки или роста, пористости и предела прочности при изгибе образцов 1, 3 и 6 трех партий, представленных на рис. 8–10.

На рис. 8 показана зависимость относительной линейной усадки Y_L или роста P на стадии нагрева (область I) и изотермической выдержки при 1200 °С с ее продолжительностью до 240 мин (область II). Область нагрева, продолжительность которого в интервале подъема температур от 900 до 1200 °С составляет 60 мин, разбита на два интервала — от 900 до 1050 °С (A) и 1050–1200 °С (B).

На рис. 8 показано, что уже на стадии нагрева (область I) образцы 3 на основе ВКВС с максимальной дисперсностью имеют максимальную усадку (0,6 %). При продолжительности изотермической выдержки 30, 60 и 120 мин отмечается прямолинейный рост образцов, который при $\tau = 120$ мин полностью компенсирует их предшествующую усадку. При увеличении выдержки до 240 мин (4 ч) отмечается значительный (0,2 %) линейный рост образцов. Для образцов 1 и 6 на рис. 8 отмечаются близкие значения Y_L в начале и после 30-мин изотермической выдержки. Дальнейшее увеличение τ до 2 и 4 ч сопровождается значительным ростом образцов, связанным с образованием вторичного муллита. При $\tau = 240$ мин рост P образцов 1 и 6 в 3 и 4 раза меньше, чем образца 3. В соответствии

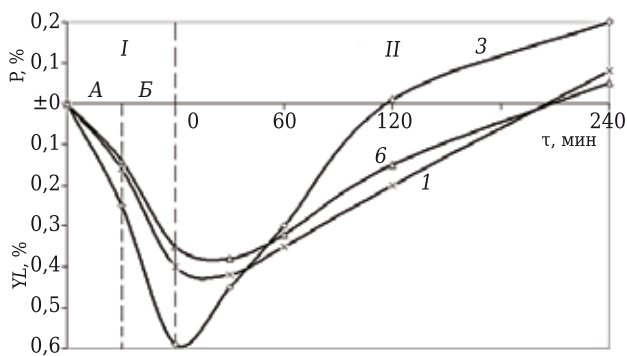


Рис. 8. Влияние продолжительности τ неізотермического спекания (область I) и изотермической выдержки при 1200 °С (область II) на линейную усадку Y_L и рост P образцов 1, 3 и 6 (указаны на кривых) на основе ВКВС; A — область нагрева 900–1050 °С (30 мин); B — область нагрева 1050–1200 °С

с усадкой или ростом образцов (см. рис. 8) изменяется их открытая пористость, что показано на рис. 9.

При продолжительности изотермической выдержки 0, 30 и 60 мин показатели $P_{отк}$ близки или изменяются незначительно. Основная доля уплотнения в соответствии с усадкой (см. рис. 8) отмечается на неизотермической стадии нагрева. При продолжительности изотермической выдержки 2 ч (120 мин) вследствие муллитобразования пористость заметно возрастает, при увеличении выдержки до 4 ч отмечается весьма существенный рост пористости для образцов 1 и 3 и менее значительный — для образца 6. Если для образцов 1 и 3 $P_{отк}$ при максимальной (4 ч) продолжительности изотермического спекания значительно (на 1,5–2,0 %) выше исходных, то для образца 6 они сопоставимы. Обусловлено это тем, что содержание ВДКС, определяющего объем образовавшегося муллита, в образце 6 в 2 раза ниже, чем в образцах 1 и 3.

Следует отметить, что после максимальной изотермической выдержки показатели кажущейся плотности $\rho_{каж}$ образцов 1 и 3 существенно (на 0,10–0,12 г/см³) ниже по сравнению с исходными. Это происходит из-за меньшей, чем у исходного состава (3,45 г/см³), плотности образовавшегося при этом муллита (около 3,15 г/см³). Процесс сопровождается ростом пористости (см. рис. 9). Значительно меньшая разница в показателях $\rho_{каж}$ (около 0,05 г/см³) отмечена у образца 6.

На рис. 10 показаны изменения $\sigma_{изг}$ на различных участках неизотермического нагрева (область I) и изотермической выдержки при 1200 °С (область II). При достижении 1050 °С (участок А) значения $\sigma_{изг}$ образцов находятся в интервале 65–95 МПа, перед началом изотермической выдержки (участок Б) показатели прочности увеличиваются до 105–125 МПа. Если для образцов 1 и 3 максимальные значения $\sigma_{изг}$ соответствуют продолжительности изотермического спекания 30 и 60 мин, то для образца 6 при τ от 0 до 120 мин они практически постоянны (около 130 МПа). В отличие от образца 6 $\sigma_{изг}$ образцов 1 и 3 при $\tau = 120$ мин заметно понижается. Происходит это потому, что содержание образовавшегося в них муллита, вызывающего рост пористости и определенную деструкцию материала, примерно в 2 раза больше, чем в образце 6.

Из рассмотренных и проанализированных данных (рис. 5–10) следует, что заметное спекание образцов всех составов отмечается на стадии нагрева образцов 900–1050 °С. При этом даже при низких значениях усадки (0,15–0,25 %) достигаются высокие значения $\sigma_{изг}$ (65–95 МПа). Значения $\sigma_{изг}$ образцов на основе ВКВС боксита (без добавок ВДКС) после обжига при 1000 °С (1 ч) не превышают 60 МПа [4, с. 233]. С учетом данных по химическому составу исходного бок-

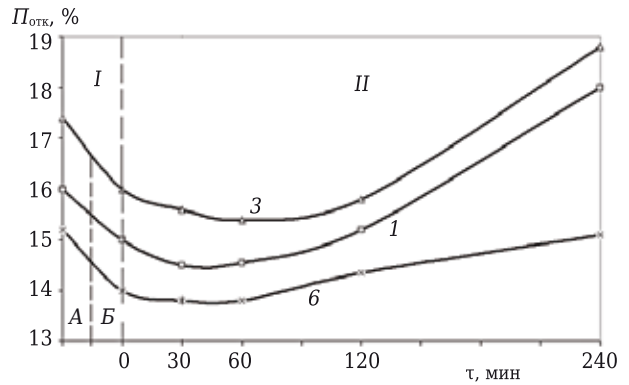


Рис. 9. Влияние продолжительности τ неизотермического спекания (область I) и изотермической выдержки при 1200 °С (область II) на открытую пористость $P_{отк}$ образцов 1, 3 и 6 (указаны на кривых) на основе ВКВС; А — область нагрева 900–1050 °С (30 мин); Б — область нагрева 1050–1200 °С

сита [1], в котором находится значительное количество примесей, вполне обоснованно можно считать, что начальная стадия спекания рассматриваемых высокоглиноземистых материалов осуществляется по жидкофазному механизму [15, 16].

Сопоставляя рассмотренные данные с данными, полученными при спекании и кристобалитизации материалов на основе плавленного кварца [5, 7, 14], следует отметить следующее. Начальная стадия спекания образцов на основе ВКВС композиционного состава (см. рис. 5, 6) отмечается при температурах, которые на 70–100 °С ниже температур для кварцевой керамики [5, 7, 14]. Такая существенная разница обусловлена многократно большим содержанием щелочных оксидов в боксите, чем в плавленном кварце. В результате образуется легкоплавкая стеклофаза с пониженной вязкостью по сравнению с этим показателем относительно чистого плавленного кварца [14].

На начальной стадии спекания при близких значениях усадки при обжиге (например,

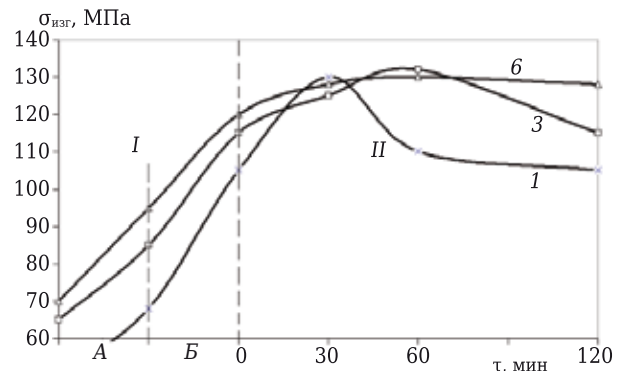


Рис. 10. Влияние продолжительности неизотермического спекания (область I) и изотермической выдержки при 1200 °С (область II) на показатели предела прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ образцов 1, 3 и 6 (указаны на кривых) на основе ВКВС; А — область нагрева 900–1050 °С (30 мин); Б — область нагрева 1050–1200 °С

0,3–0,5 %) $\sigma_{изг}$ полученной керамики высокоглиноземистого состава (100–130 МПа) значительно превосходит аналогичные показатели $\sigma_{изг}$ кварцевой керамики (20–30 МПа), что обусловлено различием их структур.

По сравнению с кварцевой керамикой для изученных в настоящей работе материалов характерно достижение высоких показателей $\sigma_{изг}$ при весьма низкой относительной степени их спекания [5, 17], определяемой долей спеченных пор $\Delta P_{отк}$ [5]. При значениях продолжительности изотермической выдержки 30–60 мин $P_{отк}$ по сравнению с исходными показателями понижается только в пределах 1,4–1,9 %. Это соответствует весьма низким значениям доли спеченных пор $\Delta P_{отк}$, равным 0,095, 0,09 и 0,11 образцов 1, 3 и 6 соответственно (см. рис. 9).

Следует отметить, что начальная стадия процесса образования вторичного муллита протекает при низких температурах (1150–1200 °С) и сопровождается определенным ростом $P_{отк}$ и соответствующим уменьшением $\sigma_{изг}$ (см. рис. 9, 10). Между тем для отливок с пониженным содержанием ВДКС (образец 6) повышение $P_{отк}$ незначительно (см. рис. 9), а $\sigma_{изг}$ не уменьшается (см. рис. 10).

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 1. Высокоглиноземистый боксит как базовый сырьевой компонент / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, В. А. Перепелицын // Новые огнеупоры. — 2015. — № 8. — С. 16–23.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий в системе боксит – кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон // Новые огнеупоры. — 2002. — № 5. — С. 19–26.
3. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. В 3 т. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб, 2003. — 668 с.
4. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. В 3 т. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.
5. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 5. Влияние спекания на пористость и прочность материалов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 29–39.
6. **Sepulveda, P.** Characterization and Properties of Refractory Grade Bauxites / P. Sepulveda, A. R. Studart, V. C. Pandolfelli // InterCeram. — 1999. — Vol. 48, № 6. — P. 398–406.
7. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 4. Изучение кинетики изотермического и неизотермического спекания / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 4. — С. 20–28.
8. **Суздальцев, Е. И.** Анализ методов определения фракционного состава суспензий / Е. И. Суздальцев, А. А. Анашкина // Новые огнеупоры. — 2009. — № 4. — С. 124–131.
9. **Онищук, В. И.** Особенности высококонцентрированных вяжущих суспензий на основе керамических

Таким образом, исследованы начальные стадии процессов спекания и муллитизации образцов, полученных на основе ВКВС композиционного состава из высокоглиноземистого боксита и высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС). Изученные ВКВС характеризовались различными содержанием компонентов и дисперсностью частиц твердой фазы. Начальная стадия спекания материалов всех составов наблюдается в интервале 900–950 °С, вторичного муллитообразования — в интервале 1100–1150 °С. В области температур 1150–1200 °С одновременно происходят процессы спекания и муллитизации. При этом в зависимости от состава и дисперсности ВКВС максимальные усадки при обжиге находятся в интервале 0,35–0,60 %. Дальнейшее повышение температуры выше 1200 °С сопровождается ростом и некоторым повышением прочности материалов. При незначительной доле спеченных пор (0,09–0,11) материалы характеризуются высокими показателями предела прочности при изгибе (100–130 МПа) при открытой пористости 14–16 %.

(Продолжение следует)

материалов и силикатных стекол / В. И. Онищук, М. В. Месяц, Е. И. Евтушенко [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2014. — № 10. — С. 21–26.

10. **Гришпун, Е. М.** Двадцатилетняя эпоха сотрудничества / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2007. — № 1. — С. 15–25.

