



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

Огнеупоры в тепловых агрегатах

Сырьевые материалы

Производство и оборудование

Теплотехника

Научные исследования и разработки

Экология

Экономика и рынок

8

АВГУСТ 2021

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор **КАЩЕЕВ И. Д.**
Зам. главного редактора **АКСЕЛЬРОД Л. М.**

БЕЛЯКОВ А. В.	ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.	ANEZIRIS CHRISTOS G. (ГЕРМАНИЯ)
БАЖИН П. М.	ПИВИНСКИЙ Ю. Е.	ANTONOVICH VALENTIN (ЛИТВА)
БОРЗОВ Д. Н.	СОКОВ В. Н.	EMAD M. M. EWAIS (ЕГИПЕТ)
ВЕРЕЩАГИН В. И.	СОКОЛОВ В. А.	GARTEN VICTORIA (ГЕРМАНИЯ)
ВОРОНИНА О. Б.	СОСКОВЕЦ О. Н.	JACEK SZCZERBA (ПОЛЬША)
ГОРБАНЕНКО В. М.	СТОЛИН А. М.	MARTYNENKO VALERY (УКРАИНА)
ГОРОХОВСКИЙ А. М.	СУВОРОВ С. А.	PISCHEK STEFAN PAUL (АВСТРИЯ)
ДАВЫДОВ С. Я.	ТАРАСОВСКИЙ В. П.	RASCHMAN PAVEL (СЛОВАКИЯ)
ДОРОГАНОВ В. А.	ФИЛОНОВ М. Р.	SMIRNOV ALEXEY N. (УКРАИНА)
ЗЕМЛЯНОЙ К. Г.	ШЕВЧИК А. П.	STONYS RIMVYDAS (ЛИТВА)
КУЗНЕЦОВ Д. В.	ШЕШУКОВ О. Ю.	WOHRMEYER CHRISTOPH (ГЕРМАНИЯ)
ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.	ЮРКОВ А. Л.	
ЛУКИН Е. С.		
МОЖЖЕРИН В. А.		

Научные редакторы *Г. Г. Гаврик, Е. В. Костицына*
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 № ФС 77-65789 от 20.05.2016 г.

Адрес редакции:
119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4 (п/я № 217)
Тел.: (495) 955-01-82
E-mail: ogneupor@imet.ru, ognemet@mis.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 международные базы цитирования Web of Science (раздел Science Citation Index Expanded) и Scopus.

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 30.08.21. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,50.
Заказ

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

RAW MATERIALS

Обзорная статья

Колесников А. С., Серикбаев Б. Е., Золкин А. Л., Кенжибаева Г. С., Исаев Г. И., Ботабаев Н. Е., Шапалов Ш. К., Колесникова О. Г., Изтлеуов Г. М., Суйгенбаева А. Ж., Кутжанова А. Н., Асылбекова Д. Д., Аширбаев Х. А., Альчинбаева О. З., Колесникова В. А. Переработка отвального шлака цветной металлургии с целью его комплексной утилизации в качестве вторичного минерального сырья.....3

Review article

Kolesnikov A. S., Serikbaev B. E., Zolkin A. L., Kenzhibaeva G. S., Isaev G. I., Botabaev N. E., Shapalov Sh. K., Kolesnikova O. G., Iztleuov G. M., Suigenbayeva A. Zh., Kutzhanova A. N., Asylbekova D. D., Ashirbaev Kh. A., Alchinbaeva O. Z., Kolesnikova V. A. Processing of waste slag of non-ferrous metallurgy for the purpose of its complex utilization as a secondary mineral raw material.....3

ТЕПЛОТЕХНИКА

HEAT ENGINEERING

Нижегородов А. И. Нелинейная нагревательная система модульно-спусковых и платформенных печей для обжига сыпучих материалов.....10

Nizhegorodov A. I. Nonlinear heating system of modular-trigger and platform furnaces for firing bulk materials.....10

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Обзорная статья

Review article

Пивинский Ю. Е. Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 10. Реологический аспект технологии...18

Pivinskii Yu. E. Cement-free refractory concretes. Part 10. Rheological aspect of technology.....18

Сулковский Б., Бочкал Г., Палка П., Мровка-Новотник Г. Влияние микроструктуры графитов на их физические свойства и смачиваемость.....34

Sułkowski B., Boczkal G., Pałka P., Mrówka-Nowotnik G. Effect of graphite microstructure on their physical parameters and wettability properties.....34

Приходько Е. В. Анализ способов разогрева футеровки высокотемпературных агрегатов.....40

Prikhod'ko E. V. Analysis of methods for heating the lining of high-temperature aggregates.....40

Соков В. Н. Ячеистый вибропневмоуплотненный корунд. Часть 1. Особенности применения вибропрессования при получении высокопористых огнеупоров на основе сферической выгорающей добавки.....45

Sokov V. N. Cellular vibro pneumatic compacted corundum. Part 1. Features of the use of vibropressing when obtaining highly phase refractories based on a spherical burning additive.....45

Красный Б. Л., Иконников К. И., Галганова А. Л. Влияние диспергаторов на свойства низкоцементного бетона для печи плавки отходов ювелирного производства...49

Krasnyi B. L., Ikonnikov K. I., Galganova A. L. The effect of dispersants on the properties of low-cement concrete for the furnace of smelting of jewelry waste.....49

Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З. Влияния нанотехногенного высокоглиноземистого сырья на физико-механические показатели и фазовый состав кислотоупоров.....53

Abdrakhimova E. S., Abdrakhimov V. Z. Effect of nanotecnogenic high-alumina raw materials on the physical and mechanical parameters and phase composition of acid-resistant materials.....53

Хайдаров Б. Б., Юдин А. Г., Суворов Д. С., Кузнецов Д. В., Лысов Д. В., Муратов Д. С., Бурмистров И. Н. Получение полых сферических частиц феррита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ методом спрей-пиролиза.....62

Khaidarov B. B., Yudin A. G., Suvorov D. S., Kuznetsov D. V., Lysov D. V., Muratov D. S., Burmistrov I. N. Preparation of hollow spherical particles of ferrite strontium $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ by spray-pyrolysis.....62

Кузин В. В., Волосова М. А., Федоров М. Ю. Комбинированный анализ напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя Al_2O_3 -TiC-керамики с покрытиями AlN и TiN.....66

Kuzin V. V., Volosova M. A., Fedorov M. Yu. Combined analysis of stress-strain state of Al_2O_3 -TiC ceramics surface layer with AlN and TiN coatings.....66

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

INFORMATION

Тарасовский В. П. 2-й научно-технический семинар «Перспективные керамические материалы и технологии изделий из них».....72

Tarasovskii V. P. 2nd scientific and technical seminar «Perspective ceramic materials and technologies of products from them».....72

Abstracts.....75

Abstracts.....75

Обзорная статья

К. т. н. **А. С. Колесников**¹ (✉), к. т. н. **Б. Е. Серикбаев**¹, к. т. н. **А. Л. Золкин**²,
к. т. н. **Г. С. Кенжибаева**¹, PhD **Г. И. Исаев**³, PhD **Н. Е. Ботабаев**¹,
PhD **Ш. К. Шапалов**¹, **О. Г. Колесникова**¹, к. т. н. **Г. М. Изтлеуов**¹,
к. т. н. **А. Ж. Суйгенбаева**¹, к. т. н. **А. Н. Кутжанова**⁴, к. т. н. **Д. Д. Асылбекова**¹,
к. т. н. **Х. А. Аширбаев**¹, к. т. н. **О. З. Альчинбаева**³, **В. А. Колесникова**¹

¹ Южно-Казахстанский университет имени М. О. Ауэзова,
г. Шымкент, Республика Казахстан

² Поволжский государственный университет телекоммуникаций
и информатики, г. Самара, Россия

³ Международный Казахско-Турецкий университет
имени Ходжи Ахмеда Ясави, г. Туркестан, Республика Казахстан

⁴ Алматинский технологический университет, г. Алматы,
Республика Казахстан

УДК 669.054.82:628.477.6(574)

ПЕРЕРАБОТКА ОТВАЛЬНОГО ШЛАКА ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ С ЦЕЛЮ ЕГО КОМПЛЕКСНОЙ УТИЛИЗАЦИИ В КАЧЕСТВЕ ВТОРИЧНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Приведен обзор по методам переработки шлака от вельцевания, рассмотрены разные подходы и попытки ученых ряда стран, направленные на переработку таких шлаков. Установлено, что из огромного числа приведенных методов переработки шлаков от вельцевания нет ни одного, обладающего достаточной комплексностью его переработки. Кроме того, находящиеся в отвалах шлаки от вельцевания в настоящее время так и не нашли применения в качестве вторичного сырья. Определен элементный химический состав шлака от вельцевания, который представлен соединениями кальция, кремния, железа, алюминия, а также углеродом и тяжелыми цветными металлами в виде цинка и свинца. Таким образом, установлено, что эти шлаки на протяжении многих лет продолжают загрязнять окружающую среду.

Ключевые слова: техногенные отходы, отвалы шлака от вельцевания, железосодержащая добавка, портландцементный клинкер.

В современном мире ежегодно снижается содержание металлов в рудах, что обусловлено интенсивной добычей и переработкой богатых по содержанию руд разных металлов. При этом ежегодное количество отходов производства, содержащих как ценные металлы, так и другие полезные соединения, увеличивается [1]. Отходы, находящиеся в отвалах, содержат тяжелые цветные металлы, соединения кремния, кальция, алюминия, железа, негативно воздействуют на окружающую среду [2] и в то же время могут служить в качестве вторичного техногенного сырья. Так, в Казахстане в процессе извлечения цветных металлов на ряде предприятий начиная с 20-х годов прошлого столетия до настоящего времени образовалось значительное

количество отходов — шлаков от вельцевания, которые хранятся в отвалах, занимая плодородные земли и загрязняя окружающую среду. В этой связи рассмотрен мировой опыт методов комплексной переработки отвалов шлака от вельцевания.

При вельцевании природного и техногенного сырья (оксидные руды, кеки, шлаки) формируется клинкер, ценность которого зависит от типа перерабатываемого сырья. Так, клинкер, полученный из кеков цинкового производства, кроме 1–2 % Zn, 1–3 % Cu, 0,5–0,8 % Pb содержит значительное количество серебра и золота (300–600 г/т). В клинкерах, получаемых при вельцевании шлаков шахтной плавки свинцовых агломератов, содержатся Zn (0,9–1,0 %), Pb (0,1–0,3 %), Cu (0,5–1,0 %), благородные металлы. Клинкеры вельцевания ачисайских руд содержат небольшое количество меди, благородных металлов (следы), 0,6–0,7 % Zn, 0,1–0,2 % Pb. Все клинкеры содержат также Si (от 11 до 12 %), Fe (18–30 %) и C (от 18 до 24 %) [3].

Из-за разного состава клинкеров необходимо проведение анализа существующих методов



А. С. Колесников
E-mail: kas164@yandex.kz

переработки клинкеров. Методы переработки клинкеров условно делятся на два типа:

- комплексная переработка клинкера вельцевания цинксодержащих материалов с извлечением цветных и благородных металлов, углеродной составляющей с использованием железосодержащего материала и нерудных компонентов;

- использование клинкера вельцевания цинксодержащих материалов в качестве шихтовочного сырья в разных пирометаллургических технологиях.

В практике медного производства хорошо известен способ переработки клинкера с медно-цинковыми концентратами с применением агломерации и шахтной плавки. Введение в шихту 18–24 % клинкера приводит к получению бедных штейнов. Увеличение содержания клинкера в шихте агломерации до 29–34 % повышает температуру отходящих газов и осложняет работу турбоэксгаустеров [4]. Такой способ имеет еще один недостаток — «размазывание» Zn и Pb по продуктам переработки. Так, при переработке клинкера с медным концентратом на Карабашском медеплавильном заводе только 30 % Zn и 60 % Pb переходят в возгоны [3].

В промышленном масштабе были проведены испытания по переработке в КИВЦЭТном агрегате медно-цинковых концентратов и клинкеров текущего поступления и из отвалов, содержащих 2,24–5,76 % Cu, 0,68–1,66 % Pb, 0,8–1,38 % Zn, 16,2–27,7 % C, 26,56–30,48 % Fe, 5,45–6,06 % S, 14,1–15,01 % SiO₂ и 1,42–2,38 % CaO. При введении 10 % клинкера извлечение Cu в штейн составило 91,22 %. Цинковые возгоны содержали, %: Zn 72,18–72,96, Pb 4,75–5,11, Fe 1,3–1,38, (SiO₂ + CaO) 0,99–1,2, Cd 0,2–0,25, S 0,43–0,46. Процесс переработки проходил без каких-либо технологических отклонений с расходом электроэнергии на 1 т шихты 2411,3 кВт·ч. Однако, несмотря на это, остаточное содержание Zn в шлаках составило 9,46–10,68 %, Pb 0,28–0,43 % [5].

В АО «Балхашмедь» цинковый клинкер использовали взамен угля при плавке малосернистых концентратов в ПВ [6, 7]. Содержащиеся в клинкере элементное железо и углерод выполняют в жидкой фазе роль энергетических реагентов, которые при взаимодействии с кислородом выделяют тепло, необходимое для плавки. В присутствии клинкера уменьшается содержание Cu в шлаке, сокращается переокисление Zn. Замена угля на клинкер не приводит к технологическим осложнениям работы ПВ и способствует снижению температуры отходящих газов в котле-утилизаторе, газоотходах (за счет сокращения или полного отсутствия, догорания летучих составляющих угля).

Способ плавки клинкера [8] с подачей кислородсодержащего дутья на слой клинкера и в расплав в количестве, обеспечивающем пре-

имущественное окисление твердого углерода клинкера (в первом случае), и с подачей избыточного количества металлического железа клинкера для связывания серы клинкера и растворения в штейновой фазе (во втором случае) имеет следующие недостатки: незначительное тепловыделение в расплаве из-за окисления избыточного количества металлического железа клинкера, вызывающее необходимость использования сторонних источников тепла для поддержания ванны расплава в рабочем состоянии; принципиальное ограничение по максимальной степени обогащения получаемых штейнов по меди и невозможность получения из-за этого при переработке клинкера с содержанием меди менее 2,5 % (доля которого составляет более 50 % всего производимого и накопленного в отвалах) кондиционных штейнов, пригодных для индивидуального конвертирования. Последнее обстоятельство существенно ограничивает возможности промышленного использования этого способа.

Другой способ переработки клинкера цинкового производства [9], содержащего углерод и металлическое железо, включающий плавку клинкера при подаче окислительного дутья в расплав с получением жидких и газообразных продуктов плавки, также имеет недостатки: в частности, неудовлетворительную эксплуатационную надежность процесса плавки из-за высокой склонности ванны расплава к вспениванию, в результате чего возникают необратимые нарушения технологии вплоть до разрушения плавильного агрегата.

Клинкер завода «Укрцинк» был использован в качестве топливного агента при переработке бедных штейнов свинцовой плавки. В результате плавки шихты в шахтной печи были получены штейн с содержанием 14–16 % Cu и 9–10 % Pb и возгоны с содержанием 17–25 % Zn и 35 % Pb. Тем не менее в шлаках содержание Zn, Pb и Cu в сумме составило 2,5–2,9 % [10].

Разработана шихта для переработки цинксодержащих материалов плавкой с использованием клинкера вельцевания цинксодержащих материалов, включающая, мас. %: углеродистый восстановитель 5–9, оксид кальция 2–6, клинкер вельцевания 3–10, цинксодержавший материал — остальное [11]. В этой шихте клинкер играет роль восстановителя и одновременно железосодержащего материала. Использование такой шихты позволяет снизить расход кокса от 12–16 до 5–9 %, повысить извлечение Zn на 0,8 % — от 96 до 96,8 %, уменьшить расход электроэнергии на 50–100 кВт·ч/т цинка — от 3700 до 3650–3600 кВт·ч/т, увеличить производительность на 10 %.

Следует отметить работы ВНИИцветмета по самостоятельной переработке клинкеров вельцевания цинковых шлаков и ачисайской руды.

В институте были проведены лабораторные исследования обогащения свежего клинкера с получением угольного концентрата, содержащего 51,5–60,2 % углерода, при его извлечении 86–95 %. Кроме того, была исследована магнитная сепарация клинкера. Наиболее приемлемые показатели производства качественного угольного концентрата и максимального извлечения железа в магнитный концентрат получены при сочетании флотации и магнитной сепарации. При этом из ачисайского клинкера получены следующие продукты:

- магнитный концентрат с содержанием железа 56,3–60 % при его извлечении 67–70 %, который может быть использован в черной металлургии;

- угольный концентрат, содержащий 56,1–58,3 % углерода, при его извлечении 90,3–90,5 %;

- отвалы хвосты, выход которых составляет 55–59 %, с содержанием до 7 % железа и 2,3 % углерода; рекомендованы для производства стройматериалов [3].

Показана возможность получения из ачисайского клинкера строительных материалов, минеральной ваты [12], а также использования его в дорожном строительстве [13]. Подобная работа была проведена и с клинкерами Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината — УКСЦК (Cu 1,73 %, Zn 0,37 % и Pb 0,42 %). После измельчения клинкер подвергали мокрой магнитной сепарации. В магнитный концентрат извлекается до 90 % Fe и 85 % Cu. Из немагнитной фракции флотацией с использованием соснового масла был получен коксовый концентрат с извлечением в него до 90 % углерода. Отвалы хвосты магнитно-флотационного обогащения, содержащие в сумме до 0,54 % цветных металлов (Zn, Pb, Cu), могут быть использованы для производства строительных материалов. Немагнитную фракцию, в которой содержится значительно меньше меди и больше углерода, можно использовать при агломерации свинцовых концентратов [12].

Известна переработка клинкера вельцевания шлаков шахтной свинцовой плавки магнитной сепарацией с получением (25–30 %) ферромагнитного концентрата, содержащего 75–89 % Fe и 1–1,5 % Cu [14]. При этом магнитный концентрат использовали при фьюминговании шлаков, в шихте агломерации свинцового производства, при обогащении окисленных медных руд (взамен чугушной стружки), а из немагнитной фракции был получен угольный концентрат с содержанием 58 % C, который рекомендуется использовать при вельцевании вдуванием в печь или гранулированием с обортной пылью [15].

На заводе «Электроцинк» проводили эксперимент по обдувке клинкера сжатым воз-

духом (отдувке углерода) и с подачей угольно-воздушной смеси в голову вельц-печи. Однако несмотря на увеличение производительности (на 10 %) и снижение расхода коксика эксперимент был прекращен из-за ухудшения качества вельц-оксида из-за загрязнения его золой и углеродом [16].

Интересен опыт переработки богатого клинкера в Болгарии [17]. Клинкер, содержащий 2,23 % Cu, 1,31 % Zn, 1,25 % Pb, 19,1 % C, 20,0 % SiO₂, 4,47 % S, а также 200 г/т Ag и 12 Au, подвергают грохочению. Класс +16 мм отгружают на медеплавильные заводы, остальное (–16 мм) разделяют в тяжелой суспензии, после чего тяжелую фракцию отправляют на медеплавильный завод, а легкую используют в вельц-печах. При этом извлечение меди в продукты для металлургической переработки достигает 93 %.