11. **Пивинский, Ю. Е.** Изучение процессов прессования высокоглиноземистых керамобетонов. Часть 4. Влияние температуры обжига на свойства матричной системы и керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, Петр В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2006. — № 10. — С. 29–37.

Pivinskii, Yu. E. Study of compaction of high-alumina ceramoconcretes. 4. The effect of firing temperature on the properties of a matrix system and on ceramoconcrete / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, Petr V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 5. — P. 302–309.

12. **Пивинский, Ю. Е.** Изучение процессов прессования высокоглиноземистых керамобетонов. 3. Влияние технологических добавок на уплотнение и свойства матричных систем боксит – кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, Петр В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2006. — № 4. — С. 126–133.

Pivinskii, Yu. E. Pressure — molded high alumina ceramic castables. 3. Effect of processing additives on pressure — induced compaction and properties of bauxite-quartz glass matrix systems / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, Petr V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 2. — P. 132–138.

13. **Добродон, Д. А.** Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий. 1. ВКВС на основе боксита / Д. А. Добродон, Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 6. — С. 21–26.

Dobrodon, D. A. Fabrication and properties of binders for high-alumina suspensions. 1. HCBS based on

bauxite / D. A. Dobrodon, Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2000. — Vol. 41, № 5. — P. 204–210.

14. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 6. Влияние температуры обжига на спекание и кристобалитизацию материалов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 6. — С. 47–55.

15. **Бакунов, В. С.** Оксидная керамика: спекание и ползучесть / В. С. Бакунов, А. В. Беляков, Е. С. Лукин. — М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. — 584 с.

16. **Андреанов, Н. Т.** Химическая технология керамики. / Н. Т. Андреанов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.] ; под ред. И. Я. Гузмана ; 2-е изд. — М. : РИФ «Стройматериалы», 2012. — 496 с.

17. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. Т. I. Теоретические основы и технологические процессы / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 672 с.■

Получено 19.06.15

© Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, 2015 г.

К. т. н. **С. П. Богданов** (✉)

ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

УДК 66-996.4:661.882

СИНТЕЗ КАРБИДА ТИТАНА В ПРИСУТСТВИИ ЙОДА

Представлены результаты синтеза карбида титана путем взаимодействия металлического титана с сажей, графитом, алмазом и бутаном в присутствии паров йода. Показано, что йод значительно снижает энергию активации реакции карбидообразования. Установлено, что TiC стехиометрического состава может быть получен при температуре 400 °С. Синтезированы порошки карбида титана с размером блоков от 19 до 30 нм.

Ключевые слова: карбид титана, порошки, йодный транспорт.

ВВЕДЕНИЕ

Карбид титана широко используется в керамических и металлокерамических высокотемпературных материалах. Являющийся перспективным материалом для высокотемпературной электроники карбид титана нашел применение в качестве проводящей фазы в керметных резистивных пленках для интегральных схем. Разнообразные требования к свойствам со стороны потребителей, а также широкая область гомогенности TiC и сравнительно дорогостоящее сырье привели к появлению большого числа методов производства различных материалов из карбида титана [1].

Основные методы получения порошков карбида титана можно разделить на три группы:

- восстановление TiO₂,
- синтез из порошка металлического титана,
- синтез из галогенидов титана.

Более 80 % карбида титана в промышленности получают из диоксида титана. В основном это связано со сравнительно низкой стоимостью и доступностью TiO₂. Получение карбида титана

на из диоксида титана протекает в несколько стадий: TiO₂→Ti₃O₅→Ti₂O₃→TiO→Ti→TiC. В вакууме реакция начинается при 800 °С и быстро протекает при 1200–1400 °С. Для получения товарного продукта проводят выдержку при 1900 °С в течение 0,5 ч. Однако производство TiC в вакууме — малопродуктивный процесс.

В атмосфере аргона добиться степени превращения титана в карбид, близкой к единице, можно при 1900 °С. Снизить температуру полного удаления кислорода можно, уменьшая давление образующегося в реакторе СО, например в потоке инертного газа [1].

Для получения TiC с высоким содержанием связанного углерода при карбидизации TiO₂ рекомендуется использовать сажу марок ПМ-15 и ТГ-10, которые проявляют одинаковую активность на всех стадиях получения TiC из TiO₂. Отмечается, что другие углеродные материалы (сажа марок ПМ-50 и ПМ-100, ацетиленовая, графит) активны только на ранних стадиях процесса и содержание связанного углерода в TiC в этом случае ниже [2]. Несмотря на высокую степень превращения TiO₂ в TiC, значительное содержание связанного углерода и низкое свободное, полученные порошки TiC содержат 2–5 % кислорода [1], что является недостатком метода.



С. П. Богданов
E-mail: BogdanovSP@mail.ru

Производство карбида титана из смеси порошка металлического титана с сажей в зависимости от технологических условий может осуществляться несколькими способами: прямым синтезом без плавления титана, псевдоплавлением, самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС).

Прямой синтез обычно осуществляется в лабораторных условиях с целью получения карбида титана с заданным содержанием связанного углерода при минимальном содержании свободного углерода и кислорода. Карбидизацию проводят в вакууме при остаточном давлении 10^{-2} – 10^{-3} Па, а для получения карбида титана стехиометрического состава требуется шихта с содержанием титана сверх стехиометрического соотношения Ti и C в карбиде титана для компенсации его потерь вследствие испарения. Высококачественный карбид титана может быть получен уже при 1600 °С [1].

Псевдоплавленный карбид титана получают при взаимодействии расплавленных частиц титана с сажей. Процесс проводят в две стадии: медленный подъем температуры до 900 °С и затем выдержка в зоне с температурой 2050 °С в течение 25 мин [1].

Реакцию образования карбида титана методом СВС [3] проводят с использованием брикетированной смеси титана и сажи, разбавленной (15 %) конечным продуктом. Предпочтительно использовать вакуум. Реакция горения протекает в узкой зоне, перемещающейся по брикету за счет теплопередачи. В зависимости от соотношения Ti и C в смеси температура изотермического горения процесса колеблется в пределах 1700–3000 °С [4]. Для зажигания реакции обычно применяют электрический поджиг (температура более 1000 °С), но могут быть использованы и химические воспламенительные смеси (например, смесь $3Al + 3Ti + V_4C$ с температурой воспламенения 660 °С) [5]. Для надежного инициирования реакции смесь реагентов рекомендуется подогреть до 200 °С [5]. По данным динамического рентгенофазового анализа, фаза TiC формируется очень быстро (около 80 мкс) при 1646 К [6]. Качество полученного продукта существенно зависит от размера и формы частиц исходного титана. При размере частиц менее 60 мкм увеличивается газовыделение, а при размере более 120 мкм сложно приготовить однородную смесь титана и сажи. Лучшее всего подходят пористые порошки титана, полученные по гидридно-кальциевому методу. От марки сажи зависят скорость горения и полнота реакции. С увеличением удельной поверхности сажи скорость горения падает [1].

Получить карбид титана можно из галогенидов титана. В качестве галогена титана, как правило, используют $TiCl_4$ или TiI_4 , а углеродсодержащие компоненты могут представлять различные углеводороды, фенолы и т. д. Наиболее

часто применяют CH_4 , C_2H_4 , CCl_4 и C_6H_6 . Чаще всего при производстве порошка карбида титана используют смесь $TiCl_4 + CH_4 + H_2$.

Для образования карбида титана необходимо вести процесс в широкой области температур — от 1200 до 15000 °С. Наиболее распространен плазмохимический вариант технологического оформления этого метода, оптимальной является температура около 2900 °С [1].

Плазмохимическим методом получают ультрадисперсные порошки карбида титана с уникальными свойствами. Плазмохимический синтез обеспечивает высокую производительность процесса, так как в условиях низкотемпературной плазмы реакция образования карбида титана протекает практически мгновенно (10^{-2} – 10^{-6} с). К преимуществам этого метода относятся простота схемы процесса и возможность создания замкнутых циклов.

Плазмохимический синтез технологически сложен (очень высокие температуры синтеза, значительная реакционная способность и токсичность галогенов титана), поэтому его использование не всегда оправдано при производстве карбида титана.

В результате предыдущих исследований [7–11] было обнаружено, что присутствие паров йода способно значительно снизить температуру химического взаимодействия титана с рядом веществ, в том числе углеродсодержащими. Причем количество йода, оказывающего существенное влияние на процесс, очень незначительно, что согласуется с результатом работы [12]. Авторы статьи [12] изучали образование пленки TiC на графите при 1000 °С, используя смесь титана с йодом. Скачкообразное увеличение толщины образующейся карбидной пленки происходило при 0,005 мас. %-ном содержании йода в смеси с Ti.

Цель настоящей работы — изучить образование карбида титана при взаимодействии порошка металлического титана с различными углеродистыми материалами в присутствии паров йода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ в работе использовали порошок титана с размером зерен 5–35 мкм, металлический йод и несколько углеродных материалов. Источниками углерода служили:

- технический углерод марки ПМ-75 (печная сажа), высокодисперсный материал с удельной поверхностью 75 м²/г, рентгеноаморфный;
- электродный графит марки ЭГ-0, обладающий высокоупорядоченной кристаллической структурой. Порошок в виде поликристаллических зерен размером до 200 мкм получен помолом и рассевом графитовых электродов;
- чешуйчатый графит (ЧГ), материал в виде

пластинчатых монокристалльных зерен со средним размером 0,5 мкм (размер частиц в образце от 20 мкм до 2 мкм). Имеет совершенное кристаллическое строение и низкую реакционную способность;

- детонационный наноалмаз (ДНА), синтезированный методом взрыва смеси тротила с гексогеном при недостатке кислорода. Представляет собой поликристаллические зерна размером 0,8–1,0 мкм, состоящие из кристаллитов размером 6 нм;

- микропорошок синтетического алмаза марки АСМ 3/1, синтезированный при сверхвысоком давлении кристаллизацией из раствора углерода в металлическом расплаве. Преимущественно состоит из монокристалльных зерен и сростков, основная фракция от 1 до 3 мкм, кристаллическая структура совершенная;

- газообразный бутан C_4H_{10} технической чистоты.

Выбор углеродных материалов был обусловлен желанием максимально расширить диапазон их реакционной способности за счет различия удельной поверхности, совершенства кристаллической структуры и термодинамической устойчивости углеродной фазы.

Предварительные расчеты с помощью программы «Thermain» показали, что при любой температуре в диапазоне 20–1000 °С устойчивой фазой в системе Ti–C является карбид титана TiC. Другие возможные карбиды (например, присутствующие в картотеке ICDD PDF: TiC_8 , $Ti_2C_{0,06}$, $TiC_{0,59}$) не рассматривались, так как сведения об их термодинамических параметрах отсутствуют. Таким образом, из термодинамических расчетов следует, что описанные в литературе высокотемпературные (выше 1600 °С) параметры получения карбида титана являются следствием не термодинамических, а кинетических ограничений использованных методов.

Расчет равновесия в тройной системе Ti–I–C по программе «Thermain» в диапазоне температур от 100 до 1000 °С при атмосферном и избыточном до 0,1 МПа давлении представлен на рис. 1. В области избытка титана термодинамическое преимущество имеет йодид титана TiI. Изменение температуры и давления влияет на фазовое состояние TiI_4 и равновесные давления паров присутствующих фаз, но не изменяет общий вид диаграммы.

Синтез карбида титана проводили в кварцевом реакторе, заполненном аргоном. Готовили смесь титана с порошком углеродистого материала в мольной пропорции 1:1. Реакционную смесь и навеску йода не более 1 мас. % помещали в реактор, реактор вакуумировали и затем заполняли аргоном. Давление атмосферы в холодном реакторе 0,12–0,14 МПа. Затем реактор помещали в печь, предварительно разогретую

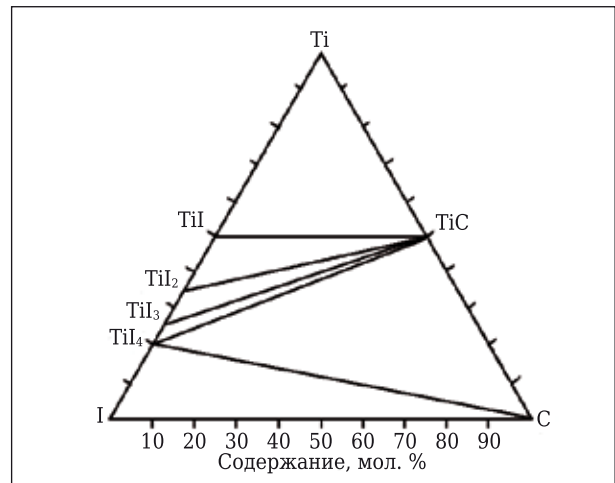


Рис. 1. Тройная диаграмма системы Ti–I–C (температура $T = 100 \div 1000$ °С, давление $P = 0,1 \div 0,2$ МПа)

до заданной температуры. Измерения температуры непосредственно в реакторе показали, что после установки загруженного реактора в печь температура в нем поднимается до температуры печи за 2–3 мин. Реактор выдерживали в печи заданное время, поддерживая в нем давление 0,15–0,18 МПа, после чего вынимали реактор из печи, после его охлаждения извлекали продукты реакции.

От представленной выше схемы отличались опыты по синтезу с использованием бутана. В этом случае в реактор загружали порошок титана и навеску йода. После вакуумирования реактор заполняли бутаном, давление поддерживали так же, как в предыдущих опытах.

Синтезированные образцы анализировали методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, для расшифровки полученных рентгенограмм использовали картотеку ICDD PDF.

Предварительные эксперименты без добавления йода показали, что при выдержке смеси порошков различных форм углерода с металлическим титаном в течение 2 ч при температуре до 800 °С взаимодействия углерода любой формы с титаном не наблюдается. При 900 °С наблюдалось появление на рентгенограмме карбида титана, количество которого заметно росло при 950 °С (рис. 2). Но ни в одном опыте (температуру поднимали до 1000 °С) полного превращения $Ti \rightarrow TiC$ не произошло.

Совершенно другой характер взаимодействия наблюдается при добавлении в реактор небольшого количества йода. Взаимодействие титана с сажей ПМ-75 достаточно надежно и воспроизводимо фиксируется уже при 300 °С.

Если температура в печи 400 °С и выше, то практически весь металл превращается в карбид (рис. 3). Обнаружено, что в этих условиях взаимодействие происходит в режиме СВС.

Через 5–15 с после прогрева реактора до 400 °С часть загруженной смеси саморазогревалась до свечения (не ниже 800–900 °С). Затем зона синтеза в течение 2–5 с перемещалась через весь объем реактора. После прохож-

дения зоны синтеза температура падала (свечение прекращалось). Рентгеновские спектры продуктов реакции подтверждают образование значительного количества TiC уже через 10 с от начала процесса (рис. 4). Длительная выдержка реактора в печи приводит к нестабильному результату — обнаружено, что выход карбида титана прямо не зависит от продолжительности выдержки. Вероятно, степень превращения в большей степени, чем временем выдержки, определяется условиями непосредственного контакта частиц исходных порошков: площадью соприкосновения, плотностью загрузки, условиями теплопередачи.

Использование различных источников углерода показало, что минимальная температура начала образования карбида зависит от природы и структуры углеродистого материала (см. таблицу). Примеры рентгенограмм продуктов синтеза при 700 °С показаны на рис. 5.

Видно, что материалы с низкой удельной поверхностью и совершенной кристаллической решеткой — чешуйчатый графит, зерно алмаза АСМ 3/1 — обладают самой низкой реакционной способностью. Как и следовало ожидать, для материалов в одинаковой аллотропной модификации активность тем выше, чем более дефектна кристаллическая решетка и меньше размер зерен.

Для получения карбида титана при использовании в качестве источника углерода бутана необходимо в реакторе поддерживать температуру, достаточную для его пиролиза. Установлено, что даже при 950 °С в течение 2 ч только половина исходного титана превращается в карбид. С учетом высокой активности выделяющегося при пиролизе углерода и результатов предыдущих опы-

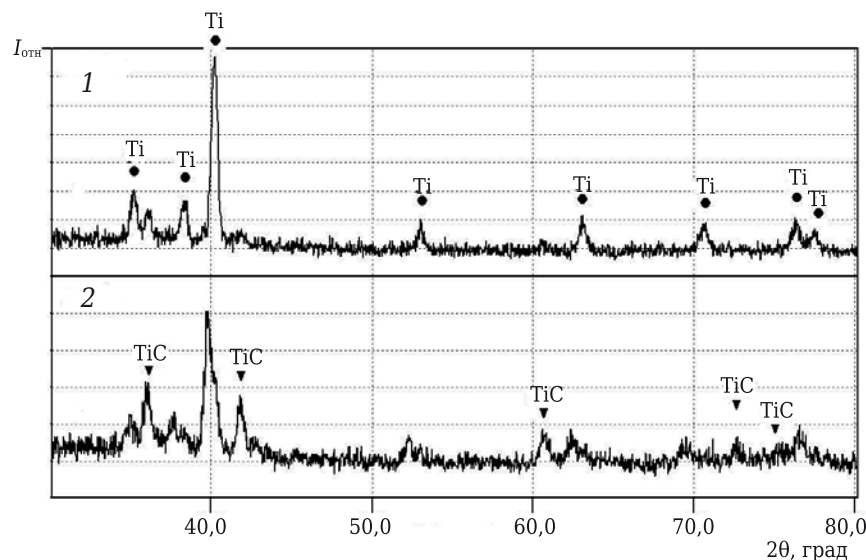


Рис. 2. Спектры продуктов взаимодействия Ti с сажей ПМ-75 в течение 2 ч в опытах без добавления йода: 1 — T = 900 °С; 2 — T = 950 °С

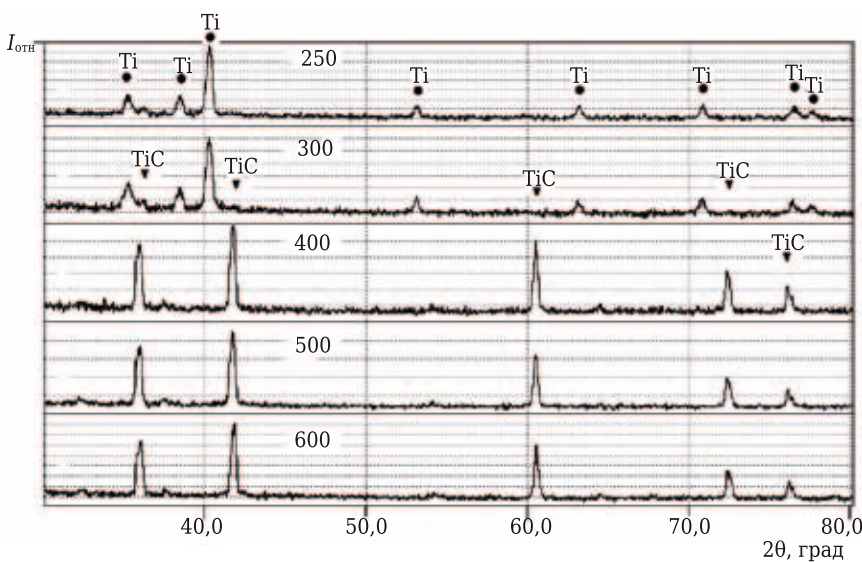


Рис. 3. Спектры продуктов взаимодействия Ti с сажей ПМ-75 в течение 1 ч при различных температурах, указанных на кривых, °С

Результат использования различных источников углерода при синтезе TiC в зависимости от температуры (время выдержки 2 ч)

Углеродный материал	Взаимодействие TiC с C при температуре в печи*, °С								
	250	300	400	500	600	700	800	900	950
ПМ-75	-	±	+	+	+	+	+	+	+
ЭГ-0					-	±	±	±	
ЧГ						-	±		
ДНА				+	+	+	+	+	
АСМ 3/1				-	-	±	±		

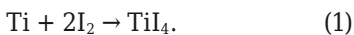
*«-» — взаимодействия нет, «+» — образуется TiC, «±» — реакция идет, но полного превращения не достигнуто.

тов использования твердых источников углерода можно утверждать, что в этом случае скорость процесса в целом лимитируется разложением бутана или реакция переходит в диффузионный режим из-за быстрого образования плотного слоя карбида на поверхности частиц титана.

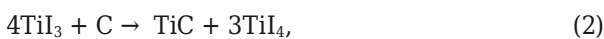
Было обнаружено образование блестящего плотного осадка на стенках реактора. Осадок легко отслаивался в виде чешуек. Рентгенофазовый анализ осадка (рис. 6) показал, что в нем, кроме аморфизированного пиролизованного углерода и TiC, имеется карбид титана состава TiC₈.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам работы можно представить следующий механизм взаимодействия титана с углеродом в присутствии паров йода. Уже при комнатной температуре металлический титан начинает реагировать с парами йода [9], но активно реакция протекает при температуре около 200 °С:



До 377 °С йодид TiI₄ представляет собой жидкость [9]. Реакция между TiI₄ и углеродом, как показывают термодинамические расчеты, невозможна. Выше этой температуры происходит испарение йодида титана [13]. Пары йодида титана, реагируя с избытком титана, диспропорционируют с образованием TiI₃, а затем TiI₂. В свою очередь, термодинамика разрешает этим йодидам вступать во взаимодействие с углеродом по схемам:



Взаимодействие приводит к образованию TiC с выделением большого количества энергии, и реакция переходит в режим СВС. Зажигание реакции начинается при температуре

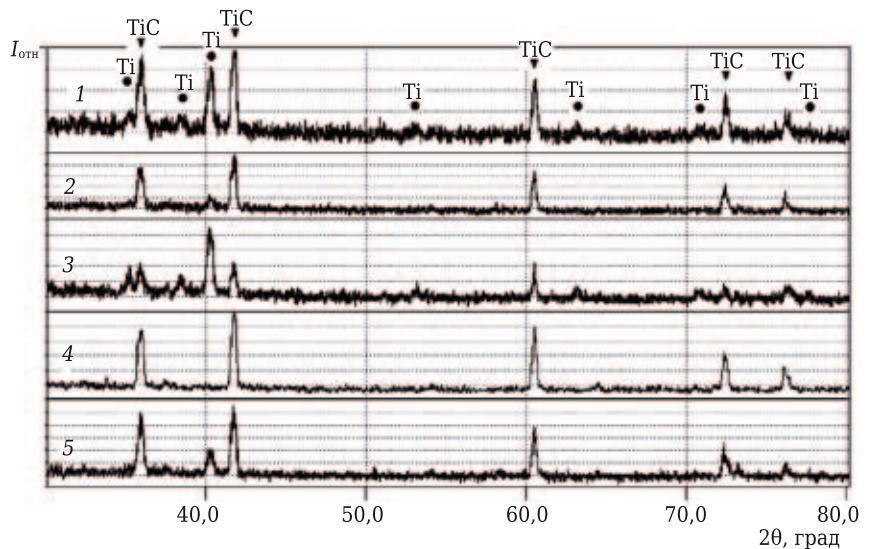


Рис. 4. Спектры продуктов взаимодействия Ti с сажей ПИМ-75 при 400 °С и различном времени выдержки в печи: 1 — 10 мин; 2 — 30 мин; 3 — 1 ч; 4 — 1 ч; 5 — 2 ч