Для переработки бедных по благородным металлам клинкеров используют более сложные технологические схемы с сочетанием флотации и магнитной сепарации. По данным Унипромеда, извлечение Cu и Au в перерабатываемые продукты может достигать 91,7 %, Ag 89,1 %. На зарубежных предприятиях возможно получение концентратов с 1,5 % Cu и 515–620 г/т Ag при содержании Cu в немагнитной фракции 0,05 %, C 80 % (Перу, завод Ла-Оройя) или с 1,6 % Cu, 3,2 г/т Au и 544 г/т Ag (Япония, завод Айдзу) [18, 19].

Технология ВНИИХТ предусматривает последовательное селективное выделение из клинкера меди и цинка выщелачиванием серной кислотой при 60–80 °C, извлечение золота и серебра из отмытого кека по сорбционной технологии с последующим выделением коксика флотацией [20, 21]. Сорбционная технология включает цианирование пульпы, что является недостатком технологии. Поэтому предлагается также технология извлечения золота и серебра с использованием бисульфита натрия. По этой технологии предполагается извлечение меди (до 90–95 %) в виде медного порошка, золота и серебра (до 85–90 и 55–65 % соответственно) в сплав Доре и 95 % угля в концентрат с содержанием до 90 % углерода.

Для извлечения цветных металлов из клинкеров вельцевания УКСЦК и ЧЭЦЗ (Челябинский электролитный цинковый завод) в Гинцветмете разработан хлоридовозгоночный способ в печи кипящего слоя [22–25]. Способ испытан на полупромышленной установке часовой производительностью 165 кг по сырью. Так, при переработке клинкеров УКСЦК, содержащих 1,89 % Cu, 2,43 % Zn, 0,87 % Pb, 250 г/т Ag и 5 г/т Au, при 1223–1273 К степень хлоридовозгонки металлов составила: Cu 86,5 %, Zn 79 %, Pb 93,2 %, Ag 93,8 %, Au 88 %. Несмотря на то что Кавказгипроцветметом был разработан технический проект на строительство установки по перера-

ботке клинкера завода «Электроцинк» производительностью 100 тыс. т/год, способ не нашел практической реализации. Недостатки способа: высокая продолжительность процесса (5,5 ч), большой расход концентрированного раствора CaCl_2 (30 % массы руды), сравнительно высокое остаточное содержание в огарке Zn (0,5 %) и Cu (0,25 %).

В КазХТИ разработан хлоридный способ переработки клинкеров УКСЦК в трубчатой вращающейся печи с совмещением в печи хлоридовозгонки цветных металлов и формированием цементного клинкера [26]. На предварительном этапе исследований было установлено, что углерод, присутствующий в клинкере (20 %), угнетает хлоридовозгонку цветных металлов. Поэтому хлоридовозгонку проводили с разубоженной шихтой (50 % известняка, 35 % клинкера, 9 % фосфогипса, 9,1 % CaCl_2). При 1373–1423 К в течение 1 ч степень хлоридовозгонки цветных металлов составила, %: Cu 87,34, Zn 88,93, Pb 96,44, Ag 90. Из огарка после помола с 5 % гипса был сформирован цемент марки М-300. Несмотря на то что экономический эффект по разработанному способу составляет около 10 долл. США/т клинкера, способ нельзя признать рациональным, так как он предусматривает переработку шихты, в которой на долю нерудных составляющих приходится 55,9 %.

В 90-е годы в ЗАО «Южполиметалл» началась переработка ачисайского клинкера с получением магнитного концентрата и кокса, которая так и не получила распространения

на других предприятиях, ограничившись поисковыми экспериментами. Однако технологические показатели этого процесса (в том числе извлечение цветных металлов) в специальной литературе не описаны.

В 2000-е годы в ЮКГУ имени М. О. Ауэзова (Казахстан) была предпринята очередная попытка по комплексной переработки отвалов шлака от вельцевания цинковых руд месторождения Ачисай. Разработанная технология позволяла отгонять свинцово-цинковые возгоны (до 98 %) и извлекать железо и кремний в сплав — низкокачественный ферросилиций. При этом процесс был энергозатратным, с образованием большого количества отходов (более 50 %), которые предлагали дробить на шлаковый щебень. Исследования прошли опытно-промышленную апробацию, но не были внедрены в производство [3, 27].

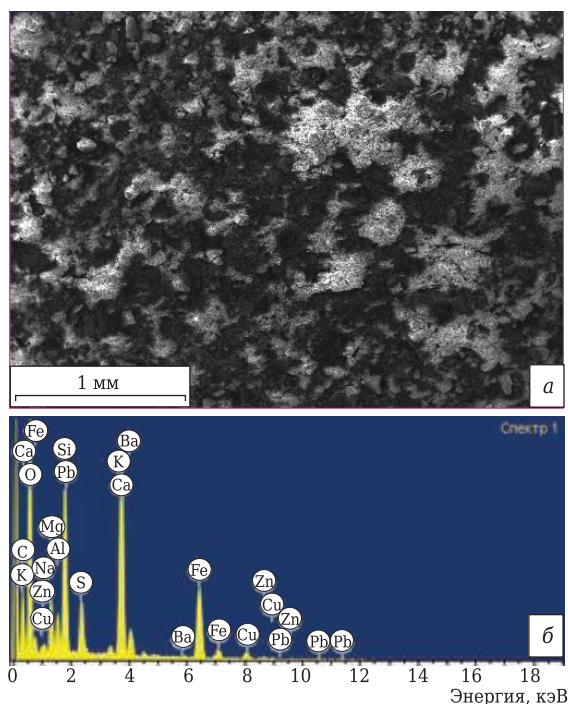
Ввиду продолжения работ, начатых и проводимых в Южно-Казахстанском университете имени М. О. Ауэзова, авторами настоящей статьи были проведены химический и элементный анализы шлака от вельцевания (см. рисунок) с целью его утилизации [28–59] методом комплексной переработки в качестве железосодержащей добавки при получении портландцементного клинкера [60–63]. Химический состав шлака от вельцевания АО «Ачполиметалл», %: CaO 14,87, SiO_2 18,12, MgO 2,81, Al_2O_3 4,75, Fe_2O_3 26,98, Zn 0,94, Pb 0,12, Cu 0,11, S 1,4, C 18,6, BaO 2,4, прочие 8,9.

Изучены результаты анализа химического состава шлака, которые ориентировочно совпадают с проведенными ранее исследованиями его химического состава с преобладанием содержания железа [3, 27, 34]. Кроме того, проба шлака от вельцевания была проанализирована на растровом электронном микроскопе для оценки элементного состава. Результаты исследований показали (см. рисунок), что настоящий отход в виде шлака от вельцевания содержит кальций, кремний, кислород, железо, алюминий (что также подтверждают полученные результаты ранее проведенного химического анализа [3, 27, 34]), которые необходимы для получения цементного клинкера.

Таким образом, на основании проведенного обзора, химического и электронномикроскопического анализов, можно сделать следующие выводы:

- несмотря на большое многообразие методов переработки шлаков от вельцевания, крупномасштабная переработка ачисайских шлаков до настоящего времени так и не проводится;

- на протяжении многих лет отвалы шлака от вельцевания металлургического комбината АО «Ачполиметалл» продолжают загрязнять окружающую среду;



Микрофотография (а) и результаты элементного анализа отхода металлургического производства (б)

– техногенный отход металлургического производства в виде шлака от вельцевания, образовавшегося в результате многолетней работы металлургического комбината АО «Ач-

полиметалл», является ценным минеральным сырьем и может быть использован в качестве железосодержащей добавки при получении портландцементного клинкера.

Библиографический список

1. **Fechet, R.** Mining wastes — sampling, processing and using in anufacture portland cement / R. Fechet, M. Zlagnan, A. Moanta, L. Ciobanu // Romanian Journal of Mineral Deposits. — 2010. — Vol. 84. — P. 67–70.
2. **Чантурия, В. А.** Инновационные процессы глубокой и комплексной переработки техногенного сырья в условиях новых экономических вызовов / В. А. Чантурия, И. В. Шадрюнова, О. Е. Горлова // Междуна- р. науч.-практ. конф. «Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных метал- лов». — Алматы : ИМиО, 2018. — С. 7–13. <https://doi.org/10.31643/2018-7.45>.
3. **Абдеев, М. А.** Вельцевание цинксвинцесодержа- щих материалов / М. А. Абдеев, А. В. Колесников, Н. Н. Ушаков. — М. : Металлургия, 1985. — 120 с.
4. **Кожяхметов, С. М.** Исследования в области тео- рии и технологии автогенных процессов : избр. тр. / С. М. Кожяхметов. — Алматы : 2005. — 400 с.
5. **Наталина, В. А.** Совместная плавка медно- цинковых концентратов и клинкера цинкового произ- водства автогенным способом / В. А. Наталина, С. М. Кожяхметов, А. Н. Будовский [и др.] // КИМС. — 1985. — № 6. — С. 55–58.
6. **Минсеитов, С. Р.** Переработка клинкера на БГМК : тез. докл. респ. конф. «Состояние и перспективы внедрения автогенных процессов в отрасли» / С. Р. Минсеитов, М. Ю. Раджибаев, Г. П. Мироевский [и др.]. — Балхаш : КазНИИНТИ, 1987. — С. 15, 16.
7. **Кожяхметов, С.** Испытания по переработке клин- кера в печах Ванюкова АО «Балхашмедь» С. Кожях- метов, Р. З. Жалелев, С. А. Квятковский // Сб. докл. V Межд. конф. по химии и технологии халькогенов, посв. 70-летию Е. А. Букетова. — Караганда, 1995. — 229 с.
8. **А. с. 1690393 СССР.** Способ переработки клинкера цинкового производства / Мечев В. В., Мызенков Ф. А., Куленов А. С., Багаев И. С., Гумаров Э. З., Глухов О. В., Калнин Е. И., Смаилов С. Д., Ключев Г. Ф. ; опубл. 15.06.94, Бюл. № 11.
9. **Калнин, Е. И.** Применение процесса Ванюкова для переработки клинкера цинкового производства / Е. И. Калнин, А. В. Гречко, А. В. Тарасов [и др.] // Цветная металлургия. — 1988. — № 8. — С. 25–27.
10. **Огородничук В. И., Коваленко А. С., Мальцев В. И.** // Цветные металлы. — 1983. — № 10. — С. 44, 45.
11. **А. с. 1097697 СССР.** Шихта для переработки цинк- содержащих материалов плавкой / А. В. Тарасов, В. И. Гель, В. А. Подлужная ; опубл. 15.06.1984, Бюл. № 22.
12. Физико-химические исследования в металлургии свинца и цинка : сб. статей / под общ. ред. М. С. Гецки- на. — Усть-Каменогорск : ВНИИцветмет, 1980. — 106 с.
13. **Абдеев, М. А.** Извлечение ценных компонентов из отвальных продуктов производства тяжелых цветных металлов / М. А. Абдеев, А. И. Юсупова, В. М. Пискунов, А. В. Колесников. — М. : Цветметинформация, 1980. — 48 с.
14. **Топчаев, В. П.** Использование коксика клинкера для интенсификации процесса вельцевания / В. П. Топчаев, Н. В. Ходов, А. Н. Давидсон, Г. А. Енутаев // Цветные металлы. — 1972. — № 1. — С. 23, 24.
15. **Колесников, А. В.** Влияние соединений кальция и магния на отгонку цинка при производстве цинковых белил / А. В. Колесников, А. Г. Пусько, А. А. Дивак // Цветные металлы. — 1977. — № 6. — С. 15–17.
16. **Снурников, А. П.** Комплексное использование минеральных ресурсов в цветной металлургии / А. П. Снурников. — М. : Металлургия, 1965. — 358 с.
17. **Митрофанов, С. И.** Комбинированные процессы переработки руд цветных металлов / С. И. Митрофа- нов, В. И. Мещанинова, А. В. Курочкина [и др.]. — М. : Недра, 1998. — 230 с.
18. **Феттерольф, Л. Д.** Электроплавка цинково- го клинкера на зеркальный чугун на заводе фирмы Нью-Джерси Цинк / Л. Д. Феттерольф // Материалы 28-й конференции по электроплавке. — 1970. — Т. 2, № 15. — С. 409–422.
19. AIME World symposium on mining and metallurgy of lead and zinc: extractive metallurgy of lead and zinc / Ed. by C. H. Cotterill and J. M. Cigan. — New York : American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1970. — 865 p.
20. **Зайцев, В. Я.** Металлургия свинца и цинка / В. Я. Зайцев, Е. В. Маргулис. — М. : Металлургия, 1985. — 269 с.
21. **Санакулов, К. С.** Переработка шлаков медного производства / К. С. Санакулов, А. С. Хасанов. — Таш- кент : ФАН, 2007. — 238 с.
22. **Зак, М. С.** Полупромышленные испытания хло- ридовозгонного обжига клинкера в кипящем слое / М. С. Зак, Е. Ф. Чехова, А. И. Довершин, В. С. Селявин // Сб. науч. тр. Гинцветмета «Совершенствование технологии производства тяжелых цветных метал- лов». — М. : ЦНИИцветмет, 1983. — С. 35–43.
23. **Зак, М. С.** Исследование закономерностей хло- ридовозгонного обжига клинкера ЧЭЦЗ / М. С. Зак, Е. Ф. Чехова // Сб. науч. тр. Гинцветмета «Совершенство- вание технологии производства тяжелых цветных металлов». — М. : ЦНИИцветмет, 1983. — С. 22–29.
24. **Доверман, А. И.** Разработка и исследование основных узлов температурного оформления процес- са хлоридовозгонного обжига в кипящем слое и их влияние на технологию процесса : автореф. ... канд. техн. наук. — М. : Гинцветмет, 1983. — 23 с.
25. **Тарасов, А. В.** Извлечение ценных компонентов из клинкеров цинкового производства / А. В. Тарасов, М. С. Зак // Цветная металлургия. — 1990. — № 6. — С. 46–48.
26. **Оспанов, С. С.** Хлоридная технология переработ- ки свинцово-цинковых промпродуктов и труднообо- гатимых руд : автореф. ... канд. техн. наук. — Алма- Ата, 1985. — 29 с.
27. **Колесников, А. С.** Технология переработки отхо- дов цинковой промышленности с получением ферро- сплава и возгонов цветных металлов / А. С. Колесни-

- ков, Б. А. Капсаямов, О. Г. Колесникова [и др.] // Вестн. ЮУрГУ. — 2013. — № 1. — С. 34–39.
28. **Kolesnikov, A. S.** Kinetic investigations into the distillation of nonferrous metals during complex processing of waste of metallurgical industry / A. S. Kolesnikov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 1–5. <https://doi.org/10.3103/S1067821215010113>.
29. **Andrianov, I. K.** Finite-element model of the shell-shaped half-pipes forming for blanks behavior investigating during corrugating at the stamping / I. K. Andrianov, A. V. Stankevich // International science and technology conference EASTCONF 2019, Vladivostok, 01–02 march 2019. — P. 1–3. DOI: 10.1109/EastConf.2019.8725322.
30. **Гельманова, З. С.** Особенности образования и использования вторичных ресурсов в металлургическом производстве / З. С. Гельманова, Д. М. Жаксыбаев // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. — 2016. — № 7. — С. 749–753. URL: <https://applied-research.ru/ru/article/view?id=9954> (дата обращения: 23.01.2020).
31. **Vasileva, N. V.** Process control quality analysis / N. V. Vasileva, E. R. Fedorova // Tsvetnye Metally. — 2020. — № 10. — P. 70–76. DOI: 10.17580/tsm.2020.10.10.
32. **Sokova, S. D.** The choice of durable blocking waterproofing mathematical method / S. D. Sokova, N. V. Smirnova // J. Phys.: Conf. Series. — 2019. — Vol. 1425. — Article 012046. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1425/1/012046> (2019).
33. **Аксенова, Л. Л.** Использование отходов предприятий черной и цветной металлургии в строительной индустрии / Л. Л. Аксенова, Л. В. Хлебених // Технические науки в России и за рубежом: материалы III Междунар. науч. конф. (Москва, июль 2014 г.). — М.: Буки-Веди, 2014. — С. 106–108. URL <https://moluch.ru/conf/tech/archive/90/5669/> (дата обращения: 23.01.2020).
34. **Колесников, А. С.** Термодинамическое моделирование химических и фазовых превращений в системе шлак от вельцевания–углерод / А. С. Колесников, Г. С. Кенжибаева, Н. Е. Ботабаев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2020. — № 5. — С. 45–49. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2020-5-45-49>.
- Kolesnikov, A. S.** Thermodynamic modeling of chemical and phase transformations in a waelz process-slag–carbon system / A. S. Kolesnikov, G. S. Kenzhibayeva, N. E. Botabaev [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 61, № 3. — P. 289–292. <https://doi.org/10.1007/s11148-020-00474-4>.
35. **Satbaev, B. N.** Environmental technology for the integrated disposal of man-made wastes of the metallurgical industry: self-curing, chemically resistant refractory mass / B. N. Satbaev, A. I. Koketaev, E. O. Aimbetova [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 3. — P. 318–322. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00360-8>.
- Самбаев, Б. Н.** Природоохранная технология комплексной утилизации техногенных отходов металлургической промышленности: самоспекающаяся химически стойкая огнеупорная масса / Б. Н. Самбаев, А. И. Кокетаев, Е. О. Айметова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2019. — № 6. — С. 64–68.
36. **Sokova, S. D.** Bentonite grout backfill technology for underground structures / S. D. Sokova, N. V. Smirnova // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. — 2019. — Vol. 661. — Article 012100. DOI: 10.1088/1757-899X/661/1/012100.
37. **Vasilyeva, N. V.** Implementation of fuzzy logic in the smelting process of control algorithms of copper-nickel sulfide materials / N. V. Vasilyeva, P. V. Ivanov // J. Phys.: Conf. Series. — 2019. — Vol. 1384. — Article 012065. DOI: 10.1088/1742-6596/1384/1/012065.
38. **Кожыхан, А. К.** Научно-технологический анализ вторичной переработки техногенных отходов энергетики и горно-химических предприятий / А. К. Кожыхан, Ш. М. Умбетова // Молодой ученый. — 2009. — № 12. — С. 54–57. URL <https://moluch.ru/archive/12/898/> (дата обращения: 23.01.2020).
39. **Andrianov, I.** The stress-strain state simulation of the aircraft fuselage stretch forming in the ANSYS / I. Andrianov, A. Stankevich // J. Phys.: Conf. Series. — 2019. — Vol. 1333. — Article 08202. DOI: 10.1088/1742-6596/1333/8/082002.
40. **Kolesnikov, A. S.** Chemical and phase transitions in oxidized manganese ore in the presence of carbon / A. S. Kolesnikov, I. V. Sergeeva, N. E. Botabaev [et al.] // Steel in Translation. — 2017. — Vol. 47, № 9. — P. 605–609. <https://doi.org/10.3103/S0967091217090078>.
41. **Andrianov, I. K.** The finite element simulation of the stamping die optimal topology / I. K. Andrianov, S. V. Belykh // International science and technology conference EASTCONF 2019, Vladivostok, 01–02 march 2019. — P. 1–3. DOI: 10.1109/EastConf.2019.8725410.
42. **Маннанова, Г. В.** Техника и технология утилизации твердых отходов / Г. В. Маннанова. — М.: Знание, 2007. — 24 с.
43. **Sokova, S. D.** Reliability assessment of waterproofing systems of buildings underground parts. 14.07.2018 / S. D. Sokova, N. V. Smirnova // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. — 2018. — Vol. 365. — Article 052028. DOI: 10.1088/1757-899X/365/5/052028.
44. **Abdrakhimova E. S.** Study of acid-resistant material properties based on nonferrous metallurgy waste using regression analysis / E. S. Abdrakhimova // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 56, № 5. — P. 510–516. <https://doi.org/10.1007/s11148-016-9878-9>.
- Абдрахимова, Е. С.** Исследование характеристик кислотоупоров на основе отходов цветной металлургии с применением регрессионного анализа / Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2015. — № 9. — С. 54–61.
45. **Vasilyeva, N. V.** Quality analysis of technological process control / N. V. Vasilyeva, N. I. Koteleva, P. V. Ivanov // International Journal for Quality Research. — 2018. — Vol. 12, № 1. — P. 111–128. DOI: 10.18421/IJQR12.01-07.
46. **Peng, Zhiwei.** Slag metallurgy and metallurgical waste recycling / Zhiwei Peng, Dean Gregurek, Christine Wenzl, Jesse F. White // JOM. — 2016. — Vol. 68, № 9. — P. 2313–2315. <https://doi.org/10.1007/s11837-016-2047-2>.
47. **Kolesnikov, A. S.** Review of the processing of minerals and technogenic sulfide raw material with the extraction of metals and recovering elemental sulfur by electrochemical methods / A. S. Kolesnikov, V. N. Naraev, M. I. Natorhin [et al.] // Rasayan Journal of Chemistry. — 2020. — Vol. 13, № 4. — P. 2420–2428. <http://dx.doi.org/10.31788/RJC.2020.1346102>.
48. **Vasilyeva, N. V.** Development of a control subsystem to stabilize burden materials charging into a furnace /

N. V. Vasilyeva, P. V. Ivanov // J. Phys. : Conf. Series. — 2019. — Vol. 1210. — Article 012158. DOI: 10.1088/1742-6596/1210/1/012158.