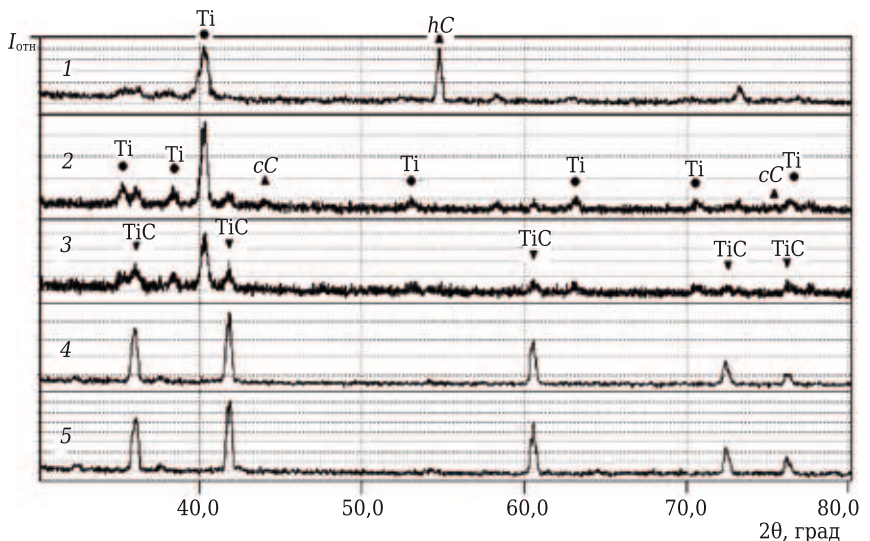


Рис. 5. Спектры продуктов взаимодействия Ti с различными углеродными материалами при 700 °С и времени выдержки 2 ч: 1 — ЧГ; 2 — АСМ 3/1; 3 — ЭГ-0; 4 — ДНА; 5 — ПИМ-75

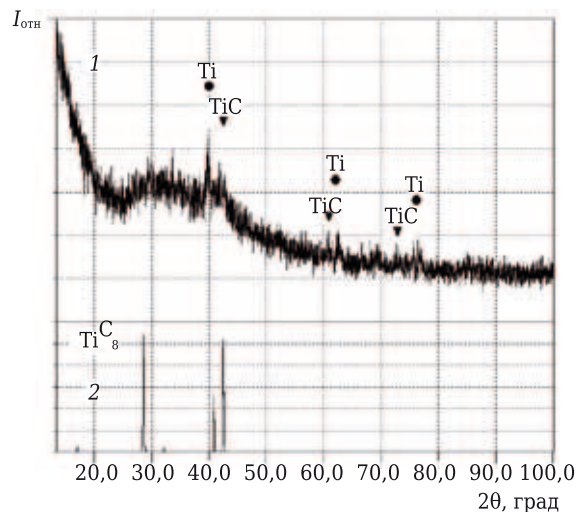


Рис. 6. Сравнение спектра осадка на стенках реактора с эталонным спектром TiC₈: 1 — спектр осадка; 2 — эталон TiC₈ (карточка 51-622)

значительно меньшей, чем для иницирования без добавления йода в реакционную смесь.

Этот момент отличается от азотирования титана в присутствии йода [14]. Азотирование (взаимодействие с газом) начинается при меньшей температуре (250 °С), когда TiI₃ в системе еще мало, а его образование происходит постепенно, поэтому тепла, выделяющегося в результате азотирования, недостаточно для поддержания СВС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что присутствие йода в процессе взаимодействия титана с углеродом изменяет

Библиографический список

1. **Купарисов, С. С.** Карбид титана (получение, свойства, применение) / С. С. Купарисов, Ю. В. Левинский, А. П. Петров. — М.: Металлургия, 1987. — 216 с.
2. **Денисова, Н. А.** Влияние различного вида углерода на процесс образования карбида титана / Н. А. Денисова, В. А. Ершов, Д. А. Кокурин // ЖПХ. — 1979. — Т. 52, № 3. — С. 659–661.
3. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса / отв. ред. А. Г. Мержанов. — Черноголовка: Территория, 2003. — 368 с.
4. **Некрасов, Е. А.** Адиабатический разогрев в системе титан – углерод / Е. А. Некрасов, В. К. Смоляков, Ю. М. Максимов // Физика горения и взрыва. — 1981. — № 3. — С. 77–83.
5. **Kobashi, Makoto.** Combustion Synthesis of Porous TiC/Ti Composite by a Self-Propagating Mode / Makoto Kobashi, Daishi Ichioka, Naoyuki Kanetake // Materials. — 2010. — № 3. — Р. 3939–3947.
6. **Gochevin, B.** Formation mechanisms of combustion-synthesized Ti₃SiC₂ using TR-XRD analysis and IR-thermography / B. Gochevin, S. Dubois, V. Gauthier [et al.] // VII International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis, Italy, 21–24 June, 2005, Abstracts Book. — Р. 26–28.
7. **Богданов, С. П.** Получение покрытий на порошках методом йодного транспорта / С. П. Богданов // Физика и химия стекла. — 2011. — Т. 37, № 2. — С. 229–237.
8. **Богданов, С. П.** Йодотранспортный метод получения покрытий на порошках / С. П. Богданов // Известия СПбГТИ(ТУ). — 2012. — Vol. 42, № 16. — С. 24–28.
9. **Богданов, С. П.** Интенсификация твердофазных реакций методом йодотранспорта / С. П. Богданов // Физика и химия стекла. — 2013. — Т. 39, № 4. — С. 638–642.
10. **Богданов, С. П.** Синтез твердых растворов в двойных металлических системах методом йодотранспорта / С. П. Богданов // Физика и химия стекла. — 2013. — Т. 39, № 4. — С. 643–648.
11. **Bogdanov, S. P.** Iodide transport — method of synthesis of inorganic materials / S. P. Bogdanov // Smart Nanocomposites. — 2014. — Vol. 5, № 1. — Р. 1–8.

механизм карбидизации. Йод снижает параметры начала взаимодействия, образуя промежуточные соединения, которые фактически выполняют роль катализатора. Метод позволяет получать TiC при значительно меньшей температуре и с большей скоростью, чем в известных технологиях, и может быть реализован в режиме СВС. Возможность синтеза карбида титана при температуре в печи 400 °С позволяет значительно упростить аппаратное оформление производства. В качестве исходного углеродного материала наиболее подходящим является сажа, обладающая большой удельной поверхностью.

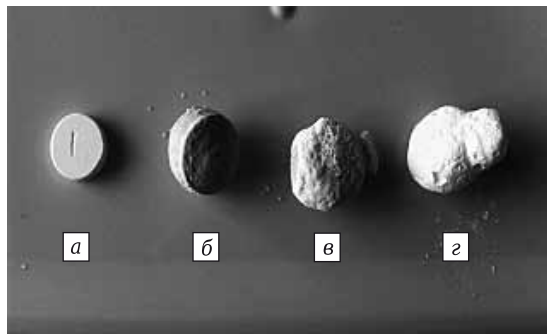
12. **Xiaowei Yin, I.** Formation of titanium carbide on graphite via powder immersion reaction assisted coating / Yin, I. Xiaowei [etc.] // Materials Science and Engineering, A. — 2005. — № 396. — Р. 107–114.
13. **Ролстен, Р. Ф.** Йодидные металлы и йодиды металлов / Р. Ф. Ролстен. — М.: Металлургия, 1968. — 524 с.
14. **Богданов, С. П.** Синтез нитрида титана из элементов в присутствии йода / С. П. Богданов // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 48–51. ■

Получено 26.03.15
© С. П. Богданов, 2015 г.

ПОПРАВКИ:

В № 9 за 2015 г.:

1. На с. 19 в левой колонке последнее предложение предпоследнего абзаца следует читать так: «Последний в этом случае оказывается довольно узким (175–150 °С) против 150–220 °С при первичном нагреве».
2. На с. 51 сверху слева рис. 6, а–г должен иметь такой вид:



Образцы: 1 — ГАП (а), 2 — ТКФ (б), 3 — ПФК (в), 4 — ПолиФК (г) после обжига при 900 °С в течение 2 ч...

Д. т. н. **В. В. Кузин** (✉), **М. Р. Портной**, к. т. н. **С. Ю. Фёдоров**
 ФГБОУ ВПО «Московский государственный технологический университет «Станкин», Москва, Россия

УДК 539.4.016.3:666.3

НЕОДНОРОДНОСТЬ НАПРЯЖЕНИЙ В ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДНО-КАРБИДНОЙ КЕРАМИКИ С РАЗВИТЫМ РЕЛЬЕФОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕПЛОВОГО ПОТОКА

Изучено влияние теплового потока на неоднородность напряжений в поверхности оксидно-карбидной керамики с развитым рельефом. Установлено, что наибольшая неоднородность напряжений характерна для межзеренной фазы в этой керамике.

Ключевые слова: керамика, элемент структуры, тепловой поток, температура, неоднородность напряжений.

ВВЕДЕНИЕ

Важным этапом в создании надежных тепловых энергоустановок является определение напряженно-деформированного состояния их наиболее нагруженных компонентов. Значительно усложняет решение этой задачи неоднородная деформация таких компонентов под действием температур эксплуатации [1]. Среди многих факторов, порождающих этот эффект, следует выделить неоднородность структуры материалов, из которых изготовлены детали, и микрорельеф их поверхности [2]. Разные формы, размеры и свойства основных элементов структуры неоднородных материалов, а также их разновысотное расположение, влияющее на рельеф поверхности деталей, являются главными причинами формирования неоднородности напряжений в поверхностном слое деталей. Неоднородность напряжений в поверхностном слое материала ускоряет процесс появления дефектов, приводящих к непрогнозируемым отказам энергоустановок. Поэтому выявление основных закономерностей формирования неоднородности напряжений в перспективных материалах, и прежде всего в керамических, под действием внешней тепловой нагрузки является актуальной научной задачей.

Изучение разных аспектов этой задачи выполнено в работах [3–6]. Цель настоящего исследования — изучение влияния теплового потока на неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике, имеющей развитый рельеф поверхности.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

При выполнении численных экспериментов использовали методику, описанную в работе [6]. Развитый рельеф поверхности керамики представили в виде «открытой» заделки сферического зерна TiC через межзеренную фазу MgO в матрицу Al_2O_3 (рис. 1). К поверхности керамики прикладывали тепловой поток $Q = (1,2, 1,5, 1,6) \cdot 10^9$ Вт/м²;

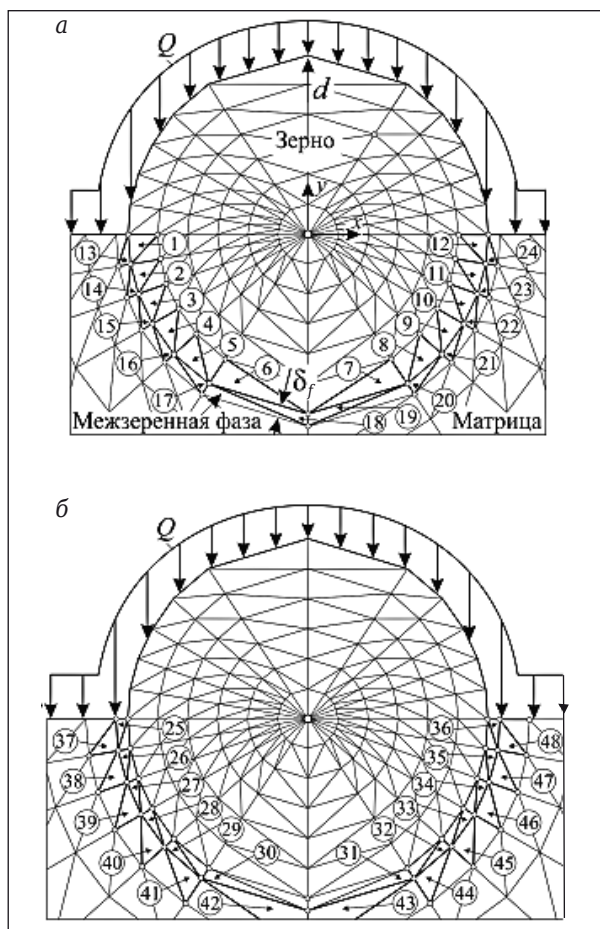


Рис. 1. Расчетная схема

✉
 В. В. Кузин
 E-mail: kuzena@post.ru

отвод тепла с поверхности осуществляли только во внутренние объемы керамики. Неоднородность напряжений оценивали: 1) максимальными, минимальными, средними значениями напряжений σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и интенсивности напряжений σ_i ; 2) по диапазону изменения σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i ; 3) по числу изменений их знака σ_{11} , σ_{22} и σ_{12} в поверхности структурных элементов керамики. Для определения этих характеристик использовали метод контрольных точек (КТ) [7]. Расчеты выполняли в автоматизированной системе RKS-ST v.1.0 [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Под действием теплового потока поверхностный слой керамики нагревается, и в нем образуется температурное поле. Наибольшие температуры формируются в поверхностном слое зерна, в поверхностных слоях других структурных элементов керамики температура снижается по мере увеличения расстояния от поверхности, к которой приложен тепловой поток. Наибольшие температуры (722, 1005 и 1111 °С) формируются в КТ12 поверхности зерна, наименьшие (513, 728 и 810 °С) — в КТ42 поверхности матрицы под действием тепловых потоков $Q = (1,2, 1,5, 1,6) \cdot 10^9$ Вт/м² соответственно. Под влиянием сформированного температурного поля поверхностный слой керамики деформируется по схеме выдавливания зерна из каркаса.

Характер изменения напряжений σ_{11} , σ_{12} и σ_{22} в КТ поверхности элементов структуры керамики системы TiC–MgO–Al₂O₃ под действием симметричного теплового потока $Q = 1,5 \cdot 10^9$ Вт/м² показан на рис. 2.

Установлено, что в поверхности зерна (см. рис. 2, а) формируются напряжения σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} ,

которые изменяются в диапазонах 371,7 МПа — от -1027 до -655,3 МПа при их среднем значении $\sigma_{cp} = -920,6$ МПа, 180 МПа — от -92,3 до 87,7 МПа при $\sigma_{cp} = -12,8$ МПа и 281 МПа — от -140,5 до 140,5 МПа при $\sigma_{cp} = 0$ МПа соответственно. Напряжения σ_{11} на всей протяженности зависимости имеют сжимающий характер и не изменяют знака. Напряжения σ_{22} 2 раза изменяют знак на участках КТ4–КТ5 и КТ8–КТ9. Напряжения σ_{12} 3 раза меняют знак — между КТ1–КТ2, КТ6–КТ7 и КТ11–КТ12.

В поверхности межзеренной фазы, примыкающей к зерну (см. рис. 2, б), формируются напряжения σ_{11} , σ_{22} и σ_{12} , которые изменяются в диапазонах 329 МПа — от -1273 до -944 МПа при $\sigma_{cp} = -1113,1$ МПа, 559,2 МПа — от -636,4 до -77,21 МПа при $\sigma_{cp} = -379,4$ МПа и 561 МПа — от -280,5 до 280,5 МПа при $\sigma_{cp} = 0$ МПа соответственно. Напряжения σ_{11} и σ_{22} на всей протяженности зависимости имеют сжимающий характер и не изменяют знака. Напряжения σ_{12} 3 раза меняют знак — между КТ13–КТ14, КТ18–КТ19 и КТ23–КТ24.

В поверхности межзеренной фазы, примыкающей к матрице (см. рис. 2, в), формируются напряжения σ_{11} , σ_{22} и σ_{12} , которые изменяются в диапазонах 326 МПа — от -1335 до -1009 МПа при $\sigma_{cp} = -1162,1$ МПа, 620,7 МПа — от -581,1 до 39,63 МПа при $\sigma_{cp} = -342$ МПа и 572,8 МПа — от -286,4 до 286,4 МПа при $\sigma_{cp} = 0$ МПа соответственно. Напряжения σ_{11} на всей протяженности зависимости имеют сжимающий характер и не изменяют знака. Напряжения σ_{22} 2 раза меняют знак напряжений — на участках КТ29–КТ30 и КТ31–КТ32. Напряжения σ_{12} 3 раза меняют знак — между КТ25–КТ26, КТ30–КТ31 и КТ35–КТ36.

В поверхности матрицы, примыкающей к межзеренной фазе (см. рис. 2, г), формируются

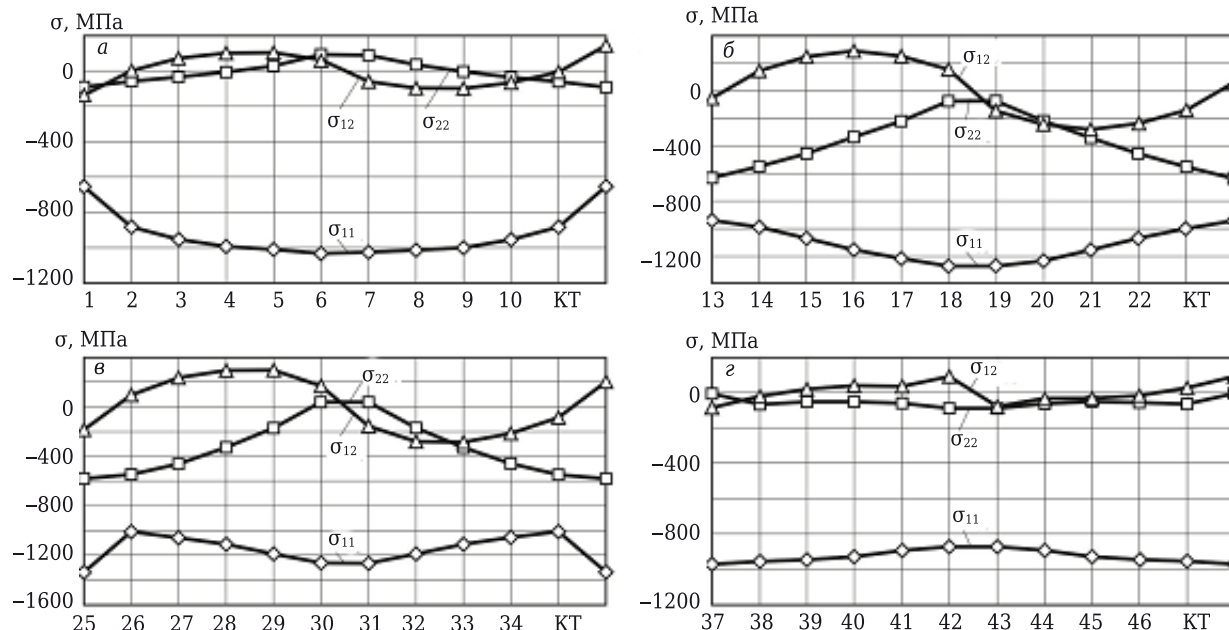


Рис. 2. Напряжения в КТ поверхностях зерна (а), межзеренной фазы, примыкающей к зерну (б), к матрице (в), и матрицы (г) керамики системы TiC–MgO–Al₂O₃ под действием теплового потока $Q = 1,5 \cdot 10^9$ Вт/м²

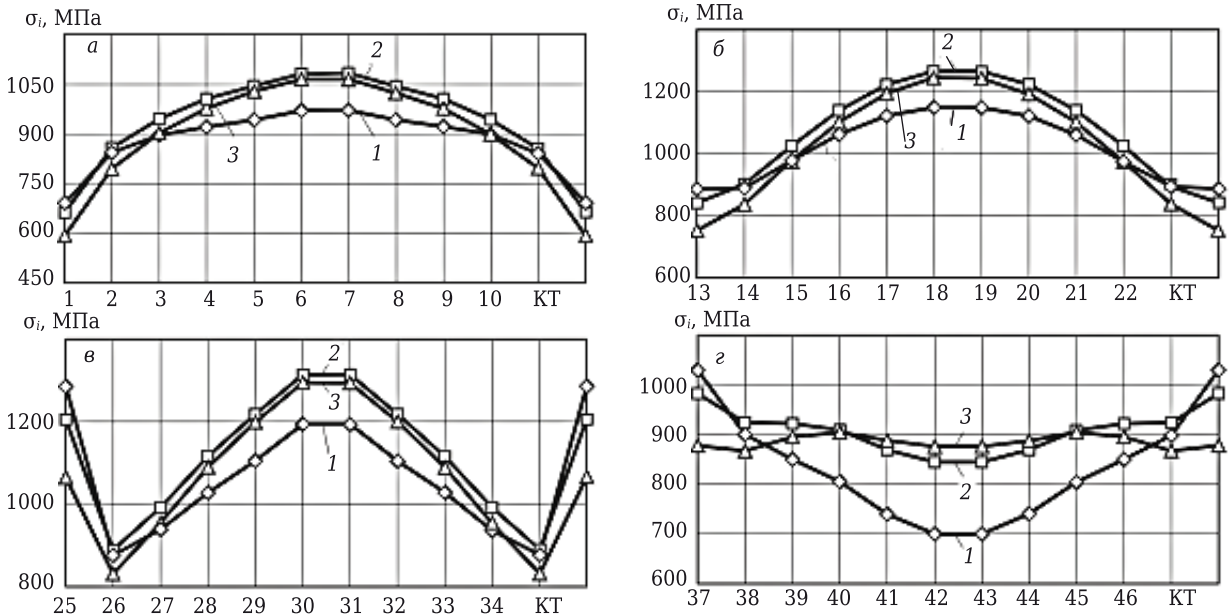


Рис. 3. Интенсивность напряжений σ_i в КТ поверхностей зерна (а), межзеренной фазы, примыкающей к зерну (б), к матрице (в), и матрицы (г) керамики системы $\text{TiC-MgO-Al}_2\text{O}_3$ под действием тепловых потоков, Вт/м^2 : 1 — $1,2 \cdot 10^9$; 2 — $1,5 \cdot 10^9$; 3 — $1,6 \cdot 10^9$

напряжения σ_{11} , σ_{22} и σ_{12} , которые изменяются в диапазонах 101,3 МПа — от -974 до -872,7 МПа при $\sigma_{cp} = -929$ МПа, 86,3 МПа — от -93,2 до -6,878 МПа при $\sigma_{cp} = -56$ МПа и 177,3 МПа — от -118 до 88,64 МПа при $\sigma_{cp} = 0$ МПа соответственно. Напряжения σ_{11} и σ_{22} на всей протяженности зависимости имеют сжимающий характер и не изменяют знака. Напряжения σ_{12} 3 раза меняют знак — между КТ38–КТ39, КТ42–КТ43 и КТ46–КТ47.

Характер изменения интенсивности напряжений σ_i в КТ поверхностей структурных элементов керамики системы $\text{TiC-MgO-Al}_2\text{O}_3$ под действием разных тепловых потоков показан на рис. 3. Видно, что увеличение теплового потока приводит к росту σ_i в КТ поверхностей всех структурных элементов керамики.

В поверхности зерна (см. рис. 3, а) интенсивность напряжений σ_i изменяется в диапазоне 280 МПа — от 690 до 970 МПа при $\sigma_{cp} = 876,7$ МПа, 418,1 МПа — от 660,9 до 1079 МПа при $\sigma_{cp} = 930,6$ МПа и 472,5 МПа — от 591,5 до 1064 МПа при $\sigma_{cp} = 892,7$ МПа под действием потока $Q = (1,2, 1,5, 1,6) \cdot 10^9 \text{ Вт/м}^2$ соответственно. В поверхности межзеренной фазы, примыкающей к зерну (см. рис. 3, б), σ_i изменяется в диапазоне 263,3 МПа — от 884,7 до 1148 МПа при $\sigma_{cp} = 1013,6$ МПа, 423,5 МПа — от 839,5 до 1263 МПа при $\sigma_{cp} = 1039,6$ МПа и 492 МПа — от 751 до 1243 МПа при $\sigma_{cp} = 1017$ МПа под действием потока $Q = (1,2, 1,5, 1,6) \cdot 10^9 \text{ Вт/м}^2$ соответственно. В поверхности межзеренной фазы, примыкающей к матрице (см. рис. 3, в), σ_i изменяется в диапазоне 411,4 МПа — от 873,6 до 1285 МПа при $\sigma_{cp} = 1069,2$ МПа, 424,4 МПа — от 888,6 до 1313 МПа при $\sigma_{cp} = 1122$ МПа и 462,5 МПа — от 831,5

до 1294 МПа при $\sigma_{cp} = 1072$ МПа под действием потока $Q = (1,2, 1,5, 1,6) \cdot 10^9 \text{ Вт/м}^2$ соответственно. В КТ поверхности матрицы, примыкающей к межзеренной фазе (см. рис. 3, г), σ_i изменяется в диапазоне 329,7 МПа — от 699,3 до 1029 МПа при $\sigma_{cp} = 836,5$ МПа, 138,4 МПа — от 843,6 до 982 МПа при $\sigma_{cp} = 907,7$ МПа и 38 МПа — от 867 до 905 МПа при $\sigma_{cp} = 884,5$ МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате численных экспериментов выявлена высокая неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике с развитым рельефом под действием теплового потока. Наибольшие значения интенсивности напряжений σ_i зафиксированы в поверхностях межзеренной фазы, примыкающей к матрице (1294 МПа при $Q = 1,6 \cdot 10^9 \text{ Вт/м}^2$), а наименьшие — в поверхности зерна (591,5 МПа при $Q = 1,6 \cdot 10^9 \text{ Вт/м}^2$). Наибольший диапазон изменения σ_i определен в поверхности межзеренной фазы, примыкающей к зерну (492 МПа при $Q = 1,6 \cdot 10^9 \text{ Вт/м}^2$) и матрице, наименьший — в поверхности матрицы (38 МПа при $Q = 1,6 \cdot 10^9 \text{ Вт/м}^2$). Этим обстоятельством можно объяснить наибольшую вероятность появления дефектов на границах фаз под действием эксплуатационных нагрузок.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (задание № 2014/105, проект № 1908).