49. **Khoroshavin, L. B.** Problems of technogenic resources / L. B. Khoroshavin, V. A. Perepelitsyn, D. K. Kochkin // Refract. Ind. Ceram. — 1998. — Vol. 39, № 9/10. — P. 366–368. <https://doi.org/10.1007/BF02770604>.

Хорошавин, Л. Б. Проблемы техногенного сырья / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын, Д. К. Кочкин // Огнеупоры и техническая керамика. — 1998. — № 10. — С. 15–18.

50. **Andrianov, I. K.** Optimization model of thermal loading of multilayer shells based on the strength criterion / I. K. Andrianov // International science and technology conference EASTCONF 2019, Vladivostok, October 2019. — P. 1–4. DOI: 10.1109/FarEastCon.2019.8934017.

51. **Dana-Adriana, Iluțiu-Varvara.** Researching the hazardous potential of metallurgical solid wastes / Iluțiu-Varvara Dana-Adriana // Pol. J. Environ. Stud. — 2016. — Vol. 25, № 1. — P. 147–152. <https://doi.org/10.15244/pjoes/60178>.

52. **Sokova, S. D.** Innovative technological solutions to ensure the reliability of operated buildings / S. D. Sokova, N. V. Smirnova // Journal MATEC Web of Conferences. — 2018. — Vol. 251. — Article 06018. DOI: 10.1051/mateconf/201825106018.

53. **Kolesnikov, A. S.** Thermodynamic simulation of chemical and phase transformations in the system of oxidized manganese ore – carbon / A. S. Kolesnikov, I. V. Sergeeva, N. E. Botabaev [et al.] // Izvestiya Ferrous Metallurgy. — 2017. — Vol. 60, № 9. — P. 759–765. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-9-759-765>.

54. **Wellington, L. Ferreira.** Incorporation of residues from the minero-metallurgical industry in the production of clay-lime brick / L. Ferreira Wellington, Érica L. Reis, Rosa M. F. Lima // Journal of Cleaner Production — 2015. — Vol. 87. — P. 505–510. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.09.013>.

55. **Vasilyeva, N. V.** Statistical methods of evaluating quality of technological process control of trends of main parameters dependence / N. V. Vasilyeva, E. R. Fedorova // J. Phys.: Conf. Series. — 2018. — Vol. 1118. — Article 012046. DOI: 10.1088/1742-6596/1118/1/012046.

56. **Satbaev, B. N.** Environmental technology for the integrated disposal of man-made wastes of the metallurgical industry: self-curing, chemically resistant

refractory mass / B. N. Satbaev, A. I. Koketaev, É. O. Aimbetova [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 3. — P. 318–322. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00360-8>.

57. **Andrianov, I. K.** Modeling of effective material distribution of stamping equipment in forming processes / I. K. Andrianov // International science and technology conference EASTCONF 2019, Vladivostok, October 2019. — P. 1–3. DOI: 10.1109/FarEastCon.2019.8933949.

58. **Vasilyeva, N. V.** Real-time control data wrangling for development of mathematical control models of technological processes / N. V. Vasilyeva, E. R. Fedorova, N. I. Koteleva // J. Phys. : Conf. Series. — 2018. — № 1015. — Article 32067. DOI: 10.1088/1742-6596/1015/3/032067.

59. **Satbaev, B.** Rice husk research: from environmental pollutant to a promising source of organo-mineral raw materials / B. Satbaev, S. Yefremova, A. Zharmenov [et al.] // Materials. — 2021. — Vol. 14, № 15. — P. 4119. <https://doi.org/10.3390/ma14154119>.

60. **Boikov, A.** Synthetic data generation for steel defect detection and classification using deep learning / A. Boikov, V. Payor, R. Savelev [et al.] // Symmetry. — 2021. — Vol. 13, № 7. — P. 1176. <https://doi.org/10.3390/sym13071176>.

61. **Efremova, S. V.** Scientific and technical solutions to the problem of utilization of waste from plant- and mineral-based industries / S. V. Efremova // Russ. J. Gen. Chem. — 2012. — Vol. 82. — P. 963–968. <https://doi.org/10.1134/S1070363212050295/>.

62. **Vasilyeva, N.** Big data as a tool for building a predictive model of mill roll wear / N. Vasilyeva, E. Fedorova, A. Kolesnikov // Symmetry. — 2021. — Vol. 13, № 5. — P. 859. <https://doi.org/10.3390/sym13050859/>.

63. **Классен, В. К.** Энергоресурсосбережение в производстве цемента / В. К. Классен // Современные наукоемкие технологии. — 2004. — № 1. — С. 58, 59. URL: <http://top-technologies.ru/ru/article/view?id=21554> (дата обращения : 16.12.2020). ■

Получено 04.02.21

© А. С. Колесников, Б. Е. Серикбаев, А. Л. Золкин,
Г. С. Кенжибаева, Г. И. Исаев, Н. Е. Ботабаев,
Ш. К. Шапалов, О. Г. Колесникова, Г. М. Изтлеуов,
А. Ж. Суйгенбаева, А. Н. Кутжанова,
Д. Д. Асылбекова, Х. А. Аширбаев,
О. З. Альчинбаева, В. А. Колесникова, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Ceramitec 2021
Technologies · Innovations · Materials

■ 16–19 ноября 2021 г.
■ г. Мюнхен, Германия

Hot spot for the ceramics industry

www.ceramitec.com

УДК 666.7;66.041.3-65

НЕЛИНЕЙНАЯ НАГРЕВАТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА МОДУЛЬНО-СПУСКОВЫХ И ПЛАТФОРМЕННЫХ ПЕЧЕЙ ДЛЯ ОБЖИГА СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрена конструкция подвесной нелинейной нагревательной системы модульно-спусковых и платформенных печей для обжига вермикулита и других сыпучих материалов. Ранее конструкция линейных нагревательных систем не обеспечивала однородного нагрева термообрабатываемых материалов, материал в пристеночных зонах недополучал достаточной тепловой энергии. Кроме того, перегрев центральной зоны увеличивал частоту перегорания самих нагревателей, что сказывалось на надежности печи. Применение нелинейной нагревательной системы изменило это распределение на противоположное. Мощность пристеночного нагревателя превысила мощность центрального в 1,2–1,36 раза в зависимости от соотношения диаметров тонких и толстых (диаметром 4 мм) нагревателей. При этом не только выросла их электрическая мощность, но увеличились и потоки теплового излучения, падающие на поверхность пода, что привело к увеличению температуры обрабатываемого материала. Полученные значения температуры зерен вермикулита в пристеночных зонах модуля обжига превышают температуру вермикулита в центральной зоне на 26 %, при этом она достаточна для качественного вспучивания материала. Благодаря использованию нелинейной нагревательной системы произошло перераспределение температур на нагреваемых поверхностях в пользу относительно холодных пристеночных зон: тепловая картина изменилась на противоположную, т. е. холодные пристеночные зоны стали относительно горячими.

Ключевые слова: нелинейная нагревательная система, модульно-спусковая печь, платформенная печь, вермикулит, неоднородное распределение температур, относительная электрическая мощность, относительная температура.

ВВЕДЕНИЕ

В 2015 г. была построена и испытана первая опытная электрическая платформенная печь с качающимся подом, реализовавшая новую концепцию печных агрегатов для обжига вермикулита и других термоактивируемых сыпучих материалов [1], которая показала возможность доведения удельной энергоемкости его обжига до 65–80 мДж/м³ в зависимости от вида и размерности исходного сырья.

Печи предшествовавшей концепции — модульно-спусковые — в силу конструктивных особенностей (использование наклонных модулей с разгонным движением обжигаемого материала и др.) не позволяли достигнуть таких показателей до тех пор, пока не были разработаны новые оригинальные конструкции, позволившие практически удвоить производительность

при неизменном потреблении электроэнергии [2, 3]. Новая нелинейная нагревательная система, пригодная для использования в обоих типах печных агрегатов, обеспечит качество обжига и дополнительное повышение их энергоэффективности.

Основными особенностями платформенных печей являются минимизированное рабочее пространство модулей обжига, а также новое устройство быстросъемных подвесных нагревательных систем и транспортирование обжигаемого сырья в тепловом поле с постоянной скоростью при непрерывном потоке частиц вермикулитового концентрата или другого материала. За счет этого достигается не только высокая энергоэффективность, но и максимальная надежность.

Однако один из недостатков электрических модульно-спусковых печей есть и у печей новой конструкции — неравномерное тепловое поле в пространстве обжига, что требует некоторого завышения тепловой мощности для обеспечения качественной термообработки сырья.

Первые печи имели нагревательную систему в виде набора одиночных нагревателей из



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

ленточного нихрома, соединенных в последовательную электрическую цепь и расположенных на основании модулей обжига. От этой схемы пришлось отойти при использовании подвесных нагревательных систем [1–3].

Цель данной работы — усовершенствование модульно-спусковых печей и печей с подвижным подом путем использования новой конструкции быстросъемных подвесных нелинейных нагревательных систем в модулях обжига.

АНАЛИЗ НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЬНО-СПУСКОВЫХ ПЕЧЕЙ

На рис. 1 показаны нагревательные системы модулей обжига двух типов печей — электрической модульно-спусковой, выполненной из ленточного нихрома (см. рис. 1, а), и платформенной, выполненной из проволоочного нихрома (см. рис. 1, б). Первая система устанавливается в печи под углом 45° к горизонту, как и сам модуль, сопряженный с двумя другими для перекачки термообрабатываемого материала под действием тяжести частиц — так работают гравитационные спуски [4]. Вторая система может устанавливаться как горизонтально, так и полого наклонно, над колеблющимся подом платформенной печи в зависимости от ее конструкции. Обе относятся к линейным нагревательным системам, в которых и шаг расстановки электронагревателей и их сечение постоянны.

Модульно-спусковая опытно-промышленная печь, на которой проводили измерения температур (см. рис. 1, а), включала три модуля обжига с двенадцатью нагревателями в каждом. По сечению А–А показаны выборочно температуры на поверхности обжига между нагревателями, а по сечению Б–Б — температуры самих нагревателей. Изменение температуры по продольному сечению А–А связано с наклонным положением модулей, которое вызывает тепловую воздушную тягу в пространстве обжига и охлаждение их огнеупорного основания в нижней и верхней частях. Этот недостаток полностью устраняется в платформенных печах с подвижным подом. Платформа с подом в такой печи совершает низкочастотные асимметричные колебания, при которых создается вибротранспортный эффект, хорошо изученный и широко применяющийся в технике [5].

На рис. 2, а показан график зависимости температуры по сечению А–А (см. рис. 1) от положения точки измерения по всей длине огнеупорной поверхности модуля обжига, построенный по экспериментальным данным.

Видно, что при наклонном положении модулей обжига температура их поверхности, по которой скатываются вспучивающиеся зерна вермикулита или другого термообрабатываемого материала, изменяется незначительно, достигая наивысшего значения примерно в центре модуля. Такая картина имеет место не толь-

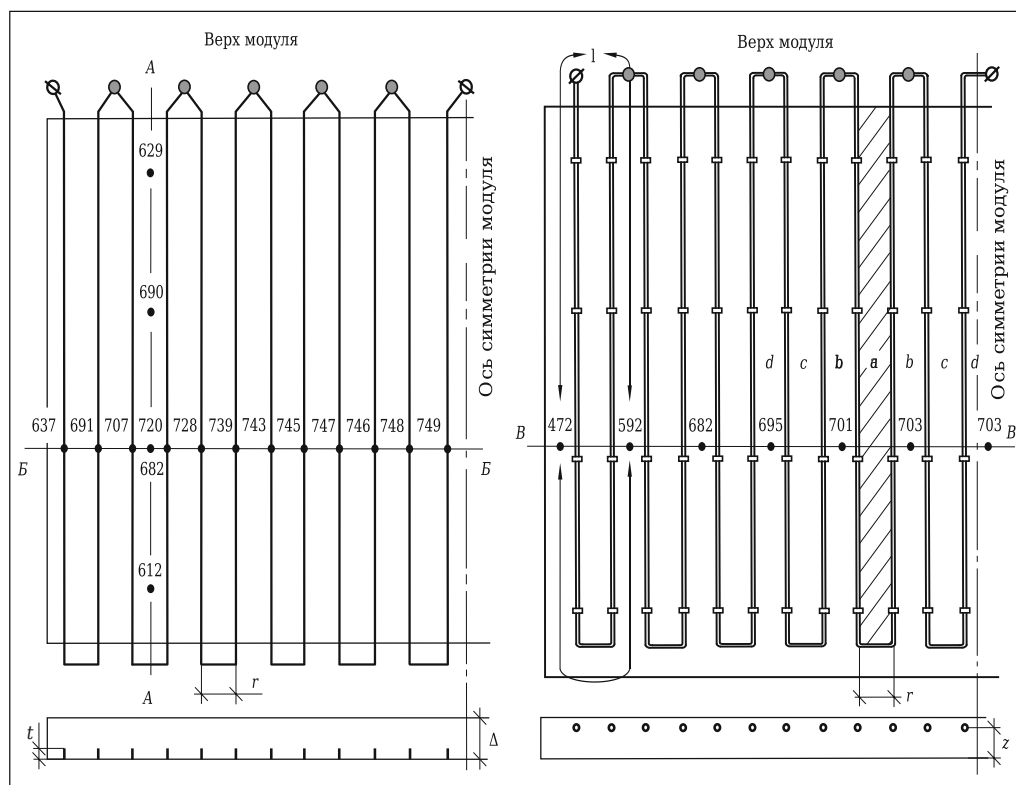


Рис. 1. Линейные нагревательные системы модульно-спусковой (а) и платформенной печей (б)

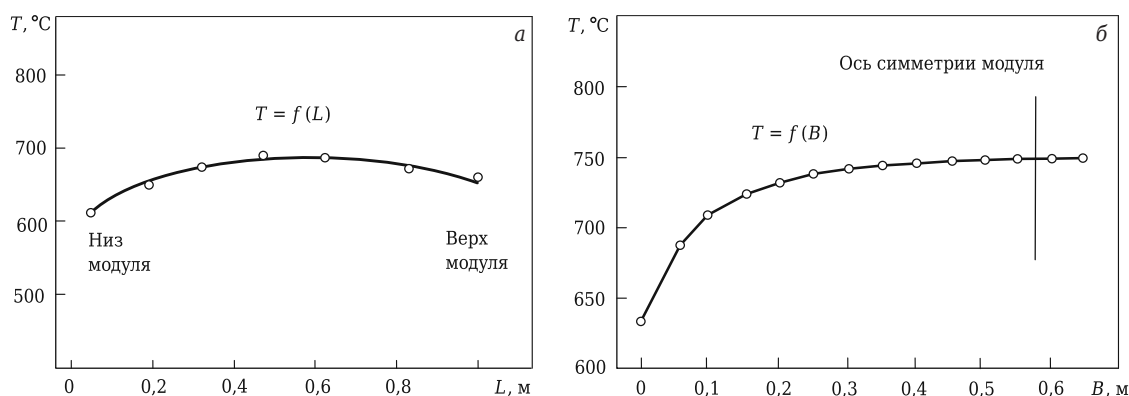


Рис. 2. Изменение температуры поверхности модуля по продольному сечению А–А (а) и распределение температуры нагревателей из ленточного нихрома по сечению Б–Б (б)

ко в сечении А–А, но и в любом из продольных сечений. При этом в пристеночных зонах модулей абсолютные значения температур несколько ниже, чем в сечении А–А. Чтобы устранить продольный градиент температур, достаточно обеспечить движение термообрабатываемому материалу с постоянной скоростью при горизонтальном положении поверхности обжига, что полностью исключает воздушную тягу [4], которая и приводит к данной неоднородности.

Второй недостаток — неравномерное распределение температуры самих нагревателей по ширине модулей. На рис. 2, б показан график зависимости температуры нагревателей по сечению Б–Б (см. рис. 1, а) от пристеночной зоны модуля слева до оси его симметрии, построенный по экспериментальным данным [4]. Распределение температур происходит не только на электронагревателях, но и на поверхности модулей в печах обоих типов. Для примера, на рис. 1, б показано экспериментально полученное распределение температур на поверхности подвижной подовой платформы горизонтальной платформенной печи, а на рис. 3 — график этого распределения по ширине модуля.

Термообрабатываемый материал в процессе обжига в боковых зонах модулей недополучает необходимую тепловую энергию, а это требует увеличения тепловой и электрической мощности печного агрегата и сопровождается их

неоправданными потерями. Печь, работающая в таком режиме, потребляет больше электроэнергии, чем это требовалось бы при отсутствии градиента температур.