Библиографический список

1. **Бадагуев, Б. Т.** Эксплуатация тепловых энергоустановок / Б. Т. Бадагуев. — Альфа-Пресс, 2011. — 208 с.

2. **Кузин, В. В.** Неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики под действием внешней нагрузки. Часть 2. Влияние теплового нагружения / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, В. Н. Ермолин // Новые огнеупоры. — 2013. — № 12. — С. 35–39.

Kuzin, V. V. Stress inhomogeneity in a ceramic surface layer under action of an external load. Part 2. Effect of thermal loading / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, V. N. Ermolin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 54, № 6. — P. 497–501.

3. **Кузин, В. В.** Неоднородность напряжений в поверхности элементов структуры оксидной керамики под действием симметричного теплового потока при глухой заделке сферического зерна / В. В. Кузин, М. Р. Портной, М. Ю. Фёдоров // Вестник МГТУ Станкин. — 2015. — № 1 (32). — С. 27–33.

4. **Кузин, В. В.** Тепловые и деформационные процессы в поверхностном слое детали из оксидно-карбидной керамики, контактирующей с деталью из никелевого сплава, при нагреве / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2014. — № 4. — С. 53–59.

Kuzin, V. V. Thermal and deformation processes occurring within a component surface layer made from oxide-carbide ceramic in contact with a nickel alloy component during heating loads / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. A. Volosova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 2. — P. 157–163.

5. **Волосова, М. А.** Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в

оксидно-карбидной керамике. Часть 4. Действует тепловой поток / М. А. Волосова, С. Н. Григорьев, В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 2. — С. 47–52.

Volosova, M. A. Effect of titanium nitride coating on stress structural inhomogeneity in oxide-carbide ceramic. Part 4. Action of heat flow / M. A. Volosova, S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 91–96.

6. **Кузин, В. В.** Влияние теплового потока на неоднородность напряжений в поверхности оксидной керамики с развитым рельефом / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Р. Портной // Новые огнеупоры. — 2015. — № 6. — С. 66–68.

7. **Kuzin, V.** Method of investigation of the stress-strain state of surface layer of machine elements from a sintered nonuniform material / V. Kuzin, S. Grigor'ev // Applied Mechanics and Materials. — 2014. — Vol. 486. — P. 32–35.


8. **Григорьев, С. Н.** Автоматизированная система термочислотных расчетов керамических режущих пластин / С. Н. Григорьев, В. И. Мяченков, В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2011. — № 11. — С. 26–31.

Grigor'ev, S. N. Automated thermal-strength calculations of ceramic cutting plates / S. N. Grigor'ev, V. I. Myachenkov, V. V. Kuzin // Russian Engineering Research. — 2011. — Vol. 31, № 11. — P. 1060–1066. ■

Получено 07.09.15

© В. В. Кузин, М. Р. Портной,
С. Ю. Фёдоров, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



IREFCON 2016 — 11-я Индийская международная конференция по огнеупорам

20-22 января 2016 г.
г. Хайдарабад, Индия

Тематика

- Оценка качества сырья по термомеханическим показателям
- Производства чугуна и стали в Индии: перспективы для будущих технических кадров
- Торкретирование шахты доменной печи
- Огнеупоры для сталелитейной промышленности
- Новейшие достижения в контроле огнеупоров и оборудовании
- Огнеупоры для цементной промышленности
- Потребление легковесных огнеупоров
- Снижение стоимости огнеупоров путем систематического их совершенствования



www.irefcon.org

М. А. Трофимович¹ (✉), А. А. Галигузов^{1,2}, Н. А. Тихонов²,
к. х. н. А. П. Малахо^{1,2}, А. Д. Rogozin³

¹ ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова», Москва, Россия

² ЗАО «Институт новых углеродных материалов и технологий», Москва, Россия

³ ФКП «Алексинский химический комбинат», г. Алексин Тульской обл., Россия

УДК 441.44

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ НАНОАЛМАЗА И НАНОЛУКОВИЧНОГО УГЛЕРОДА

Представлены результаты исследования влияния температуры обработки на кинетику окисления частиц наноалмаза. Проведено сравнение кинетических моделей кислородного окисления порошка наноалмаза, предварительно подвергнутого температурной обработке при различных температурах. Установлено, что в зависимости от температуры обработки (600 и 1400 °С) кинетические модели окисления различаются. Для образца, обработанного при 600 °С, наилучшей оказалась модель двух параллельных реакций. Окисление образца, обработанного при 1400 °С, протекает согласно модели одностадийной реакции окисления *n*-го порядка. Различия в моделях и кинетических параметрах реакции окисления обусловлены изменением природы и морфологии образцов, что связано с трансформацией наноалмаза в нанолуковичный углерод при термической обработке при более высокой температуре.

Ключевые слова: наноалмаз, окисление, нанолуковичный углерод.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время углеродные наноструктурированные материалы широко используются в качестве модифицирующих аддитивов при получении различных углеродных материалов конструкционного, авиакосмического и фрикционного назначения. Стадия модификации включает совмещение связующего с аддитивом, в качестве которого используются сажа [1–3], нанографен [4], углеродные нанотрубки [5, 6], нанолуковичный углерод и наноалмаз [7, 8]. Различные свойства материалов улучшаются в зависимости от используемого аддитива. Например, введение нанолуковичного углерода в матрицу углерод-углеродных композиционных материалов позволяет увеличить прочность, снизить линейный износ композитов фрикционного назначения [9].

При эксплуатации углеродных материалов различного назначения важным показателем является их окислительная стойкость. Так, температура на поверхности трения авиационных тормозных дисков при посадке в плановом и аварийном режимах составляет 500–600 и 1300–1500 °С соответственно [10–11], в результате чего параллельно протекают процессы абразивного и окислительного износа. В данном случае критическую роль играет окислительная стойкость отдельных компонентов композиционных материалов.

Процесс окисления углеродных материалов — гетерогенный процесс, проходящий на границе раздела фаз твердое вещество – газ. Процесс состоит из следующих стадий [12, 13]:

1. Диффузия молекул кислорода к углеродной поверхности — стадия внешней диффузии.
2. Диффузия молекул кислорода в поры частиц, в межчастичное и в межплоскостное пространство — стадия внутренней диффузии (стадия проходит более медленно, чем стадия внешней диффузии).
3. Физическая адсорбция кислорода углеродной поверхностью.
4. Химическая адсорбция (образование промежуточного С–О поверхностного комплекса).
5. Разложение поверхностного комплекса.
6. Десорбция продуктов реакции.
7. Отвод газообразных продуктов реакции от углеродной поверхности в объем, т. е. это стадия, обратная диффузии, разделяющаяся на стадии внутренней и внешней диффузии.
8. Стадии 4 и 5 процесса являются лимитирующими скорость, а значит, определяют кинетику химической реакции на поверхности [12, 13].

В работах [14–16] показано, что процесс физической адсорбции молекул газообразного окислителя проходит на активных центрах углеродной поверхности. При температурах выше 300 °С физическая адсорбция переходит в необратимую химическую адсорбцию кислорода с образованием ковалентных связей углерод – кислород [17] и возникновением так называемых поверхностных кислородсодержащих комплексов. Эти комплек-



М. А. Трофимович
E-mail: faust-arp@ya.ru

сы разрушаются с образованием продуктов реакции CO и CO₂, являющихся первичными продуктами окисления, соотношение которых зависит от типа углеродного материала и температуры, при которой происходит окисление. Этим определяются химизм и кинетика процесса.

Окисление различных типов углеродных материалов протекает по-разному. При взаимодействии графита с кислородом в неизотермических условиях на ДТГ-кривой в работе [18] наблюдается один четко выраженный максимум, формальный порядок реакции равен единице. Эффективная энергия активации процесса окисления 251,1 кДж/моль, предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса $8,8 \cdot 10^{11} \text{ мин}^{-1}$. При окислении сажи наблюдается разброс эффективной энергии активации между величинами 102 и 210 кДж/моль [19–22]. Наиболее часто встречающиеся значения лежат в пределах между 140 и 170 кДж/моль. Во всех исследованиях порядок реакции по кислороду, определяющийся скоростью адсорбции окислителя, равен единице. Кинетика окисления кристаллов природного алмаза также хорошо изучена. Механизмы реакции окисления и энергии активации различаются для разных граней кристалла и составляют ~230 кДж/моль для грани [100] и 100–190 кДж/моль для граней [111] и [110] в зависимости от степени превращения (меньшая энергия активации при большей степени превращения). При частичном окислении на гранях [111] и [110] наблюдается слой неупорядоченного углерода, т. е. хемосорбция кислорода на этих гранях приводит к разрушению кристаллической решетки алмаза и значительному падению энергии активации [23]. Для наноалмаза кинетика и механизмы окисления мало изучены. Однако были определены энергии активации для реакции окисления наноалмаза кислородом воздуха: 200 кДж/моль для $T < 480 \text{ }^\circ\text{C}$ и 373 кДж/моль для $T > 480 \text{ }^\circ\text{C}$ [24]. Для нанолуковичного углерода исследования кинетики окисления пока не проводились.

Известно, что при 1400 К наблюдается частичный переход частиц наноалмаза в нанолуковичный углерод, процесс полностью завершается в температурном интервале 1800–1900 К. При более высоких температурах происходит образование полых структур нанолуковичного углерода [25].

Целью настоящей работы было определение кинетики процессов окисления частиц наноалмаза и нанолуковичного углерода, полученного из исходных частиц наноалмаза, и сопоставление их кинетических параметров в зависимости от температуры обработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала использовали ультрадисперсную, полученную детонационным методом алмазную шихту производства

ЗАО «Алмазный Центр» (Санкт-Петербург). Размер частиц порошка < 500 нм.

Для получения целевых образцов исходный материал подвергали температурной обработке в термовакуумной печи при следующих условиях: скорость нагрева 10 °С/мин; конечная температура в реакционной зоне 600 (порошок ND600) и 1400 (порошок ND1400) °С; изотермическая выдержка 30 мин; остаточное давление в рабочей камере печи 6,7 Па.

Анализ распределения частиц модифицированных образцов по размерам был проведен с помощью метода лазерной дифракции на анализаторе размера частиц «Cilas 1180 LD». Для предотвращения слипания частиц в ходе всего анализа использовалась обработка ультразвуком, а непосредственно перед проведением анализа проводилась 10-с обработка для разрушения уже имеющихся агломератов (рис. 1).

Частицы исследовали также с помощью растрового двухлучевого электронного микроскопа «Quanta 3DFEG» с ускоряющим напряжением 2 кВ. Снимки показаны на рис. 2.

Термогравиметрический анализ (ТГА) был проведен на термовесах «NETZSCHTG 209 F3 Tarsus» в корундовых тиглях в потоке воздуха 150 л/мин, навеска около 10 мг, скорость нагрева 5, 10 и 15 К/мин, интервал температур 40–900 °С. Результаты термического анализа представлены на рис. 3. На основании приведенных зависимостей

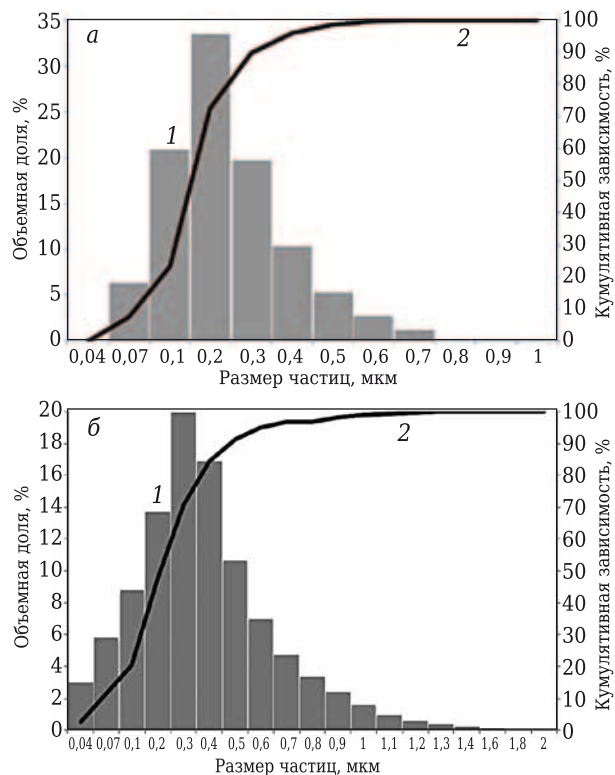


Рис. 1. Распределение частиц по размерам: а — ND600; б — ND1400; 1 — объемная доля; 2 — кумулятивная зависимость

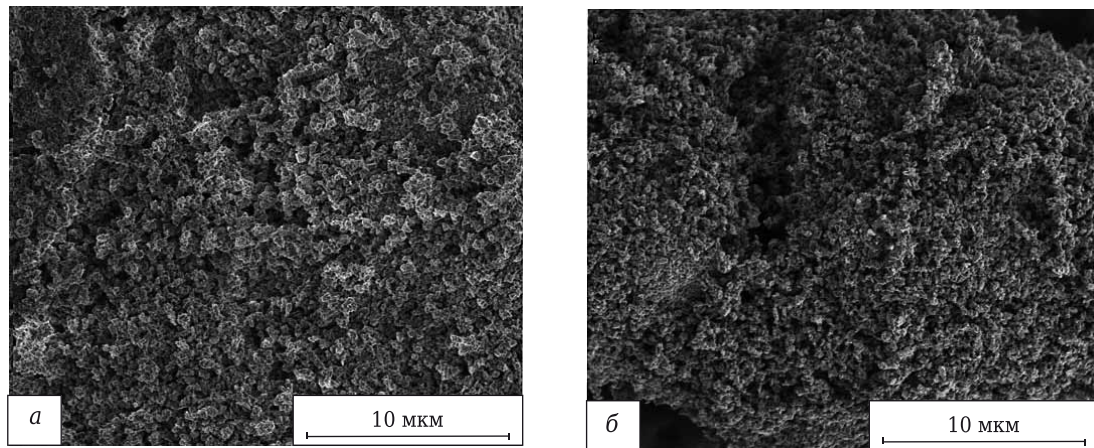


Рис. 2. Микроструктура (РЭМ) термообработанных частиц: а — ND600; б — ND1400

при помощи аналитического программного обеспечения Netzsch Thermokinetics были рассчитаны кинетические параметры реакций окисления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В образце ND600 преобладают частицы размерами 100–200 нм, в образце ND1400 — частицы размерами 300–400 нм.

По данным о распределении размеров частиц можно примерно оценить удельную поверхность образца. Плотность частиц ND600 прием равной плотности алмаза — 3,47–3,55 г/см³, плотность частиц ND1400 — равной плотности графита — 2,09–2,23 г/см³. Также будем считать, что частицы имеют форму сферы. Тогда

$$V_{\text{part}} = \frac{4}{3} \pi r^3, m = V_{\text{vol}} \rho,$$

где V_{part} — объем частиц; $r = d/2$ — радиус частиц; m — масса; V_{vol} — объем частиц в единице массы; ρ — плотность частиц. Отсюда

$$N_{\text{part}} = \frac{V_{\text{vol}}}{V_{\text{part}}}, S = 4\pi r^2,$$

где N_{part} — число частиц в единице массы; S — площадь частиц.

Из этих уравнений можно выразить $S_{\text{уд}}$, приняв $m = 1$ г. Для ND600 $S_{\text{уд}} = 324917$ см²/г, для ND1400 $S_{\text{уд}} = 81478$ см²/г.

В публикации [25] указывается, что формирование луковичной структуры начинается при температуре выше 1200 °С. На основании этого можно сделать вывод, что ND600 — это наноалмаз, сохранивший свою структуру, с частично удаленными при термообработке поверхностными группами, ND1400 — это нанолуковичный углерод, который, возможно, содержит ядро наноалмаза.

Из полученных ТГА-кривых методом Фридмана [26] были рассчитаны зависимости энергии активации от степени превращения (рис. 4, а, б). Видно, что энергия активации образца ND600 значительно изменяется в зависимости от степени превращения. Это свидетельствует о том, что в данном случае протекают две последовательные или параллельные реакции с сильно различающимися энергиями активации. Это коррелирует с имеющимися литературными данными по окислению наноалмазов. Энергия активации образца ND1400 значительно не изменяется, за исключением начального участка для низких степеней превращения. Таким образом, для образца ND600 была выбрана двухстадийная кинетическая модель, для образца ND1400 — одностадийная.

Дальнейшее уточнение кинетических параметров реакции осуществляли методом нелинейной регрессии, параметры подбирали для различных моделей так, чтобы минимизировать отклонение

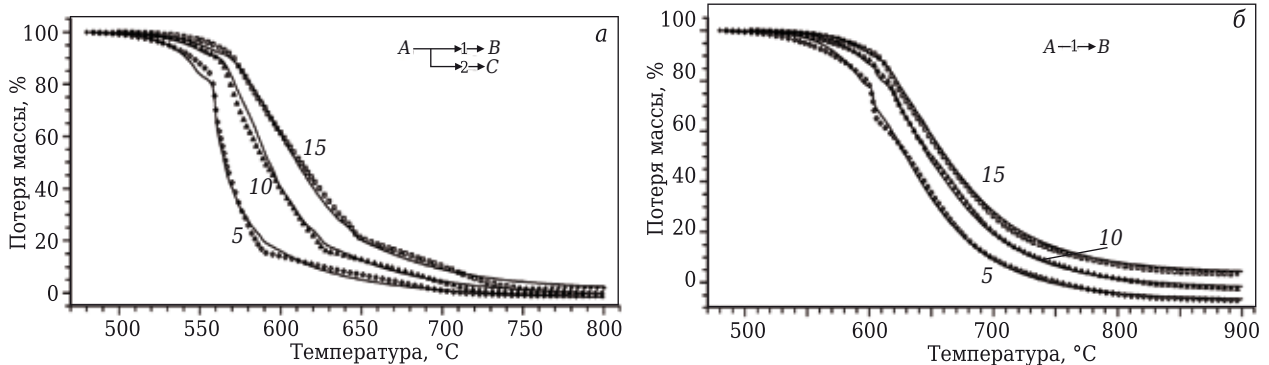


Рис. 3. ТГА-кривые окисления образцов: а — ND600; б — ND1400. Скорость нагрева, К/мин, указана на кривых

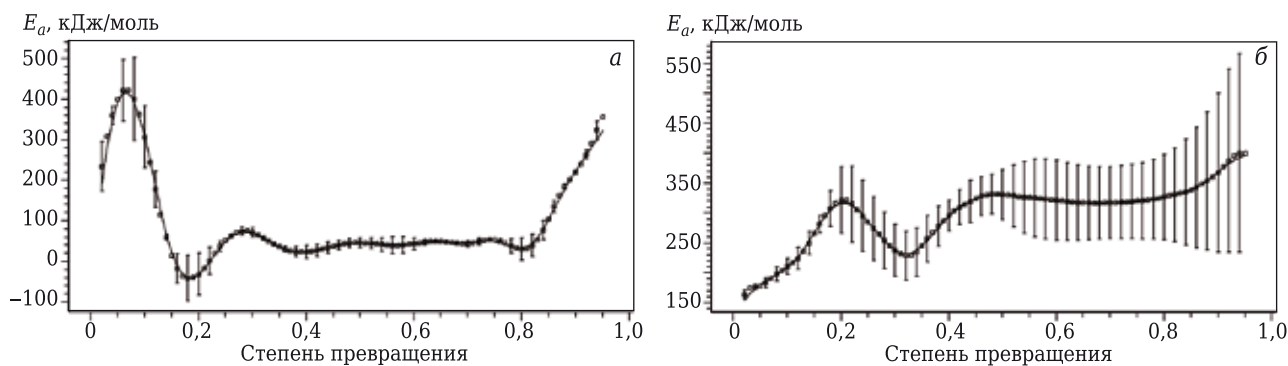


Рис. 4. Зависимость энергии активации от потери массы для образцов ND600 (а) и ND1400 (б) по модели Фридмана

квадрата разности теоретических и экспериментальных значений. В качестве начальных значений энергии активации использовали величины, полученные методом Фридмана. В результате выбирали модель, которая наилучшим образом описывает экспериментальные ТГА-кривые.

Для образца ND600 наилучшей оказалась модель двух параллельных реакций. Одна из реакций протекает по механизму реакции n -го порядка, вторая — по цепному автокаталитическому механизму, описываемому уравнением Праута – Томкинса. Скорости окисления для данных реакций в приближении выбранных моделей описываются следующими уравнениями:

$$\frac{da}{dt} = -A_1 e^{-E_1/RT} f_1(a,b) - A_2 e^{-E_2/RT} f_2(a,c),$$

$$\frac{db}{dt} = -A_1 e^{-E_1/RT} f_1(a,b), \quad c = 1 - a - b,$$

где a, b, c — содержание компонентов в текущий момент времени; $a_0 = 0,99995, b_0 = 0,000025, c_0 = 0,000025$ — начальные условия; A_1, A_2 — предэкспоненциальные множители.

Для образца ND1400 лучше подошла модель одностадийной реакции окисления n -го порядка. При попытке описать ТГА-кривые для образца ND1400 моделью с двумя параллельными реакциями оба уравнения вырождаются в уравнения для реакции n -го порядка с одинаковыми кинетическими параметрами. Скорость окисления для данной модели выглядит следующим образом:

$$\frac{da}{dt} = -A_1 e^{-E_1/RT} f_1(a,b), \quad b = 1 - a,$$

где a, b — содержание компонентов в текущий момент времени; $a_0 = 0,99995, b_0 = 0,00005$ — начальные условия; A_1 — предэкспоненциальный множитель.

Подобранные кинетические параметры составили:

ND600: для реакции n -го порядка $E_1 = 290$ кДж/моль, $\lg(A_1) = 15,31 \text{ с}^{-1}$, порядок реакции — 3, для автокаталитической реакции $E_2 = 136$ кДж/моль, $\lg(A_2) = 1,20 \text{ с}^{-1}$, $\lg(K_{\text{кат}}) = 5,79$, порядок реакции — 3.

ND1400: для реакции n -го порядка $E_1 = 272,7$ кДж/моль, $\lg(A_1) = 13,41 \text{ с}^{-1}$, порядок реакции — 3.

Рассчитанные энергии активации коррелируют с литературными данными.

Объяснение различий в схемах протекания реакций окисления для образцов ND600 и ND1400 можно дать на основании морфологии частиц. Нанолуковичный углерод имеет фуллереноподобную форму, состоящую из шестиугольников и 12 пятиугольников. Окисление начинается на пятиугольниках и далее продолжается на образующихся при разрушении пятиугольников дефектах. Для наноалмаза окисление начинается с граней [111] и [110], при этом образуется неупорядоченный углерод, который в силу своей сильнодефектной природы окисляется значительно легче, поэтому кинетика одной из двух параллельных реакций описывается уравнением автокаталитической реакции с низкой энергией активации. При повышении температуры алмаз начинает окисляться с грани [100], т. е. параллельно наблюдается вторая реакция с большей энергией активации, и доля этой реакции резко растет с повышением температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы, касающиеся различной кинетики реакций окисления. Данные различия обусловлены:

- различной структурой частиц ND600 и ND1400, что связано с частичным переходом наноалмаза в луковичный наноуглерод при повышении конечной температуры обработки;
- различной поверхностной активностью частиц наноалмаза и нанолуковичного углерода, что связано с остаточным содержанием кислородных групп на поверхности наноалмаза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (Минобрнауки России) в рамках мероприятия 1.3 (Соглашение о предоставлении субсидии Минобрнауки России № 14.579.21.0028 от 5 июня 2014 г.) Постановления Правительства России от 9 апре-

ля 2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологического производства». Номер контракта 02.G36.31.0006.