УСТРОЙСТВО И РАБОТА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЕЧИ С ПОДВЕСНОЙ НАГРЕВАТЕЛЬНОЙ СИСТЕМОЙ

Платформенная электропечь с подвижным подом и подвесной нагревательной системой для обжига вермикулитовых концентратов показана на рис. 4. Сырье дозатором подается на подовую поверхность 1 из жаростойкой стали, соединенную с платформой 2, установленной на роликах 3 в направляющих полозьях 4 рамы. При запуске регулируемого электродвигателя 5 его эксцентриковый вал 6 через плунжер 7 сжимает-разжимает пружину 8, которая вводит платформу с подом в режим околорезонансных колебаний x на частоте, примерно равной собственной частоте платформы 8–9 Гц.

В такой динамической системе ключевую роль играет специальный нелинейный упругий элемент 9 [6], создающий асимметричные колебания, при которых частицы подвергаемого термообработке материала перемещаются пульсирующими однонаправленными движениями с постоянной средней скоростью, определяемой частотой и амплитудой колебаний платформы [5].

Перемещение потока частиц материала происходит в неоднородном тепловом поле, создаваемом электронагревателями 10, закрепленными фиксаторами 11 и креплениями 12 в виде хомутиков 13 под термокрышкой печи 14.

Процесс обжига вермикулита отличается скоротечностью и в зависимости от размерной группы концентрата занимает от 2,5 до 3,2 с [1].

Линейная нагревательная система рассматриваемой печи состоит из проволочных нагревателей с одинаковыми диаметром и площадью сечения, поэтому отмеченный выше второй не-

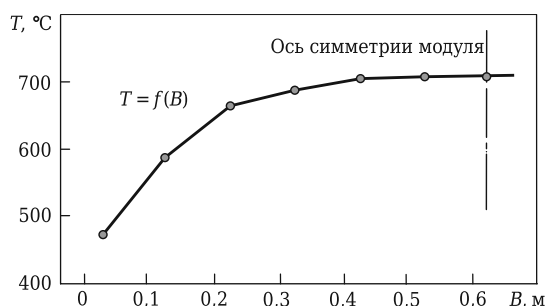


Рис. 3. Экспериментальное распределение температур на поверхности подвижного пода платформенной печи

достаток сохраняется, так как эти нагреватели не обеспечивают равные температуры нагрева вспучиваемого вермикулита или иного термообрабатываемого материала по всей ширине модуля. В центральной части сыпучий материал на любом выделенном фрагменте противня получает значительно больше тепловой энергии от нагревателей, расположенных над ним, и от соседних нагревателей справа и слева от него.

Материал на фрагменте, выделенном в пристеночных зонах, получит меньше теплоты — только от нагревателей, расположенных над ним, и от соседних нагревателей, расположенных только с одной стороны.

Если учесть, что нагреватели, закрепленные по краям термодомышки над пристеночными зонами противня подвижного пода, менее нагреты, чем нагреватели в центральной зоне, то очевидно, что и сыпучему материалу, движущемуся в этих зонах, тепловой энергии достается меньше. Поэтому сыпучий материал (например, вермикулит) в центральной зоне модуля вспучивается качественно и имеет наименьшую насыпную плотность, а вермикулит, выходящий из печи, по его краям остается недовспученным и имеет сравнительно большую плотность. Эту разность насыпных плотностей проверяли в процессе работы опытной платформенной печи, и это доказывает, что в целом вермикулитовый концентрат вспучивается некачественно, т. е. не в полной мере, как он мог бы вспучиваться, если бы температура нагревателей, расположенных по краям противня, была больше, чем температура нагревателей в его центре, а температура всех зон противня была бы одинаковой.

Из-за перегрева перегорание нагревательных элементов в центральной зоне модуля происходит значительно чаще, чем в пристеночных зонах, что снижает надежность печного агрегата. Это является еще одним недостатком линейных подвесных систем и требует перераспределения тепловой мощности.

Влияние соседних электронагревателей на зону нагрева под выбранной парой нагревателей огнеупорной поверхности (заштрихованная зона *a* на рис. 1, б) изучали аналитически и проверяли экспериментально на одной из опытно-промышленных печей [4].

На рис. 5 показано распределение угловых коэффициентов φ , показывающих долю идущих

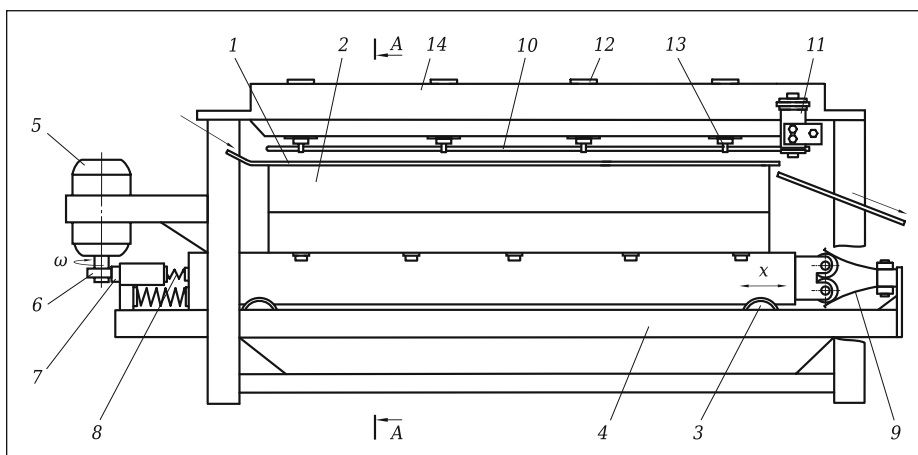


Рис. 4. Устройство однофазной электропечи с подвесной нагревательной системой

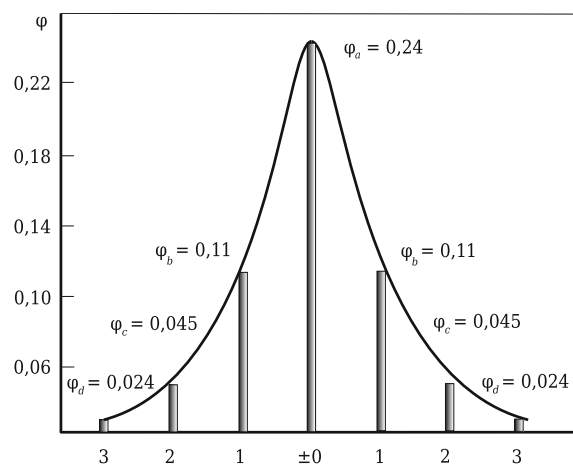


Рис. 5. Распределение угловых коэффициентов

от соседних пар нагревателей потоков тепловых мощностей [7] из зон *b*, *c* и *d* (см. рис. 1, б) в общей сумме тепловой мощности, падающей на поверхность выбранной зоны *a*. Уже в зоне *c* угловой коэффициент равен 0,045, а отношение угловых коэффициентов 0,24/0,045 равно 5,3. В третьей из выбранных зон *d* угловой коэффициент φ_d в десять раз меньше, чем в основной зоне *a* с коэффициентом $\varphi_a = 0,24$. Следовательно, влияние третьей соседней зоны вообще можно не учитывать.

Линейная система должна быть модернизирована путем определения сечений электронагревателей в зависимости от их расположения в модуле печи.

НЕЛИНЕЙНАЯ ПОДВЕСНАЯ НАГРЕВАТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА

Чтобы обеспечить максимально однородное распределение температур на поверхности модуля платформенной или модульно-спусковой печи, разработана и запатентована нелинейная нагревательная система [8].

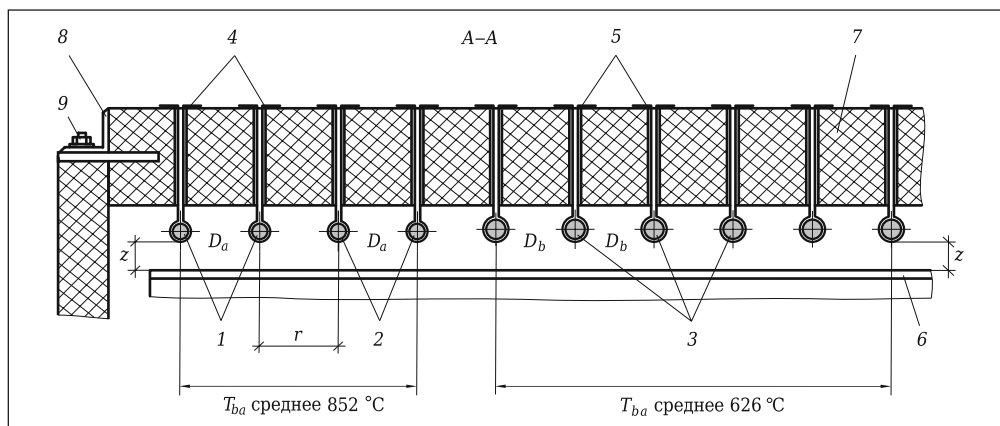


Рис. 6. Подвесная нелинейная нагревательная система (сечение термокрышки A-A по рис. 4)

На рис. 6 показана самая простая подвесная нелинейная нагревательная система (сечение A-A на рис. 4) со ступенчатым переходом нагревателей от одного диаметра к другому. Она содержит нагреватели малого диаметра D_a 1, 2, расположенные в пристеночной зоне, и нагреватели 3 с большим диаметром D_b . При этом крепления 4 и 5 у них имеют разную длину с тем, чтобы зазор z относительно поверхности противня 6 был одинаковым (см. рис. 6). Все нагреватели с помощью своих креплений удерживаются под термокрышкой 7, выполненной из керамовермикулитовой плиты, окантованной уголком 8 и закрепленной резьбовым соединением 9 на термоизолирующей боковой стенке модуля обжига.

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВОЙ МОЩНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ НАГРЕВАТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

Уравнение баланса электрической мощности для нелинейной нагревательной системы, показанной на рис. 6, можно записать в виде

$$IU = 2nIU_1 + mIU_2, \quad (1)$$

где I — сила тока в цепи нагревателей, А; U — фазное напряжение на краях нагревательной системы, В; U_1 — напряжение на концах проволоочных нагревателей диаметром D_a , В; U_2 — напряжение на концах проволоочных нагревателей диаметром D_b , В; n — количество нагревателей диаметром D_a у одной из пристеночных (краевых) зон; m — общее количество нагревателей диаметром D_b .

Выразим напряжения U_1 и U_2 через удельное сопротивление нихрома ρ , длины l_a и l_b и диаметры проволоочных нагревателей:

$$U_1 = I\rho \frac{4l_a}{\pi D_a^2}, \quad (2)$$

$$U_2 = I\rho \frac{4l_b}{\pi D_b^2}, \quad (3)$$

При подстановке полученных выражений в формулу (1) и ее преобразовании с учетом равенства длин всех нагревателей $l_a = l_b = l$ получим

$$U = \frac{4I\rho l}{\pi} \left(\frac{2n}{D_a^2} + \frac{m}{D_b^2} \right). \quad (4)$$

Решим уравнение (4) относительно силы тока в цепи, А:

$$I = \frac{U\pi}{4\rho l \left(\frac{2n}{D_a^2} + \frac{m}{D_b^2} \right)}. \quad (5)$$

При $n = 2$ и $m = 8$, задавая значение D_b , равное 4 мм (const), и ряд значений D_a , можно построить график зависимости силы тока I в цепи нагревателей от диаметра D_a пристеночных нагревателей малого диаметра (рис. 7). Расчет по формуле (5) производили при $D_b = 0,004$ мм, $l = 0,8$ м и плотности нихрома $\rho = 1,1 \cdot 10^{-6}$ Ом·м [9].

Задавая значения диаметров D_a , например 2,8, 3,0, 3,2 и 3,5 мм при соответствующих значениях I 194, 204, 220 и 237 А, получаем поте-

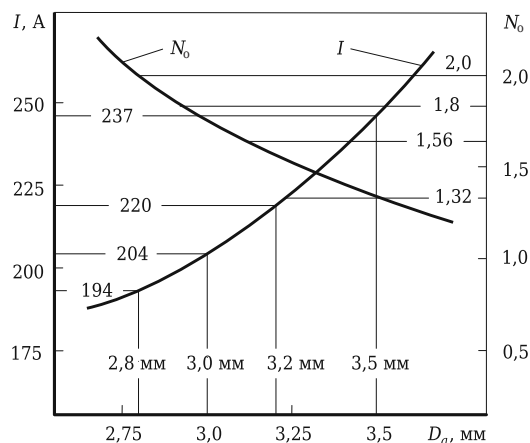


Рис. 7. Изменение силы тока I и относительной мощности N_0 одиночных нагревателей от диаметра D_a

рю напряжения и электрическую мощность на одном нагревателе и на четырех:

– при $D_a = 2,8$ мм на одном $U_1 = 27,7$ В и $N_1 = 5,4$ кВт, на четырех — 110,8 В и 21,4 кВт соответственно;

– при $D_a = 3,0$ мм на одном $U_1 = 25,5$ В и $N_1 = 5,2$ кВт, на четырех — 102,0 В и 20,9 кВт соответственно;

– при $D_a = 3,2$ мм на одном $U_1 = 24,1$ В и $N_1 = 5,3$ кВт, на четырех — 96,4 В и 21,2 кВт соответственно;

– при $D_a = 3,5$ мм на одном $U_1 = 21,7$ В и $N_1 = 5,2$ кВт, на четырех — 86,8 В и 20,8 кВт соответственно.

При разных значениях силы тока I падение напряжения на нагревателях с диаметром $D_b = 0,004$ мм падение напряжения тоже изменится, при этом электрическая мощность на одном и на восьми нагревателях будет равна:

– при $I = 194$ А на одном $U_2 = 13,59$ В и $N_2 = 2,64$ кВт, на восьми — 108,7 В и 21,1 кВт соответственно;

– при $I = 204$ А на одном $U_2 = 14,35$ В и $N_2 = 2,94$ кВт, на восьми — 114,8 В и 23,5 кВт соответственно;

– при $I = 220$ А на одном $U_2 = 15,44$ В и $N_2 = 3,41$ кВт, на восьми — 123,5 В и 27,2 кВт соответственно;

– при $I = 237$ А на одном $U_2 = 16,60$ В и $N_2 = 3,95$ кВт, на восьми — 133,0 В и 31,6 кВт соответственно.

При проверке сумм падения напряжения во всей нагревательной системе ($U_1 + U_2$) получены значения от 217,2–219,9 В (≈ 220 В).

При суммировании мощностей N_1 и N_2 отмечается рост полной электрической мощности, получаемой нагревательной системой печи: 42,7, 45,1, 48,5 и 52,2 кВт.

Возьмем относительные мощности, равные на одиночных нагревателях:

$$N_o = N_1 / N_2, \quad (6)$$

– при $D_a = 2,8$ мм $N_o = N_1 / N_2 = 5,4/2,64 = 2,0$;

– при $D_a = 3,0$ мм $N_o = N_1 / N_2 = 5,2/2,94 = 1,8$;

– при $D_a = 3,2$ мм $N_o = N_1 / N_2 = 5,3/3,41 = 1,56$;

– при $D_a = 3,5$ мм $N_o = N_1 / N_2 = 5,2/3,95 = 1,32$.

Очевидно, что электрическая мощность пристеночных нагревателей с диаметром D_a возрастает при его уменьшении относительно мощности на каждом из восьми центральных нагревателей с диаметром D_b (см. рис. 7). Следовательно, потоки тепловой мощности, излучаемой нагревателями в пристеночных зонах, падающие на поверхность пода печи, теперь будут больше, чем в центральной части модуля, как это было в прототипе, показанном на рис. 4 [1].

Определим температуры накала нагревателей по их электрической мощности, используя формулу [9]:

$$\frac{I \cdot U}{f} = \sigma T^4, \quad (7)$$

где IU — электрическая мощность одного нагревателя малого диаметра N_1 или большого нагревателя N_2 ; f — общая площадь поверхности излучающего тепло нагревателя длиной l , м²; σ — постоянная Стефана – Больцмана, равная $5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴) [10]; T — температура на поверхности соответствующих нагревателей, К.

Для дальнейшего анализа и расчетов сделаны допущения:

– фазное напряжение поддерживается постоянным и равным 220 В, кабели и электроаппараты не являются составными частями печи, и потери в них не учитываются;

– активное сопротивление нихрома [9] на три порядка больше индуктивного, и им можно пренебречь так же, как и влиянием электромагнитного поля нагревателей на формирование индуктивного сопротивления соседних нагревателей;

– в диапазоне рабочих температур печи (750–850 °С) доля лучистой энергии нагревателей в видимой части спектра (с длиной волны $\lambda = 0,4$ – $0,76$ мкм) составляет не более 0,04 % [10], поэтому потери лучистой энергии тоже не учитываются;

– нагрузка на сеть от работающей печи является активной, поэтому почти вся электрическая мощность с ошибкой не более 1–1,5 % преобразуется в тепловое излучение;

– скин-эффект, ведущий к протеканию тока в основном в поверхностном слое проводника и некоторому увеличению активного сопротивления, не нарушает примерный баланс, отраженный в формуле (7).

Из формулы (7) выразим температуру нагревателей T_a и T_b , К:

$$T_a = \sqrt[4]{\frac{I \cdot U_1}{\sigma f_a}}, \quad (8)$$

$$T_b = \sqrt[4]{\frac{I \cdot U_2}{\sigma f_b}}, \quad (9)$$

По формуле (8) рассчитаем среднюю температуру T_a по четырем значениям мощности на одном малом нагревателе N_1 (5,4, 5,2, 5,3 и 5,2 кВт), $T_a = 1195$ °С.

Затем по формуле (9) определим температуры T_b на большом нагревателе при разных значениях D_a при соответствующих мощностях N_2 и относительные температуры T_a / T_b :

– при $N_2 = 2,64$ кВт $T_b = 914$ °С, $T_o = 1244/914 = 1,36$;

– при $N_2 = 2,94$ кВт $T_b = 942$ °С, $T_o = 1244/942 = 1,32$;

– при $N_2 = 3,41$ кВт $T_b = 987$ °С, $T_o = 1244/987 = 1,26$;

– при $N_2 = 3,95$ кВт $T_b = 1036$ °С, $T_o = 1244/1036 = 1,2$.

Значение T_o при уменьшении малого диаметра изменяется в меньшей степени, чем относитель-

ная электрическая мощность N_0 (см. рис. 7) — от 1,2 до 1,36 (рис. 8). Уменьшение диаметров D_a пристеночных нагревателей относительно нагревателей центральной зоны модуля обжига с диаметром D_b приводит к существенному перераспределению температур на нагревательных поверхностях в пользу относительно холодных пристеночных зон. Таким образом, недостаток прототипа (см. рис. 4) с подвесной системой из одинаковых нагревательных элементов устраняется.