Работа выполнена в рамках договора между ФКП «Алексинский химический комбинат» и МГУ имени М. В. Ломоносова по теме «Разработка технологии и организация производства термостой-

ких композиционных пресс-материалов для серийного изготовления облегченных деталей сложной формы, используемых в авиационной технике, наземном и морском транспорте» согласно Постановлению Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологического производства». Договор № 02.G36.31.0006.

Библиографический список

- Fitzer, E.** Carbon reinforcements and carbon/carbon composites / E. Fitzer, L. Manocha. — New York : Springer Berlin Heidelberg, 1998. — P. 131–132.
- Bhatia, G.** Influence of processed carbon black in the filler composition on the characteristics of baked carbon mixes / G. Bhatia, R. Aggarwal // J. Mater. Sci. — 1981. — Vol. 16, № 7. — P. 1757–1762.
- Menendez, R.** The role of carbon black/coal-tar pitch interactions in the early stage of carbonization / R. Menendez, J. Fernandez, J. Bermejo [et al.] // Carbon. — 1996. — Vol. 34, № 7. — P. 895–902.
- Bansal, D.** Nanographite-reinforced carbon/carbon composites / D. Bansal, S. Pillay, U. Vaidya // Carbon. — 2013. — Vol. 55. — P. 233–244.
- Gao, X.** Fabrication and mechanical/conductive properties of multi-walled carbon nanotube (MWNT) reinforced carbon matrix composites / X. Gao, L. Liu, Q. Guo [et al.] // Mater. Lett. — 2005. — Vol. 59, № 24/25. — P. 3062–3065.
- Lim, D.** Effect of carbon nanotube addition on the tribological behavior of carbon/carbon composites / D. Lim, J. An, H. Lee // Wear. — 2002. — Vol. 252, № 5/6. — P. 512–517.
- Shenderova, O.** Detonation nanodiamond and onion-like carbon: applications in composites / O. Shenderova, C. Jones, V. Borjanovic [et al.] // Phys. Stat. Sol. (a). — 2008. — Vol. 205, № 9. — P. 2245–2251.
- Rakha, S.** Reinforcement effect of nanodiamond on properties of epoxy matrix / S. Rakha, R. Raza, A. Munir // Polym. Composite. — 2013. — Vol. 34, № 6. — P. 811–818.
- Galiguzov, A.** Use of onion-like carbon to reinforce carbon-carbon composites / A. Galiguzov, A. Malakho, V. Kulakov [et al.] // 8th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites, Xi'an, China, September 22–26, 2013. — P. 368.
- Morgan, P.** Carbon fiber and their composites / P. Morgan. — Boca Raton, Florida : Taylor & Francis Group, 2005. — P. 1011–1200.
- Awasthi, S.** Carbon/carbon composite materials for aircraft brakes / S. Awasthi, J. Wood // Ceramic Engineering and Science Proceedings. — 1988. — Vol. 9, № 7/8. — P. 553–560.
- Уолкер, П.** Реакция углерода с газами / П. Уолкер ; пер. с англ. — М. : Изд-во иностр. лит., 1963. — С. 125.
- Канторович, Б. В.** Введение в теорию горения и газификации твердого топлива / Б. В. Канторович. — М. : Metallurgizdat, 1961. — 356 с.
- Hoffman, W.** The importance of active surface-area in the heterogeneous reactions of carbon / W. Hoffman // Carbon. — 1991. — Vol. 29, № 6. — P. 769–776.
- Яворский, И.** О взаимосвязи между строением углеродных материалов и их реакционной способностью / И. Яворский // IV Всесоюзная конференция «Горение твердого топлива», Новосибирск, 19–21 марта 1974 г. — С. 136–147.
- Boehm, H.** Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment / H. Boehm // Carbon. — 2002. — Vol. 40, № 2. — P. 145–149.
- Лавров, Н.** Физико-химические основы горения и газификации топлива / Н. Лавров. — М. : Metallurgizdat, 1957. — 288 с.
- Родькин, С.** Дериватографическое исследование углеродистых восстановителей / С. Родькин, Я. Белихмаер // Химия твердого топлива. — 1978. — № 2. — С. 82–85.
- Stanmore, B.** The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models / B. Stanmore, J. Brilhac, P. Gilot // Carbon. — 2001. — Vol. 39, № 15. — P. 2247–2268.
- Lahaye, J.** Influence of cerium oxide on the formation and oxidation of soot / J. Lahaye, P. Boehm, P. Chambion [et al.] // Combust Flame. — 1996. — Vol. 104, № 1/2. — P. 199–207.
- Neeft, J.** Kinetics of the oxidation of diesel soot / J. Neeft, T. Nijhuis, E. Smakman [et al.] // Fuel. — 1997. — Vol. 76, № 12. — P. 1129–1136.
- Ahlstrom, A.** Combustion characteristics of soot deposits from diesel engines / A. Ahlstrom, C. Odenbrand // Carbon. — 1989. — Vol. 27, № 3. — P. 475–483.
- Evans, T.** The kinetics of diamond-oxygen reaction / T. Evans, C. Phaal // Proc. 5th Carbon Conf. Vol. 1. Pergamon Press, 1962. — P. 147.
- Guillou, C.** Experimental graphitization and oxidation of nanodiamond and implication for nebular thermal processing / C. Guillou, J. Rouzaud, N. Findling [et al.] // 40th Lunar and Planetary Science Conference, Woodlands, Texas, March 23–27, 2009. — P. 2070.
- Kuznetsov, V.** Nanodiamond graphitization and properties of onion-like carbon. Synthesis, properties and applications of ultrananocrystalline diamond / V. Kuznetsov, Y. Butenko // NATO Science Series. — 2005. — Vol. 192. — P. 199–216.
- Friedman, H.** New methods for evaluating kinetic parameters from thermal analysis data / H. Friedman // J. Polym. Sci., Polym. Lett. — 1969. — Vol. 7, № 1. — P. 41–46. ■

Получено 28.07.15

© М. А. Трофимович, А. А. Галигузов, Н. А. Тихонов,
А. П. Малахо, А. Д. Рогозин, 2015 г.

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Реферат и ключевые слова желательно представлять также в английском варианте. Библиографический список следует оформлять в соответствии с ГОСТ 7.1–2003. На труднодоступные источники просьба не ссылаться. Рисунки должны быть четкими, упрощенными и не загроможденными надписями. На графики желательно не наносить масштабную сетку (за исключением номограмм).
- В статье должны быть указаны ученая степень, адрес и телефон каждого автора. Все материалы статьи редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Если статья отправлена по e-mail, допускается оформление изображений только в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, CDR. Изображения (за исключением диаграмм Excel), внедренные в файлы формата doc, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издательское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы получают 1 экземпляр журнала или оттиск своей статьи, который высылается первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакции других журналов, не допускается.
- Статья, пришедшая в редакцию от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем статья отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics» вместе с английской версией, присланной автором. Таким образом, конечный вариант статьи, опубликованный в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами. Статья, опубликованная в журнале «Новые огнеупоры», в формате PDF высылается авторам по e-mail.

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

- It is necessary to state in the article the aim of the research work, to cite factual data, to give their analysis and conclusions. The text of the article should be supplemented with a short abstract and key words. Both the abstracts and key words should be also presented in English. Bibliographical list should be drawn up in accordance to the standard GOST 7.1–2003. Please don't make references to sources which are difficult of access. Figures should be distinct, simplified and not overloaded with inscriptions. It is desirable not to scribe a graticule on the diagrams (with the exceptions of nomograms).
- Scientific degree, address and telephone of every author should be given in the article. All the materials of the articles are required to be presented to the editorial board in electronic form.
- If the article is sent by e-mail it is required to draw up the images only in the form of separate files in TIF format (tone images — 300 dpi, stroke images — 600 dpi), JPEG, CDR. Images (with the exception of Excel diagrams), introduced into files of doc format are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality.
- Providing the article to the Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get either one copy of the journal or one copy of the article as the compensation, the copy can be sent to the main author or to any other author (by authors' direction). It not allowed offering the Editorial office an article which has been published by other journals or was sent to other publishing houses.
- The article sent to the editorial office by foreign author is refereed firstly by an independent reviewer. Then it is edited and red-penciled, then it is translated into Russian and published in the journal «Novye Ogneupory». Further both the article and the original author's article are sent off to be published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics». Thus the final article published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics» can vary slightly from the original variant sent by the author. The article published in the journal «Novye Ogneupory» forwarded also to the author by e-mail in pdf format.

Технические требования к рекламе внутри журнала «Новые огнеупоры» (для каждой страницы)

- Формат документа до обреза 215×300 мм, после обреза: ширина 205 мм, высота 290 мм. Необходимая прибавка (на обрез) по 5 мм со всех сторон.
- Значимые элементы (текст или изображение) должны отстоять не менее чем на 7 мм от края документа (205×290 мм). Разрешение, необходимое для печати, 300 dpi, формат документа TIF, jpeg, цветовая модель CMYK.

Technical requirements to advertising in the journal «New Refractories» (for every page)

- Format of a document to the edge 215×300 mm, after the edge: width 205 mm, height 290 mm. Necessary addition (for the edge) 5 mm on every side.
- Important elements (text or images) should be placed not less than 7 mm from the edge of document (205×290 mm). Resolution required for printing is 300 dpi, document format is TIF, JPEG, color model CMYK.

ВНИМАНИЕ!



Просим в библиографическом списке статей, опубликованных в журнале «Новые огнеупоры», после русской версии дополнительно приводить библиографическое описание статьи в английской версии из журнала «Refractories and Industrial Ceramics» (информационно-издательский консорциум «Springer»), если она была в нем опубликована.

Содержание журнала «Refractories and Industrial Ceramics» с указанием авторов, названия статьи, года издания, номера выпуска, страниц, номера журнала публикуется в Интернете:

<http://link.springer.com/journal/11148>

Редакция

MosBuild

Главная строительная и
интерьерная выставка России

5–8 апреля 2016

Россия, Москва
ЦВК «Экспоцентр»

www.mosbuild.com

MosBuild 

Организатор

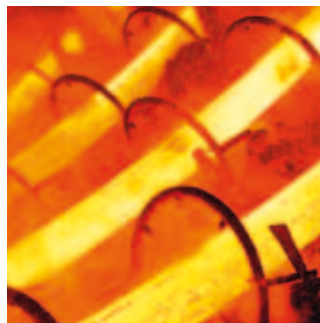



МОСКВА, ВДНХ, ПАВИЛЬОНЫ 69, 75

10-13 **НОЯБРЯ** 2015



МЕТАЛЛ ЭКСПО'2015





21-я

Международная
промышленная
выставка




«Металл-Экспо'2015» – это диалог между производителями и потребителями металлургической продукции и эффективный канал продвижения современных технологий в металлургическую промышленность

ОРГКОМИТЕТ ВЫСТАВКИ:
тел./факс +7 (495) 734-99-66

WWW.METAL-EXPO.RU

 Металлопродукция и металлоконструкции для строительной отрасли
МеталлСтройФорум'2015

 Оборудование и технологии для металлургии и металлообработки
МеталлургМаш'2015

 Транспортные и логистические услуги для предприятий ГКМ
МеталлТрансЛогистик'2015

 Генеральный информационный партнер:
специализированный журнал «МЕТАЛЛОСНАБЖЕНИЕ и СБЫТ»



Индексы 87595 (АРЗИ), 82708, 81376 («Роспечать»). ISSN 1683-4518. Новые огнетушители. 2015. № 10