Рассмотрим распределение температур на сплошной поверхности вспученного вермикулита, распределенного без зазоров между частицами по поверхности пода печи. По методике расчета подвесной нагревательной системы [11] определим температуру под малым (D_a) и большим (D_b) нагревателями:

$$T_b = \sqrt[4]{\frac{1}{\sigma f_n} \cdot \left[Q_{\text{эл}} - Q_{\text{р.п}} \left(\frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right) \right]}, \quad (10)$$

где T_b — температура вермикулита под нагревателем (в одной рабочей камере [11]); f_n — площадь поверхности части пода под одним нагревателем; $Q_{\text{эл}}$ и $Q_{\text{р.п}}$ — эффективный и результирующий потоки тепловой мощности на поверхности части пода под нагревателем, определяемые по формулам [11]:

$$Q_{\text{эл}} = 6\varepsilon_n U(1 + \rho_n \varphi_{12})(\varphi_{13} + \varphi_{34} \rho_b)/(1 - \rho_b^2 \varphi_{34}^2), \quad (11)$$

$$Q_{\text{р.п}} = \varepsilon_n \sigma T_n^4 f(1 + \rho_n \varphi_{12})(\varphi_{12} - 1)\varphi_{12} + Q_{\text{эк}} \varphi_{31} + Q_{\text{эл}} \varphi_{41}, \quad (12)$$

где ε_n — степень черноты нихрома, $\varepsilon_n \approx 0,96$ [9]; ρ_n — отражательная поверхность нихрома, $\rho_n \approx 0,04$ [9]; ρ_b — отражательная способность вспученного вермикулита, $\rho_b \approx 0,232$ [12]; T_n — температура нагревателя; $\varphi_{12}, \varphi_{13}, \varphi_{31}, \varphi_{34}, \varphi_{41}$ — средние угловые коэффициенты, определяемые по методу натянутых нитей и отражающие часть эффективного излучения одних поверхностей, попадающего на другие [13].

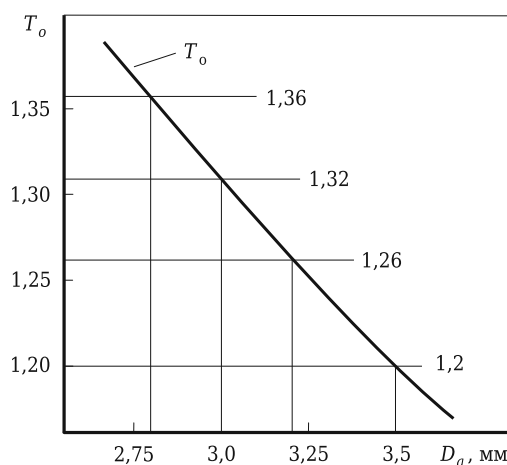


Рис. 8. Зависимость T_0 от диаметра малого нагревателя D_a

Средние значения температур вермикулита под малым и большим нагревателями получим с помощью формул (10), (11) и (12) по методике [11] при следующих исходных данных: $D_b = 4$ мм, $l = 0,8$ м, $z = 35$ мм, $r = 42$ мм, при высоте пространства обжига (между подом и термокрышкой) 44 мм, числе малых нагревателей 4 и больших 8, полученных ранее значения напряжений U_1 и U_2 и силы тока $I = 194$ А (при малом диаметре $D_a = 2,8$ мм): под малыми нагревателями с диаметром $D_a = 2,8$ мм $T_{\text{ва}} = 852$ °С, под большими нагревателем с диаметром $D_b = 4,0$ мм $T_{\text{вб}} = 626$ °С.

Полученные значения температуры вермикулита достаточны для его полноценного вспучивания [11] и распределены так (см. рис. 6), как и требовалось: в центральной части модуля обжига в среднем температуры ниже (≈ 626 °С), чем в пристеночных зонах (≈ 852 °С) примерно на 26 %.

В прототипе (см. рис. 1, б) средние температуры в зонах пристеночной $T_{\text{пр}} = (472 + 592)/2 = 532$ и центральной $T_{\text{ц}} = (682 + 695 + 701 + 703)/2 = 695$, а их отношение $T_{\text{пр}} / T_{\text{ц}} = 532/695 = 0,765$ указывает на то, что нагрев вермикулита в прототипе на 23,5 % в пристеночной зоне ниже. Именно это и следовало изменить. При использовании нелинейной нагревательной системы картина меняется на противоположную — холодные пристеночные зоны стали относительно горячими.

Речь идет о средних температурах, так как их рассчитывали без учета влияния соседних нагревателей (см. рис. 5), но это влияние не превышает 10–12 % [14], а следовательно, существенно не изменяет их распределение.

Полученное распределение температур в вермикулитовых зернах, лежащих на поде печи, — это зональная температурная модель, так как тепловая энергия не может распределяться дискретно. Фактически получена сглаженная картина.

Так как электрическая система печного агрегата является управляемой, то при обжиге других сыпучих материалов или вермикулита других размерных групп потребуется изменение электрической мощности и температурного режима.

Главный недостаток электрических модульно-спусковых и платформенных печей с подвесными нагревательными системами — неравномерное тепловое поле в пространстве обжига — устранен, что позволит избежать завышения потребляемой мощности для обеспечения качественной термообработки сырья.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Усовершенствована конструкция быстротемпературных подвесных нагревательных систем для модульно-спусковых и платформенных печей для обжига различных сыпучих материалов.

В печах с линейными нагревательными системами, собранными из проволочных нагревателей с равными диаметрами, материал в процессе об-

жиг в пристеночных зонах модулей недополучал достаточную тепловую энергию, что требовало увеличения электрической мощности печи и сопровождалось заметными ее потерями. Печь в таком режиме потребляла больше электроэнергии, чем это требовалось бы при отсутствии распределения температур по ширине модуля. При этом в центральной зоне обжигаемый материал получал больше тепла от своих нагревателей, а материал в пристеночных зонах — меньше. Вермикулит в центральной зоне модуля вспучивался качественно с наименьшей плотностью, а вермикулит, выходящий из печи из пристеночных зон, оставался недовспученным и имел сравнительно большую плотность. Кроме того, перегрев центральной зоны увеличивал частоту перегорания нагревателей, что сказывалось на надежности печи.

Применение подвесной нагревательной системы, у которой в пристеночных зонах модуля обжига размещены нагреватели с меньшим диаметром, чем в центральной зоне, изменило это распределение на противоположное. Электриче-

ская мощность одного пристеночного нагревателя превысила мощность центрального в 1,2–1,36 раза в зависимости от соотношения диаметров тонких (диаметром 2,8–3,5 мм) и толстых (диаметром 4 мм) нагревателей. Очевидно, что при этом выросли не только электрическая мощность пристеночных нагревателей, но и потоки тепловой мощности, излучаемой ими, падающие на поверхность пода печи, а это привело к увеличению температуры обрабатываемого материала (в рассмотренном случае — вермикулита). Полученные значения температуры зерен вермикулита в пристеночных зонах модуля обжига превысили температуры вермикулита в центральной зоне на 26 %, при этом они достаточны для качественного вспучивания материала.

Благодаря использованию нелинейной нагревательной системы произошло перераспределение температур на нагреваемых поверхностях в пользу относительно холодных ранее пристеночных зон: тепловая картина изменилась на противоположную — холодные пристеночные зоны стали относительно горячими.

Библиографический список

1. **Нижегородов, А. И.** Испытания новой альтернативной электрической печи для обжига вермикуловых концентратов / А. И. Нижегородов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. — 2018. — Т. 329, № 4. — С. 142–153.
2. **Nizhegorodov, A. I.** Technological and energy capabilities of electric two-module pouring furnaces with upper heating system / A. I. Nizhegorodov // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 61, № 3. — P. 260–266.
3. **Нижегородов, А. И.** Технологические и энергетические возможности электрических двухмодульных спусковых печей с верхней нагревательной системой / А. И. Нижегородов // Новые огнеупоры. — 2020. — № 6. — С. 13–19.
4. **Nizhegorodov, A. I.** Modular-pouring furnace with the local granular media flow rates distributed between thermal zones / A. I. Nizhegorodov, A. N. Gavrilin, B. B. Moyses, G. M. Ismailov // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 61, № 6. — P. 631–638.
5. **Нижегородов, А. И.** Модульно-спусковая печь с распределением скоростей локальных потоков сыпучих сред по тепловым зонам / А. И. Нижегородов, А. Н. Гаврилин, Б. Б. Мойзес, Г. М. Исмаилов // Новые огнеупоры. — 2020. — № 12. — С. 16–23.
6. **Нижегородов, А. И.** Технологии и оборудование для переработки вермикулита: оптимальное фракционирование, электрический обжиг, дообогащение / А. И. Нижегородов. — Иркутск: изд. ИрГТУ, 2011. — 172 с.
7. **Бауман, В. А.** Вибрационные машины и процессы в строительстве / В. А. Бауман, И. И. Быховский. — М.: Высшая школа, 1977. — 255 с.
8. **Нижегородов, А. И.** Исследование нелинейной модели подвижной подовой платформы электрической печи для обжига сыпучих минералов / А. И. Нижегородов // Изв. Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. — 2019. — Т. 330, № 9. — С. 172–183.
9. **Крейт, Ф.** Основы теплопереноса: пер. с англ. / Ф. Крейт, У. Блэк. — М.: Мир, 1983. — 512 с.
10. **Пат. 196953 Российская Федерация.** МПК F 27 В 9/06. Электрическая печь для получения вспученного вермикулита / Нижегородов А. И.; заявитель и патентообладатель — Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск. — № 2020100364; заявл. 13.01.20; опубл. 23.03.2020, Бюл. № 9.
11. **Кутателадзе, С. С.** Теплопередача и гидродинамическое сопротивление: справочное пособие / С. С. Кутателадзе. — М.: Энергоатомиздат, 1990. — 367 с.
12. **Кошкин, Н. И.** Справочник по элементарной физике / Н. И. Кошкин, М. Г. Ширкевич. — М.: Изд-во физико-математической литературы, 1972. — 256 с.
13. **Nizhegorodov, A. I.** Modeling the transfer of radiant energy to a bulk medium in electric furnaces with the upper position of radiating element / A. I. Nizhegorodov // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 61, № 1. — P. 25–30.
14. **Нижегородов, А. И.** Моделирование переноса лучистой энергии на сыпучую среду в электропечах с верхним положением излучающих элементов / А. И. Нижегородов // Новые огнеупоры. — 2020. — № 2. — С. 10–14.
15. **Zvezdin, A. V.** Analytical model of absorption-reflection properties of vermiculite under thermal radiation conditions / A. V. Zvezdin, T. B. Bryanskikh, A. I. Nizhegorodov // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 19–24.
16. **Звездин, А. В.** Аналитическая модель поглотительно-отражательной способности вермикулита в условиях теплового излучения / А. В. Звездин, Т. Б. Брянских, А. И. Нижегородов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 1. — С. 15–20.
17. **Телегин, А. С.** Теплоперенос / А. С. Телегин, В. С. Швыдкий, Ю. Г. Ярошенко. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. — 455 с.
18. **Nizhegorodov, A. I.** New factors of reliability of electric furnaces for vermiculite firing with mobile base plates / A. I. Nizhegorodov // Studies in Systems, Decision and Control. — 2021. — Vol. 351. — P. 125–138. ■

Получено 28.05.21

© А. И. Нижегородов, 2021 г.

УДК 666.974.2:666.76

БЕСЦЕМЕНТНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ. Часть 10. Реологический аспект технологии*¹

Рассмотрены особенности реологического поведения матричных систем БЦОБ как высококонцентрированных дисперсных систем. В зависимости от состава, концентрации, дисперсности и ряда других факторов они характеризуются дилатантным, тиксотропным и тиксотропно-дилатантным характером течения. Предложено уравнение концентрационной зависимости вязкости суспензий (уравнение Пивинского) и показано, что определяющим фактором при этом является содержание в них кинетически свободной дисперсионной среды. Охарактеризовано влияние содержания зернистого заполнителя на реологические свойства литейных систем. Показано значительное влияние полидисперсности частиц твердой фазы и температуры на реологические свойства ВКВС с дилатантным характером течения. Приведены данные по влиянию дефлокуляции и стабилизации матричных систем на их реологические свойства, которые определяют реотехнологические свойства формовочных систем для получения БЦОБ.

Ключевые слова: бесцементные огнеупорные бетоны (БЦОБ), керамобетоны, ВКВС, матричная система, заполнители, полидисперсность, реологические свойства, дилатансия, тиксотропия, уравнение Пивинского, принцип реотехнологического соответствия (принцип РТС).

Из предыдущих статей настоящей серии [1–4] следует, что процессы получения различных видов БЦОБ являются характерным примером наукоемких технологий в современном материаловедении. Исключительно широкое разнообразие составов, типов и областей применения предопределяет необходимость разработки общих научных основ оптимальной технологии этих материалов. Теоретическими основами получения и применения новых огнеупорных бетонов являются коллоидная химия и реология дисперсных систем, рассматриваемые в сочетании с рядом принципиальных положений и требований как керамической технологии, так и традиционных технологий вяжущих веществ, огнеупорных и строительных бетонов [5–13].

Имея в качестве объектов исследования реальные вещества и материалы, современная реология и коллоидная химия являются пограничными областями знания, которые объединяют физическую химию и физику поверхностных явлений и дисперсных систем. С точки зрения

реологии формовочные системы для получения новых огнеупорных бетонов могут характеризоваться как предельно концентрированные дисперсные системы (с объемной долей твердой фазы до 80–88 %) с исключительно высокой степенью полидисперсности [5–8]. В технологии ВКВС и керамобетонов разных составов значительное внимание уделяется принципу реотехнологического соответствия (принцип РТС), который первоначально был описан в публикациях [14, 15]. Согласно этому принципу технологические процессы получения и применения ВКВС как матричных систем керамобетонов должны обеспечивать оптимальные и энергетически экономные режимы в соответствии с реологическими особенностями конкретных систем. Задача состоит в том, чтобы за счет регулирования условий и параметров процесса активно регулировать и изменять реологические свойства ВКВС в требуемом направлении, а также целенаправленно регулировать свойства ВКВС на разных стадиях технологического процесса для оптимального его осуществления [5, 7, 14].

ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Как матричные системы БЦОБ, так и бетонные смеси для их получения целесообразно рассматривать как высоко- или предельно концентрированные дисперсные системы [5–8, 10, 16–18]. В отличие от так называемых ньютоновских дисперсных систем [5–8] их вязкостные свойства нельзя охарактеризовать постоянной величиной

*¹ Продолжение. Части 1–8 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 9 и 11 за 2019 г., № 1, 3, 7 и 9 за 2020 г., № 1 и 5 за 2021 г.



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

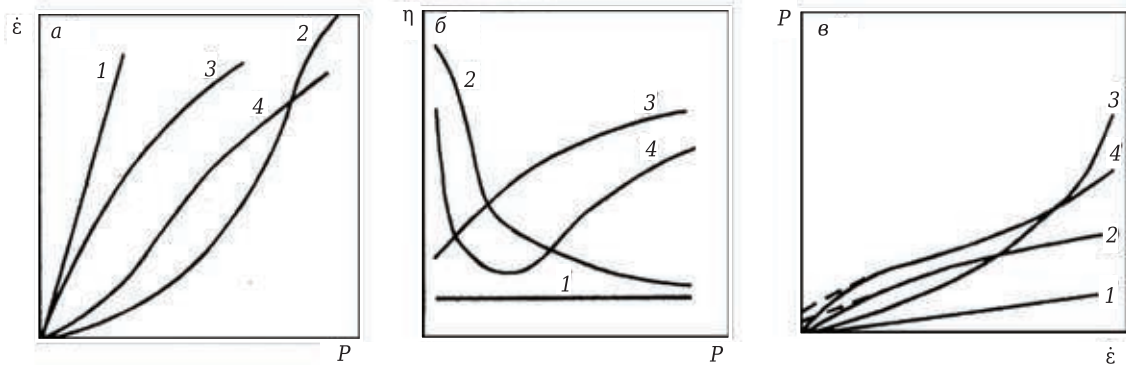


Рис. 1. Общий вид реологических кривых — зависимости скорости сдвига $\dot{\epsilon}$ от напряжения сдвига P (а), вязкости η от P (б), напряжения сдвига P от $\dot{\epsilon}$ (в) для ньютоновской жидкости (1) и неньютоновских жидкостей: тиксотропной (2), дилатантной (3), тиксотропно-дилатантной (4)

вязкости η . Поэтому для подобных систем коэффициент вязкости утрачивает значение константы и сам, в свою очередь, зависит от скорости (или напряжения) сдвига. В этом случае его принято называть эффективной или кажущейся вязкостью. Жидкости, вязкость которых зависит от режима течения, принято называть неньютоновскими, или аномально вязкими, а само явление — аномалией вязкости. Принадлежность дисперсной системы к классу ньютоновских или неньютоновских жидкостей или к какому-то определенному классу последних определяется с помощью реологического анализа. Наиболее важной реологической характеристикой при этом является кривая зависимости $\dot{\epsilon}(P)$, называемая кривой течения, реограммой (рис. 1). Адекватная характеристика дисперсных систем представляется также зависимостями $\eta(P)$ и $\eta(\dot{\epsilon})$. Взаимосвязь между величинами $\dot{\epsilon}$, η , P устанавливается из соотношений $P = \eta \cdot \dot{\epsilon}$; $\dot{\epsilon} = P/\eta$; $\eta = P/\dot{\epsilon}$.

По характеру зависимости этих показателей неньютоновские жидкости классифицируются на следующие основные типы: тиксотропные, дилатантные и тиксотропно-дилатантные. Как следует из рис. 1, б, для ньютоновской жидкости (кривые 1) вязкость η не зависит от напряжения сдвига P , для тиксотропных (кривые 2) η по мере увеличения напряжения сдвига P уменьшается (эффект тиксотропного разрушения структуры), для дилатантных (кривые 3) характерен рост вязкости по мере роста P . Для тиксотропно-дилатантных систем (кривые 4) при низких значениях P характерно снижение вязкости, а с их повышением рост (дилатансия). Для высококонцентрированных тиксотропных или тиксотропно-дилатантных дисперсных систем характерно наличие предела текучести P_{k1} [19, 20], и поэтому их еще именуют как псевдопластичные [21] или как характеризующиеся твердообразной структурой [8, 20].

В работе [22] на примере водных суспензий кварцевого стекла, полученных мокрым измельчением и характеризовавшихся значениями объемной концентрации C_v в пределах 0,70–0,80,

преимущественным является дилатантный характер течения, но при определенных условиях (снижение pH) — тиксотропным и тиксотропно-дилатантным (рис. 2). Ньютоновский характер течения (кривые 1) проявляется у суспензий пониженной концентрации. Дилатантный характер

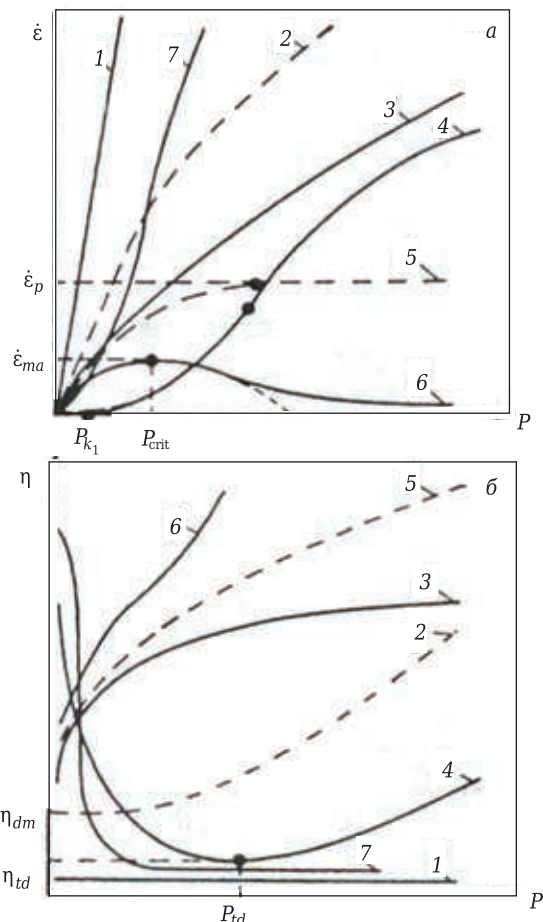


Рис. 2. Общий характер зависимостей $\dot{\epsilon}$ (а) и η (б) от P . Тип кривой: 1 — ньютоновский; 2 — дилатантный с выраженной минимальной вязкостью η_{dm} ; 3 — дилатантный с условно устанавливающейся равновесной вязкостью; 4 — тиксотропно-дилатантный; 5 — дилатантный с устанавливающейся скоростью дилатантного деформирования $\dot{\epsilon}_p$; 6 — дилатантный с переходом в твердообразное состояние; 7 — тиксотропный

течения имеет несколько модификаций. Кривыми 2 показано поведение дилатантной суспензии с четко выраженной ньютоновской минимальной вязкостью дилатантно-неупрочненной структуры η_{din} . Для этих суспензий в координатах η - P и $\dot{\epsilon}$ - P на исходных участках кривых отмечается прямая зависимость, характерная для ньютоновских жидкостей. При дальнейшем повышении P отмечается дилатантное течение (замедленный рост $\dot{\epsilon}$ и повышение η). Такой характер дилатантного течения наблюдается у высококонцентрированных стабилизированных суспензий с определенным содержанием мелкой фракции. Кривыми 3 (см. рис. 2) показано дилатантное поведение суспензий с условно устанавливающейся равновесной вязкостью. У суспензий этого типа с ростом P структурная η сначала повышается резко, а затем замедленно. Этот реологический тип соответствует как нестабилизированным среднеконцентрированным суспензиям, так и частично или полностью стабилизированным суспензиям высокой концентрации.

Кривыми 5 показано течение суспензий с устанавливающейся скоростью дилатантного деформирования. При течении суспензий данного типа при определенных $\dot{\epsilon}$ достигается постоянная скорость деформации $\dot{\epsilon}_p$, не изменяющаяся при дальнейшем росте P . Для суспензий, течение которых показано кривыми 6, структурная вязкость резко повышается при увеличении напряжения сдвига и при определенном его предельном значении P_{crit} суспензия переходит из жидко- в твердообразное состояние с увеличением вязкости на несколько порядков. В координатах $\dot{\epsilon}$ - P кривая постепенно медленно поднимается до максимального значения $\dot{\epsilon}_{max}$, а затем снижается вплоть до нулевого значения. Суспензии, поведение которых соответствует указанным кривым, названы дилатантными с переходом в твердообразное состояние. Реологическое поведение, показанное кривыми 5 и 6, отмечается у высококонцентрированных нестабилизированных или предельно концентрированных стабилизированных суспензий. Поведение, соответствующее кривым 6, присуще более концентрированным суспензиям.

Характер поведения суспензий, соответствующий кривым 4, назван тиксотропно-дилатантным. Суспензии этого типа при относительно низких напряжениях сдвига (скоростях сдвига) ведут себя как тиксотропные, со снижением вязкости, а в дальнейшем после достижения минимальной вязкости η_{td} , соответствующей P_{td} , вязкость существенно повышается, как у обычных дилатантных систем. Такому реологическому типу соответствуют высококонцентрированные сравнительно тонкозернистые суспензии или высококонцентрированные крупнозернистые после их коагуляции.

Тиксотропный характер течения (кривые 7) отмечается у тонкодисперсных (см. рис. 2, кривая 1) или коагулированных среднезернистых суспензий кварцевого стекла [8, 10, 20]. Исходя из рассмотрения реологических кривых (см. рис. 2), можно провести некоторые диаметрально противоположные аналогии в характере поведения тиксотропных и дилатантных суспензий. Так, если тиксотропные (коагуляционные) системы обладают наибольшей предельной ньютоновской вязкостью η_0 при низких напряжениях сдвига, то дилатантные, напротив, при малых значениях P находятся в состоянии с минимальной вязкостью η_{dm} , характеризующейся отсутствием «ужесточения» структуры. Если тиксотропные системы при росте P переходят в состояние предельно разрушенной структуры, характеризующееся наименьшей постоянной вязкостью η_m , то дилатантные системы с ростом P переходят в состояние максимального «ужесточения» структуры, характеризующее условно устанавливающейся равновесной вязкостью или переходом в твердообразное состояние. Если значения структурной вязкости тиксотропных систем убывают с ростом P или $\dot{\epsilon}$, то у дилатантных, напротив, возрастают. В связи с этим представляется целесообразным ввести понятие «минимальная» вязкость дисперсной системы η_{min} . Под последним для тиксотропных систем принимается наименьшая вязкость предельно разрушенной структуры η_m , для дилатантных — минимальная вязкость η_{dm} предельно не ужесточенной структуры, для тиксотропно-дилатантных — минимальная вязкость η_{td} , соответствующая переходу от тиксотропного течения к дилатантному.

КРИТИЧЕСКАЯ И ОТНОСИТЕЛЬНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ СУСПЕНЗИЙ И КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИХ ВЯЗКОСТИ

Реотехнологические свойства бетонных смесей для получения всех видов огнеупорных бетонов преимущественно определяются реологическими свойствами их матричной системы [5–14]. В связи с этим для сравнительной оценки и получения дополнительной и важной информации о структуре и свойствах суспензий как матричной системы керамобетонов в качестве главного критерия предлагается их предельная (критическая) концентрация C_{Vkp} , первоначально предложенная для суспензий кварцевого стекла [7, 10]. Для общего случая под значением C_{Vkp} (рис. 3) понимается объемная концентрация, соответствующая периоду после завершения структурообразования системы, например, переходу суспензий текучей консистенции (см. рис. 3, а) в состояние полуфабриката до сушки при шликерном литье; в вяжущем, «набранном» на пористый заполнитель при формировании керамобетона; в покрытии, структуриро-

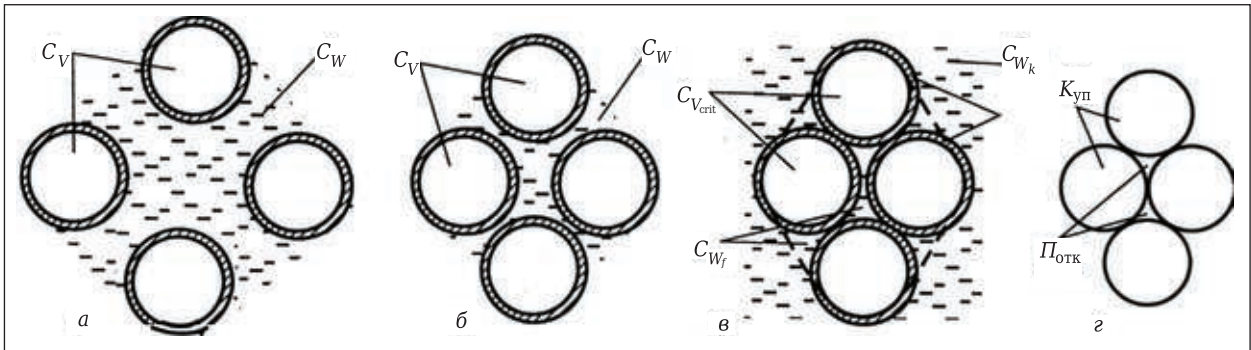


Рис. 3. Схемы строения и основные показатели ВКВС в состояниях средней (а), максимально технологически допустимой (б), критической (в) и в состоянии высушенной отливки (г)

ванном на пористой подложке, и т. д. Численное значение $C_{V_{кр}}$ соответствует относительной плотности материала $\rho_{отн}$ в период после структурообразования. Значение $C_{V_{кр}}$, как правило, меньше $\rho_{отн}$ для высушенного полуфабриката вследствие некоторого уплотнения при сушке, характеризующего объемной долей усадки, которая, как правило, не превышает 0,2 %:

$$C_{V_{кр}} = \rho_{отн}(1 - L_V^c). \quad (1)$$

Рассмотренный показатель критической концентрации для литейных систем является своего рода «константой», так как опыты по его определению с применением разного типа пористых форм (а соответственно, и капиллярного давления) показали одинаковые результаты. Величина показателя $C_{V_{кр}}$ определяется многими технологическими факторами. Она характеризует состояние системы при конкретных параметрах ее получения, поэтому даже для ВКВС одного состава показатель $C_{V_{кр}}$ может колебаться в значительных пределах. Очевидно, что свойства суспензий как матричных систем БЦОБ определяются не только их объемной, но и критической концентрацией. Для того чтобы оценить степень приближения объемной концентрации системы к критической, предложено понятие об «относительной степени концентрации» [1]:

$$n_V = C_V / C_{V_{кр}}. \quad (2)$$

Из отношения (2) следует, что $n_V < 1$. При значениях концентраций суспензий, приближающихся к критическим, свойства последних резко изменяются, и они могут становиться технологически непригодными. Для характеристики предельной концентрации суспензии, при которой еще сохраняется их технологичность (текучесть), предложено понятие критической относительной концентрации. Максимальная технологически допустимая объемная концентрация суспензии определяется как

$$C_{V_m} = n_{V_{кр}} \cdot C_{V_{кр}}, \quad (3)$$

где $n_{V_{кр}} = 0,90 \div 0,96$ в зависимости как от типа ВКВС матричной системы, так и от способа формирования бетонов.

На показателе n_V основана классификация суспензий по степени их концентрации [22]. К высококонцентрированным относятся суспензии с $n_V > 0,86$. Рассмотренные выше характеристики определяются состоянием дисперсионной среды в системах. С точки зрения технологии ВКВС для керамобетонов необходимо их получение с возможно меньшей долей связанной жидкости. Существует несколько типов классификации форм связи дисперсионной среды в дисперсных системах [5, 6]. Дисперсные системы основаны на принципе химической, физической или механической связи жидкой фазы с твердой. В отличие от известных принципов классификации было показано [5–8], что для реологических и ряда технологических свойств керамических суспензий более удобным и показательным является реологический принцип оценки связи дисперсионной среды в системе. Согласно последнему дисперсионная среда (жидкость) в системе ($C_W = 1 - C_V$) подразделяется на кинетически свободную C_{W_k} и кинетически связанную C_{W_s} :

$$C_W = C_{W_k} + C_{W_s}. \quad (4)$$

Объемная доля кинетически свободной жидкости в системе C_{W_k} тем меньше, чем ближе объемная доля суспензии к критической. Она определяется разницей между объемом системы и относительной степенью ее концентрации:

$$C_{W_k} = 1 - n_V, \text{ или } C_{W_k} = 1 - (C_V + C_{W_s}). \quad (5)$$

Доля кинетически свободной дисперсионной среды C_{W_k} определяет, таким образом, долю жидкости, участвующей в движении и удаляемой в процессе структурообразования за счет частичного обезвоживания (например, при формировании бетонов с пористым заполнителем [7, 10]). Доля кинетически связанной дисперсионной среды C_{W_s} в системе представляет собой ту долю жидкости, которая захвачена дисперсной фазой в состоянии, характеризуемом критической концентрацией, и количественно определяется как $C_{W_s} = n_V - C_V$ или $C_{W_s} = C_W - C_{W_k}$. Категория кинетически связанной дисперсионной среды подразделяется, в свою очередь, на механически захва-

ченную C_{w_m} и физико-химически связанную C_{w_p} , т. е. $C_{w_s} = C_{w_f} + C_{w_m}$. Механически захваченная жидкость расходуется в системе на заполнение пустот между частицами с их граничными сольватными оболочками и косвенно характеризует их упаковочную способность и степень стабилизации системы. Доля физико-химически связанной жидкости состоит из связанной физически $C_{w_{f1}}$ и химически $C_{w_{f2}}$. Первая из них удаляется при сушке до 100–110 °С и определяет воздушную усадку матричной системы керамобетонов, а вторая удаляется только после термообработки (обычно при 800–900 °С). Именно этот показатель должен учитываться при анализе вязкости в зависимости от C_V .

Учитывая превалирующее влияние C_V на вязкость дисперсной системы η_d , вопрос о взаимосвязи $\eta_d = f(C_V)$ является одним из основных в реологии дисперсных систем [5–18]. Поэтому в этом направлении проводились и проводятся многочисленные исследования и обобщения [5–18]. При этом предложено множество уравнений, связывающих η_d с вязкостью дисперсионной среды η_w и концентрацией разнообразных дисперсных систем C_V . Например, только в обзоре Роджерса*² 60-летней давности проанализировано более 200 уравнений данного типа. Некоторые из этих уравнений проанализированы автором настоящей статьи [5, с. 85–106; 8, с. 144–166].

Очевидно, что основным фактором, который должен быть учтен в уравнениях η_d и C_V высококонцентрированных суспензий, является предельно возможная степень объемного заполнения $C_{V_{кр}}$. Между тем это учитывается только в некоторых теоретических или эмпирических уравнениях. Причем в каждом из этих уравнений величина

$C_{V_{кр}}$ принимается постоянной: 0,74 в уравнении Майклса, 0,59 в уравнении Ванда, 0,71 в уравнении Муни. Выбор этих значений $C_{V_{кр}}$ был сделан, видимо, исходя из допущения, что теоретическая плотность упаковки идеально шарообразных частиц соответствует 0,74 для максимально плотной пирамидальной и тетрагональной укладки и 0,60 для простой шахматной укладки. Однако хорошо известно, что упаковка 0,74 на монофракциях зерен в реальных условиях недостижима. С другой стороны, известно, что твердая фаза суспензий является обычно полидисперсной, что позволяет в ряде случаев достичь плотности упаковки зерен более 0,74. Между тем наиболее важное обстоятельство, которое не учитывается ни в одном из известных уравнений, заключается в том, что для суспензий одного того же исходного материала в зависимости от ряда факторов (зерновой состав, полидисперсность, степень дефлокуляции, особенности получения и др.) показатели предельно достижимой концентрации могут существенно различаться. Исключительная важность этого обстоятельства применительно к характеру концентрационной зависимости вязкости дисперсных систем была впервые показана автором настоящей статьи на примере высококонцентрированных водных суспензий кварцевого стекла [22–25]. Кроме того, ни в одном из известных уравнений не учитывается фактор значительной тиксотропии или дилатансии высококонцентрированных суспензий. Для учета этого фактора автором введено понятие минимальная вязкость дисперсной системы η_{min} .

На рис 4, а по данным [22] показана зависимость η от плотности ρ или C_V суспензий кварцевого стекла с разным значением $C_{V_{кр}}$ (от 0,84 для кривой 1 до 0,91 для кривой 4). Поскольку подобные системы характеризуются значительной дилатансией, в расчет принимались значения

*² **Rutgers, Ir. R.** // Rheol. Acta. — 1962. — Vol. 2, № 3. — P. 305–348.

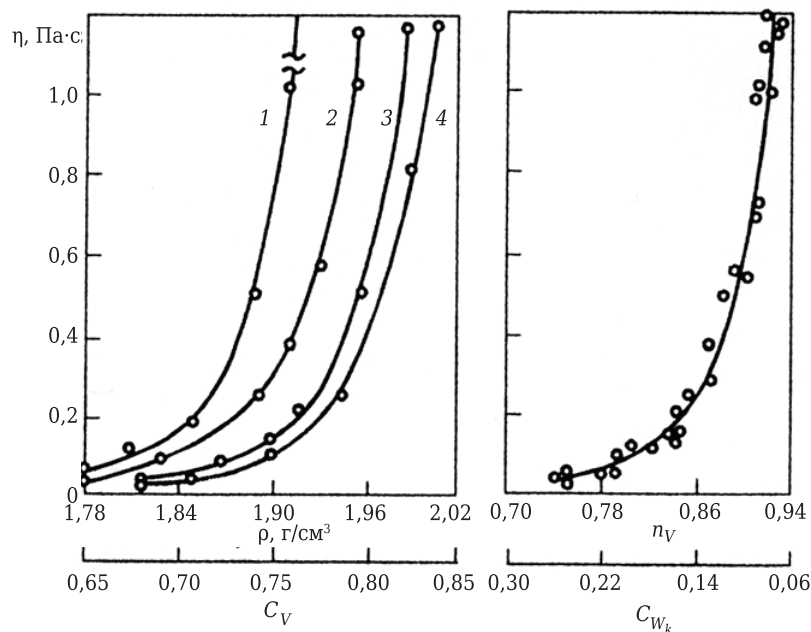


Рис. 4. Зависимости минимальной вязкости η от плотности ρ , объемного содержания твердой фазы C_V , относительной концентрации n_V и объемной доли кинетически свободной дисперсионной среды C_{w_k} для суспензии кварцевого стекла с разным значением их критической объемной концентрации твердой фазы: 1 — 0,84; 2 — 0,87; 3 — 0,89; 4 — 0,91

выраженной минимальной вязкости ньютоновского течения η_{dm} или вязкости, определенной при минимальных значениях напряжения сдвига (см. рис. 2). Из сопоставления η для кривых 1 и 4 следует, что при $C_V = 0,75$ показатели вязкости различаются примерно в 10 раз. Столь существенная разница обусловлена тем, что показатели n_V суспензий, соответствующих кривым 1 и 4, составляют 0,89 и 0,82 соответственно. Поэтому объемная доля кинетически свободной жидкости в этих суспензиях, определяющая их вязкость ($C_{W_k} = 1 - n_V$), различается в 1,63 раза (0,11 и 0,18 соответственно). Как следует из рис. 4, б, при равных значениях n_V или C_{W_k} вязкость всех рассмотренных суспензий практически совпадает. Отсюда следует важный вывод: вязкость суспензий определяется относительной степенью их концентрации или объемным содержанием в них кинетически свободной жидкости.

Впервые при изучении зависимости $\eta_d = f(C_V)$ для высококонцентрированных суспензий кварцевого стекла было предложено уравнение [22, 23]:

$$\eta_d = \eta_w \left(1 + \frac{2,5C_V}{1 - n_V} \right)^2, \quad (6)$$

где n_V — относительная степень концентрации суспензии по объему ($n_V = C_V/C_{V_{кр}}$); $C_V/C_{V_{кр}}$ — экспериментально определяемое значение критической концентрации конкретной суспензии.

Поскольку разница $1 - n_V$ определяет объемную долю дисперсионной среды C_{W_k} ($C_{W_k} = 1 - C_V$), участвующей и обеспечивающей подвижность системы (кинетически свободная жидкость), то уравнение (6) в дальнейших публикациях [1, 5, 24] представлялось также в виде

$$\eta_d = \eta_w \left(1 + \frac{2,5C_V}{C_{W_k}} \right)^2. \quad (7)$$

Таким образом, в отличие от известных уравнений, в которых в качестве показателя максимальной концентрации задавалась некоторая общая величина для разных суспензий, было предложено пользоваться экспериментально найденным значением $C_{V_{кр}}$, что позволило, в свою очередь, определить величину C_{W_k} . Исключительная важность характеристики C_{W_k} состоит в том, что она является определяющей в уравнении (7), коэффициент 2,5 определяет структуру суспензии (*структурный фактор* K_s). Применительно к этим уравнениям показана при изучении зависимости $\eta_d = f(C_V)$ на высококонцентрированных суспензиях кварцевого стекла (см. рис. 4).

В дальнейших исследованиях была изучена концентрационная зависимость вязкости суспензий на основе многих материалов с разной природой твердой фазы, а соответственно, и с существенно различающимся характером реологического поведения соответствующих суспензий. Учитывая, что реальные суспензии

обладают (в особенности в области высоких концентраций) аномальными реологическими свойствами, показатели их h_d кроме концентрации C_V во многом определяются значениями ϵ или P . В связи с этим в уравнениях (6) и (7) введен переменный коэффициент — структурный фактор K_s , определяемый как степень структурообразования суспензий при некоторых значениях P или ϵ , соответствующих этим значениям при определении η_d , так и другими трудно учитываемыми факторами.

В связи с существенным влиянием показателей ϵ или P на концентрационную зависимость вязкости ВКВС, последнюю предложено анализировать при минимальной вязкости дисперсной системы η_{min} . Для тиксотропных систем — это вязкость разрушенной тиксотропной структуры η_m , для дилатантных — это минимальная вязкость ньютоновского течения η_{dm} , для тиксотропно-дилатантных — минимальная вязкость η_{td} , соответствующая переходу тиксотропного течения в дилатантное. Учитывая эти факторы, а также квадратичную зависимость вязкости, возрастающую с уменьшением расстояния между частицами в результате действия сил Ван-дер-Ваальса, в публикациях [5–8, 10] уравнение концентрационной зависимости представлено в виде

$$\eta_d = \eta_{min} = \eta_w \left(1 + \frac{K_s C_V}{1 - C_V/C_{V_{кр}}} \right)^2. \quad (8)$$

Как следует из рис. 5, в котором обобщены результаты исследований рассматриваемой зависимости для ВКВС многих составов, определяющее влияние оказывает показатель n_V или C_{W_k} ($C_{W_k} = 1 - C_V/C_{V_{кр}}$). При построении зависимостей, показанных на рис. 5, ВКВС предельной концентрации постепенно разбавляли до разных значений C_V с определением η_{min} . Характерно, что K_s определяется типом реологического поведения суспензий, зависящим, в свою очередь, от природы твердой фазы ВКВС. Так, концентрационная зависимость вязкости ВКВС основного и амфотерного составов, для которых характерно тиксотропное течение, описывается областью зависимости $\eta_{min} = f(n_V, C_{W_k})$ между кривыми 1 и 2 (см. рис. 5, а), соответствующими K_s 8 и 5. Аналогичная зависимость для ВКВС кислого и кислотно-амфотерного составов, характеризующихся дилатантным или тиксотропно-дилатантным течением, описывается областью между кривыми 2 и 3 (см. рис. 5, б), т. е. для этой группы ВКВС показатель K_s находится в области 2,5–5,0.

Применительно к концентрационной зависимости всех изученных суспензий, и в частности, показанных на рис. 5, предложенное уравнение (8) является существенно более точным, чем уравнения, предложенные другими исследователями; к такому же выводу пришли и другие авто-

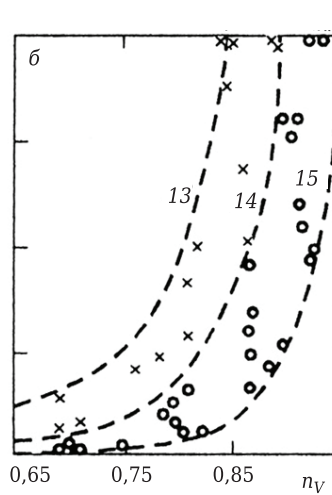
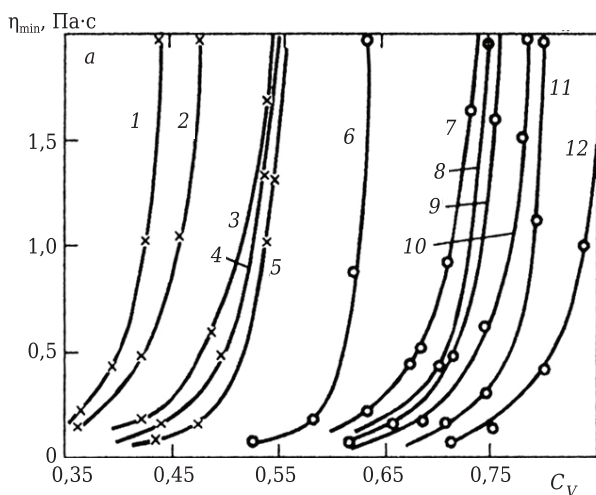


Рис. 5. Зависимости минимальной вязкости $\eta_{\min}$ от C_V (а) и n_V (б) разных суспензий: 1 — из каолина; 2 — нитрида кремния; 3 — периклаза; 4 — циркона; 5 — диоксида циркония; 6 — глинозема; 7 — муллита; 8 — диносового огнеупора; 9 — высокоглиноземистого шамота; 10 — кварцевого песка; 11, 12 — кварцевого стекла с разными значениями $C_{V\sigma}$. Точки — экспериментальные данные; кривые 13, 14, 15 построены по эмпирическим формулам [6]

ры. В частности, при изучении высококонцентрированных суспензий на основе соединений TiC , ZrB_2 , NbC , $MoSi_2$ установлено [26], что уравнение (8) достаточно точно описывает зависимость $\eta_d = f(C_V)$, тогда как проанализированные уравнения Майклса и Кургаева показали существенное отклонение реальных результатов от расчетных. Высокая точность (коэффициент корреляции $\sim 0,95$) уравнения (8) показана также при изучении термопластичных суспензий SiC с разным составом дисперсионной среды и дисперсностью твердой фазы [27]. Судя по последующим публикациям некоторых авторов, предложенное уравнение концентрационной зависимости вязкости в настоящее время уже достаточно широко признано. Это уравнение под названием «уравнение Пивинского» экспериментально проверено и проанализировано в ряде публикаций, включая учебную литературу, например [26–30].

Рассмотренный подход к оценке реологических свойств ВКВС с точки зрения показателя n_V

или C_{W_k} позволил, как следует из рис. 6, установить интервал проявления дилатантных свойств для шести типов суспензий, относящихся по классификации [1, 15, 28, 31] к группе кислых или кислотно-амфотерных ВКВС. Из рис. 6 следует, что исходные суспензии проявляют дилатантные свойства в значительном интервале значений C_V . При рассмотрении этой зависимости от n_V интервал находится в сравнительно узкой области. Начальная стадия дилатансии для разных типов ВКВС находится в относительно узком интервале $n_V = 0,78 \div 0,84$.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТЕЙНЫХ СИСТЕМ С ЗЕРНИСТЫМ ЗАПОЛНИТЕЛЕМ

Как отмечено в публикациях [5, 7, 32, 33], в технологии подготовки формовочных смесей для снижения расхода ВКВС и улучшения характеристик смеси отработан процесс, в котором тонкозернистая доля заполнителя (до 1–2 мм) вводится в ВКВС на стадии ее стабили-

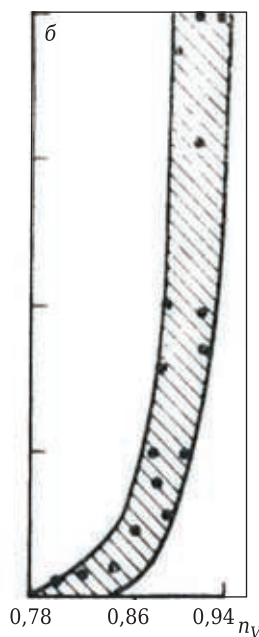
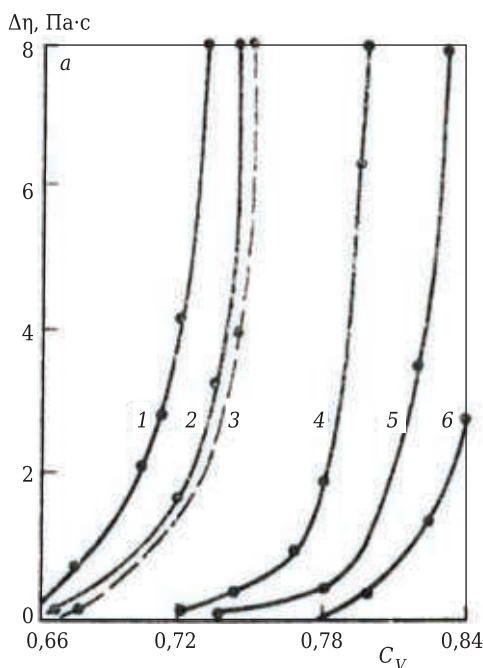


Рис. 6. Зависимости показателя дилатансии $\Delta\eta$ (изменение вязкости при 10-кратном увеличении напряжения сдвига) от C_V (а) и n_V (б) разных суспензий: 1 — из синтетического муллита; 2 — динаса; 3 — высокоглиноземистого шамота; 4 — кварцевого песка; 5 — кварцевого стекла; 6 — кварцевого стекла с зернистым наполнителем

зации, осуществляемой при перемешивании. С другой стороны, в производстве центробежно-формованных кварцевых огнеупоров в качестве исходных применяют смеси с тонкозернистым ($d_{\max} = 1 \div 1,5$ мм) заполнителем плавленного кварца. Аналогичные по дисперсности огнеупорные заполнители используют и при получении литых (из саморастекающихся масс) других керамобетонов. В этой связи представляют интерес исследования влияния содержания мелкозернистых заполнителей на реологические свойства наполненных систем.

В публикациях [34, 35] описаны реотехнологические свойства формовочных систем применительно к технологии литых керамобетонов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC}$. В качестве исходной использована ВКВС муллитового состава с $C_V = 0,66$, характеризующаяся тиксотропно-дилатантным характером течения (рис. 7, а). Видно, что снижение $\eta_{\text{эф}}$ (тиксотропия) характерно только при незначительных (до 6 с^{-1}) скоростях сдвига. В дальнейшем (при $\dot{\epsilon} > 6 \text{ с}^{-1}$) отмечается существенная дилатансия. Реологические свойства литейных систем на основе ВКВС муллита при $C_V 0,66$ и $0,64$ и разном содержании зернистого заполнителя — карбида кремния ($0,1\text{--}1,0$ мм) показаны на рис. 7, а, б. Вязкость систем (с $C_V = 0,66$) при введении зернистого заполнителя закономерно возрас-

тает при всех значениях $\dot{\epsilon}$ (см. рис. 7, б). Увеличение $\dot{\epsilon}$ до 6 с^{-1} сопровождается уменьшением $\eta_{\text{эф}}$ наполненных систем до минимального значения. Эффект снижения вязкости наиболее наглядно наблюдается при $C_{V_3} 0,30$ и $0,35$; $\eta_{\min}$ для этих значений C_{V_3} соответствует $7,5$ и $10 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Увеличение $\dot{\epsilon}$ выше указанного значения приводит к повышению $\eta_{\text{эф}}$ в $1,5$ раза при $C_{V_3} = 0,1$ и в $4,5$ раза при $C_{V_3} = 0,35$. Таким образом, при сопоставлении реологических свойств исходной ВКВС муллитового состава и наполненных систем на ее основе видно, что введение заполнителя изменяет характер реологического поведения суспензии с дилатантного на тиксотропно-дилатантный. Снижение концентрации вяжущей суспензии путем разбавления ее водой до $C_V = 0,64$ не изменяет реологического поведения наполненных систем (см. рис. 7, в), а влечет за собой снижение их $\eta_{\text{эф}}$ и показателя дилатансии K_d [34]. При уменьшении C_V исходной ВКВС на $0,02$ K_d суспензии с зернистым заполнителем ($C_{V_3} = 0,3$) снижается от $2,5$ до $1,96$. Усиление дилатансии наполненных суспензий обуславливается существенным ростом *объемной концентрации твердой фазы* наполненных систем C_{V_n} (C_V равна $0,8$ и $0,78$ соответственно для рис. 7, б и в).

Минимальная вязкость ВКВС высокоглиноземистого шамота с зернистым заполнителем с

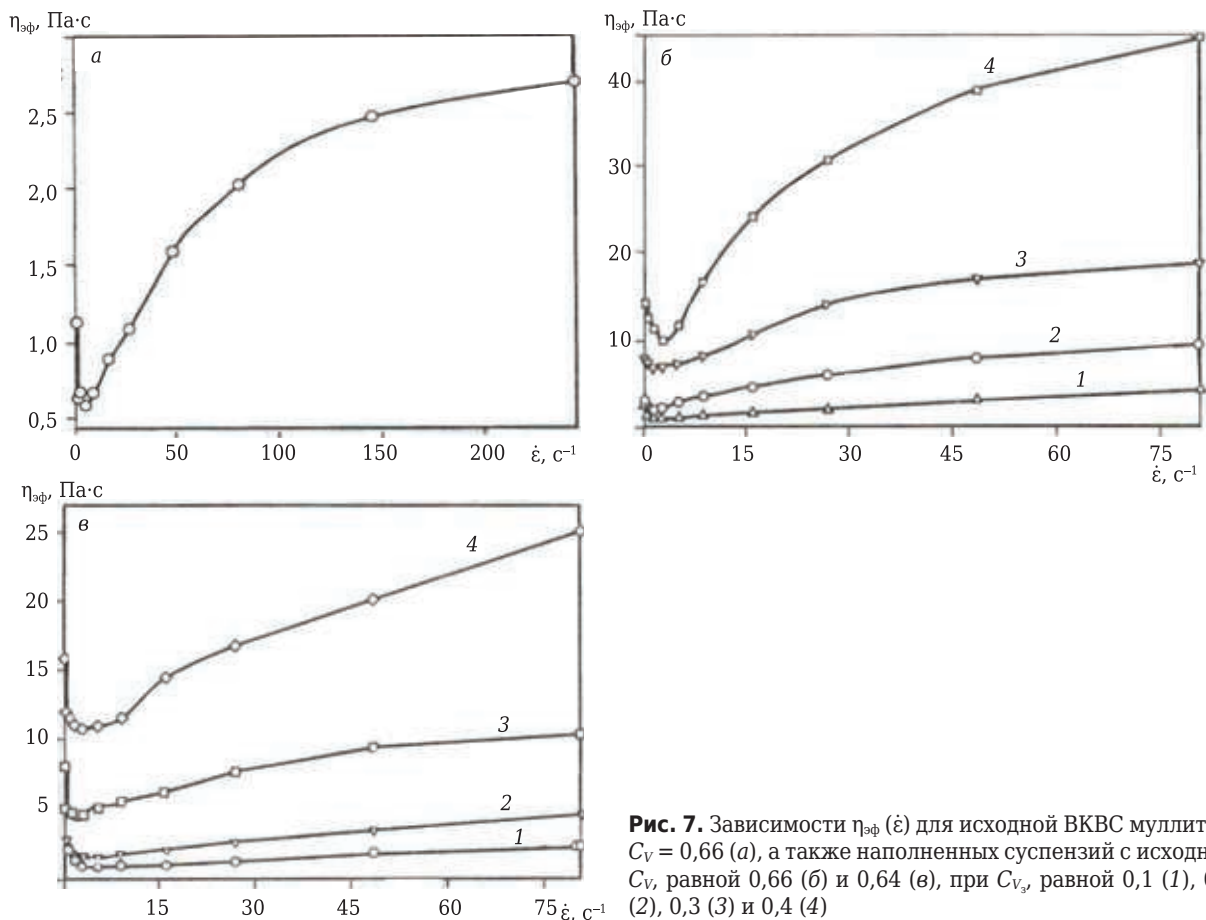


Рис. 7. Зависимости $\eta_{\text{эф}}$ ($\dot{\epsilon}$) для исходной ВКВС муллита с $C_V = 0,66$ (а), а также наполненных суспензий с исходной C_V , равной $0,66$ (б) и $0,64$ (в), при C_{V_3} , равной $0,1$ (1), $0,2$ (2), $0,3$ (3) и $0,4$ (4)

достаточно высокой степенью точности описывается уравнением [7]

$$\eta_{\min}^n = \eta_d^{\text{исх}} \cdot \left(1 + K_s \frac{C_{V_3}}{1 - C_{V_3}/C_{V_{\text{кр}}}^3} \right)^2, \quad (9)$$

где $\eta_{\min}^n$ и $\eta_d^{\text{исх}}$ — соответственно минимальная вязкость наполненной системы и суспензии; K_s — структурный фактор; $C_{V_{\text{кр}}}^3$ — критическое содержание заполнителя.

Уравнение (9) предполагает, что дисперсионной средой системы является ВКВС, а дисперсной фазой — заполнитель.

ВЛИЯНИЕ ФАКТОРОВ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ

На реологические свойства ВКВС (в особенности с дилатантным характером течения) существенно влияет полидисперсность частиц их твердой фазы [5–8, 10, 18]. Для количественной характеристики степени полидисперсности принят коэффициент полидисперсности $K_n = K_{80}/K_{20}$, определяемый отношением на интегральных кривых 20 %-ного содержания крупных фракций (K_{80}) к такому же содержанию мелких фракций (K_{20}) [8, 36]. Изучено влияние K_n на вязкость ВКВС мullита и кварцевого песка, характеризующихся значительной дилатансией при $C_v = 0,71$ [18]. При этом показатели их K_n варьировались введением в их составы ВКВС на основе высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС) той же концентрации ($C_v = 0,71$). Как следует из рис. 8, исходные суспензии характеризуются разным зерновым составом. При этом ВКВС мullита (кривая 1) является наиболее крупнозернистой. Она характеризуется незначительным (~2 %) содержанием частиц диаметром менее 1 мкм; содержание частиц менее 10 мкм составляет 32 %. У ВКВС кварцевого песка (см. рис. 8, кривая 2) содержание частиц диаметром менее 1 и 10 мкм составляет 7 и 68 % соответственно. В отличие от ВКВС мullита и песка суспензия слива является тон-

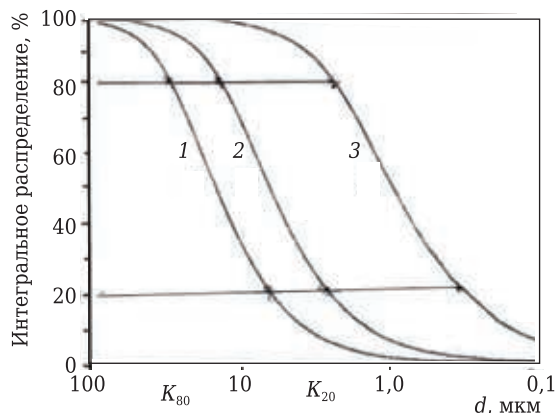


Рис. 8. Зерновой состав частиц твердой фазы: 1 — ВКВС мullита; 2 — ВКВС кварцевого песка; 3 — суспензия ВДКС

кодисперсной и содержит более 50 % частиц диаметром менее 1 мкм и незначительное (<2 %) количество частиц размерами более 10 мкм. В связи с этим исследуемые суспензии обладают разным K_n , составляющим 4,7, 5 и 7 для ВКВС мullита, кварцевого песка и суспензии ВДКС соответственно.

Экспериментальные данные по влиянию K_n на $\eta_{\text{эф}}$ ВКВС при разных значениях $\dot{\epsilon}$ показаны на рис. 9. Видно, что наибольший эффект изменения $\eta_{\text{эф}}$ наблюдается при $\dot{\epsilon}$, соответствующих дилатантному упрочнению структуры. Чем выше скорость деформации, тем в большей степени снижается дилатансия с увеличением K_n . Так, у суспензии на основе мullита (см. рис. 9, а) при $\dot{\epsilon} = 81$ и 243 с^{-1} $\eta_{\text{эф}}$ в диапазоне $K_n = 4,7\text{--}17,0$ изменяется в 6 и 14 раз соответственно. В суспензиях на основе кварцевого песка (см. рис. 9, б) при тех же $\dot{\epsilon}$ в диапазоне $K_n = 5\text{--}14$ $\eta_{\text{эф}}$ изменяется в меньшей степени — в 2,3 и 4,2 раза соответственно. Минимальная $\eta_{\text{эф}}$ суспензий в этом диапазоне K_n изменяется незначительно у обеих суспензий. Следует отметить, что у суспензии на основе мullита при $K_n = 17$ точки, соответствующие разным скоростям сдвига, совпадают. Это свидетельствует о практически ньютоновском характере течения этой смешанной суспензии. У суспензии на основе кварцевого песка при максимальном значении K_n характер течения близок к ньютоновскому при незначительной дилатансии в области высоких скоростей сдвига. Следует отметить, что рассмотренный способ повышения полидисперсности K_n введением в состав ВДКС как отходов производства

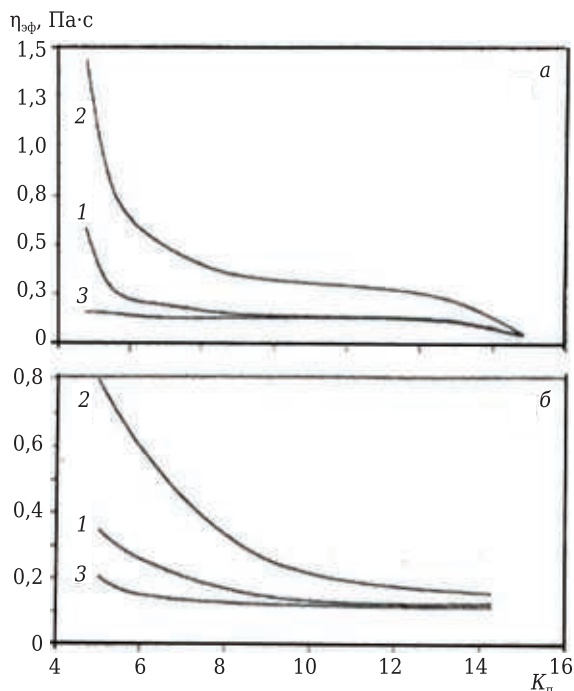


Рис. 9. Влияние K_n на изменение $\eta_{\text{эф}}$ суспензии на основе мullита (а) и кварцевого песка (б) при скорости сдвига 81 (1) и 243 с^{-1} (2); 3 — минимальная вязкость

центробежно-формованных кварцевых огнеупоров успешно реализован в производстве высокоглиноземистых огнеупоров [1, 2, 5, 6, 37–39].

Отличительной особенностью мокрого измельчения ВКВС разных составов в шаровых мельницах является значительный (вплоть до 80–90 °С) рост температуры мелющей загрузки. Это существенно влияет как на продолжительность процесса, так и на свойства полученных суспензий [2, 7, 8, 10, 22, 39]. Температура в значительной степени определяет реологические свойства системы непосредственно в процессе измельчения, а также свойства ВКВС после измельчения. С ростом температуры существенно снижаются как общая вязкость системы (возрастает ее текучесть), так и показатели дилатантных свойств. Это позволяет вести процесс при повышенных концентрациях [5–8, 10]. Особенно сильно влияет температура на суспензии с дилатантным характером течения, что видно из рис. 10, на котором показаны зависимости $\eta(P)$ и $\eta(t)$ для среднedisперсной суспензии кварцевого стекла. Меньшей температуре соответствует как большее значение вязкости при минимальном P , так и более резкий ее рост с увеличением напряжения сдвига. Это свидетельствует об уменьшении дилатансии с ростом температуры. При температуре около 80 °С достигаются минимальные значения дилатансии, после чего она вновь возрастает. Не исключено, что этот эффект обусловлен испарением жидкости.

Характерно, что при низких значениях напряжения сдвига наблюдается постепенное уменьшение вязкости суспензии вплоть до 95 °С, причем отношение показателей ее вязкости при разных температурах близко к отношению показателей вязкости воды. Последнее свидетельствует о том, что падение вязкости суспензии с ростом температуры обусловлено температурной зависимостью вязкости воды [8, 24]. Снижение дилатансии с ростом температуры обусловлено, видимо, следующим. Прежде всего,

с ростом температуры уменьшается плотность воды (увеличивается ее объем). Соответствующее увеличение объема дисперсионной среды значительно больше, чем у кварцевого стекла. В связи с этим увеличивается доля кинетически свободной дисперсионной среды C_{wk} , участвующей в движении. По расчетным данным, при росте температуры от 1 до 80 °С в суспензии кварцевого стекла эта величина возрастает от 0,120 до 0,125, т. е. на 4,1 %. Между тем даже такое незначительное увеличение C_{wk} в области предельно концентрированных суспензий приводит к резкому снижению дилатансии. Возможно также, что уменьшение дилатансии связано с понижением вязкости воды. Вследствие лучшей ее подвижности с ростом температуры состояние насыщения образовавшихся при деформировании суспензии пустот будет происходить быстрее. Таким образом, дилатантно-упрочненная структура будет релаксировать быстрее, чем и обуславливается указанный эффект. Температура существенно влияет также на суспензии с тиксотропным или тиксотропно-дилатантным характером течения, которым преимущественно характеризуются алюмосиликатные и высокоглиноземистые ВКВС композиционного состава [6, 37–39]. Рассмотренные результаты исследований, которые давно уже реализованы в промышленном производстве огнеупоров, являются ярким примером эффективности принципа РТС [1, 2, 5–8, 10, 36–39].

О ДЕФЛОКУЛЯЦИИ (РАЗЖИЖЕНИИ) И СТАБИЛИЗАЦИИ МАТРИЧНЫХ СИСТЕМ

Основная технологическая проблема при получении БЦОБ состоит в том, чтобы создать необходимую подвижность формовочных систем в условиях их предельной концентрации. Эти условия достигаются воздействием механических нагрузок на разных технологических стадиях, вызывающих разрушение коагуляционных (тиксотропных) структур, а также применением

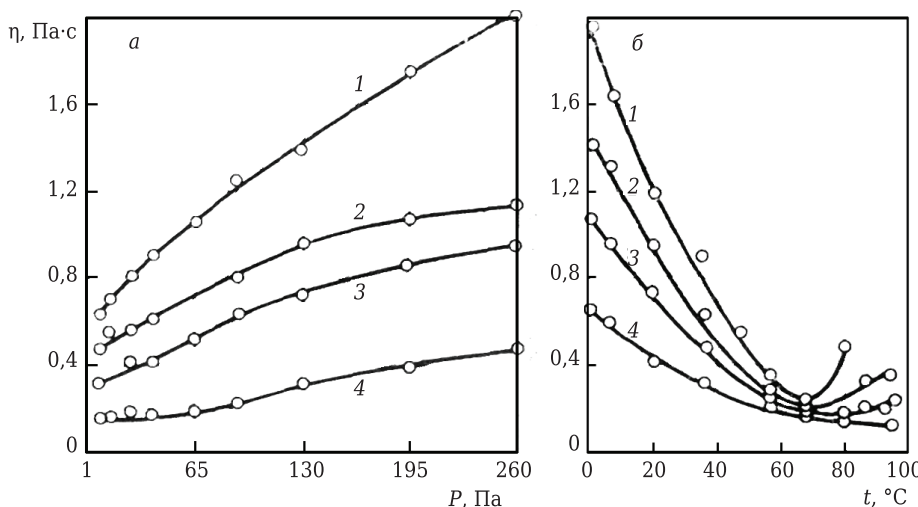


Рис. 10. Влияние температуры t на η дилатантной суспензии кварцевого стекла ($C_V = 0,77$, стабилизация 24 ч): а — зависимость η от напряжения сдвига P для температур (1 — 1 °С; 2 — 19 °С; 3 — 36 °С; 4 — 78 °С); б — зависимость η от t при P 260 (1), 130 (2), 65 (3) и 6,5 Па (4)

различных добавок — разжижителей (электролитов) и регуляторов реологических свойств. Механические процессы технологии (смешение, разные способы виброформования) являются мощным средством регулирования напряженно-деформируемого состояния и структурообразования в бетонной смеси и бетоне. Реотехнологические свойства БЦОБ преимущественно определяются аналогичными характеристиками матричных систем [1–8, 34–39]. Одна из важнейших задач при их получении — достижение заданных реологических характеристик (текучесть) при минимальной влажности [5–15]. Эта задача достигается по коллоидно-химическому (введение дефлокулирующих добавок) и механическому принципам (реологический принцип) [5, 6, 8, 40, 41]. В ряде случаев эти методы совмещаются (смешанный принцип) [6, 10, 36].

Еще на начальных стадиях разработки технологии кварцевой керамики было обнаружено, что гравитационное перемешивание суспензий после их мокрого измельчения сопровождается резким уменьшением их вязкости, а также увеличением плотности и прочности полученных при этом отливок [7, 42]. Было сделано предположение о том, что развивающиеся при перемешивании напряжения на поверхности частиц «срывают» определенное количество связанной

воды и переводят ее в свободное состояние (увеличение C_{w_k}). Одним из доказательств того, что в процессе перемешивания выделяется существенное количество связанной воды, является снижение дилатансии суспензий после их стабилизации. Как известно, дилатансия обусловлена отсутствием в системе достаточной C_{w_k} . Возможность описанного механизма изменения вязкости при перемешивании следует из ряда работ по реологии. В публикации [43], в которой рассматривается течение дисперсных систем в вискозиметре, отмечается: «Прочность связанной жидкости быстро убывает по мере удаления ее от адсорбирующей поверхности твердого тела. При низких скоростях течения вся связанная жидкость ведет себя как твердое тело и не смещается относительно поверхности твердой частицы».

На рис. 11 показан общий характер зависимостей η_w и C_{w_k} от продолжительности перемешивания в барабане шаровой мельницы при разных значениях окружной скорости (от 0,5 до 1,5 м/с для кривых 1 и 3 соответственно). Видно, что максимальное падение η_w и рост C_{w_k} происходит на кривой 3. Характерен и тот факт, что после достижения постоянной вязкости на кривых 1 и 2 увеличение скорости перемешивания до 1,5 м/с сопровождается дополнительным уменьшением η_w (падающая часть кривых 1 и 2). Исходя из данных [10] о росте ξ -потенциала в процессе стабилизации суспензий SiO_2 , можно предположить, что эффект резкого разжижения суспензий в процессе их механического перемешивания обусловлен существенным увеличением электрокинетического потенциала и увеличением содержания в системе концентрации коллоидного компонента. Механизм влияния перемешивания вполне обоснованно можно рассматривать и по аналогии влияния этого процесса на поликонденсацию кремниевой кислоты при получении коллоидного кремнезема. Известно, что «перемешивание способствует увеличению скорости выделения ионов OH^- в процессе поликонденсации. При одинаковом исходном pH текущее значение pH системы в случае перемешивания, как правило, на 0,1–0,2 единицы выше, чем без перемешивания». В качестве одного из оснований для рассматриваемой аналогии является тот факт, что pH кремнеземистых суспензий в процессе перемешивания также возрастает [10]. Известно, что наличие избытка ионов H^+ в дисперсионной среде суспензий, как в слабой кислоте (при pH 4,0–6,0), способствует соединению (сшиванию) отдельных молекул друг с другом с выделением воды и, как следствие, с уменьшением концентрации водородных ионов. Последнее подтверждается незначительным (на 0,2–0,5) повышением pH суспензий кварцевого стекла в процессе стабилизации. В условиях перемешивания достигается равномерное распределение ионов OH^- по всему объему суспензий, их pH

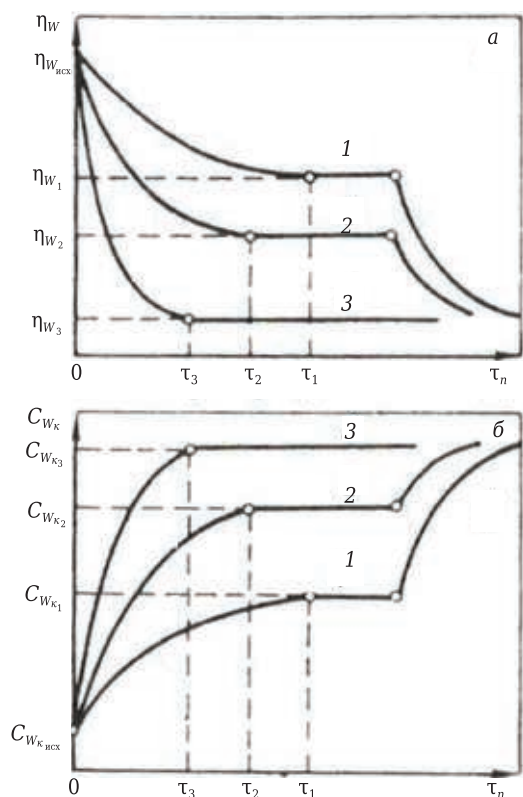


Рис. 11. Общий характер зависимостей показателей вязкости суспензии η_w (а) и содержания кинетически свободной жидкости C_{w_k} (б) от продолжительности механического перемешивания τ_n суспензии с меньшей (1), средней (2) и большей (3) окружной скоростью ω

увеличивается. В процессе поликонденсации образовавшейся при мокром измельчении суспензий кремниевой кислоты образуются ионы OH^- , растет плотность поверхностного заряда частиц (увеличение ξ -потенциала). Кроме того, перемешивание способствует деформированию поверхностного слоя, усреднению pH системы и уменьшает эффективную энергию активации процесса [7, 8]. С учетом высокой эффективности процесс разжижения и стабилизации свойств ВКВС с применением механического перемешивания стал обязательным в промышленном производстве керамобетонов не только кремнеземистого, но и высокоглиноземистых составов [1, 2, 7, 8, 36–39].

При получении ВКВС алюмосиликатного, высокоглиноземистого и композиционного составов процесс перемешивания в ряде случаев сопровождается регулированием их pH, т. е. сочетаются два принципа разжижения. В технологии получения как цементных, так и бесцементных огнеупорных бетонов, связанных с введением в состав формовочных систем высокодисперсных порошков (типа микрокремнезема), особое внимание уделяется разработке и применению добавок, обеспечивающих как их разжижение, так и стабилизацию (устойчивость во времени). Введение этих разжижающих, пластифицирующих или поверхностно-активных добавок обычно должно сопровождаться интенсивным перемешиванием [44–46]. Таким образом, и в данном случае совмещаются два принципа разжижения матричной системы.

Механизм влияния разжижающих добавок и последующего деформирования в процессе перемешивания суспензий по данным [45] проиллюстрирован на рис. 12, на котором показаны структурные изменения в суспензиях, которые достигаются за счет как введения дефлокулянтов, так и сдвигового деформирования (интенсивного перемешивания). Видно, что исходная суспензия без добавок разжижителя характеризуется агломерированием (слипанием) частиц твердой фазы и вследствие этого высокой вязкостью и сильно выраженной тиксотропией (кривая 1). Деформирование суспензии без дефлокулянта приводит к частичному диспергированию агломератов (состояние б). Однако даже для разрушенной тиксотропной структуры вязкость суспензии довольно высока; значителен при этом и гистерезис вязкости (кривая 2). Введение дефлокулянта приводит к существенному изменению структуры суспензии как исходной (в), так и после ее сдвигового деформирования (г). Эквивалентно при этом изменяется и вязкость суспензии (кривые 3, 4). Дефлокуляция приводит к полному дезагрегированию (диспергации) частиц твердой фазы в суспензии, к резкому уменьшению тиксотропии (кривая 3) и гистерезиса вязкости (кривая 4). Исходя из общих

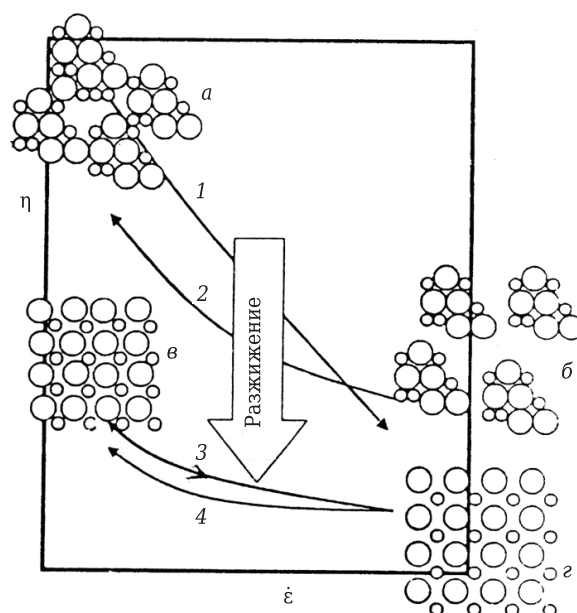


Рис. 12. Общий характер зависимости вязкости η (1–4) и структурного состояния частиц твердой фазы в суспензии (а–г) от скорости сдвига $\dot{\epsilon}$: 1, 2 — флокулированная суспензия (стрелки указывают направление приложения сдвига); 3, 4 — дефлокулированная суспензия: а — флокулированная исходная структура; б — то же после деформирования; в — дефлокулированная исходная структура; г — то же после деформирования

положений коллоидной химии и реологии, показанные на рис. 12 закономерности изменения структуры и реологических свойств характеризуют пример сочетания коллоидно-химического и реологического (механического) принципов стабилизации и разжижения дисперсных систем [5–8, 10, 15, 46].

Применительно к технологии БЦОБ корундового состава проведены исследования реологических свойств суспензий на основе высокодисперсных глиноземов, применяемых в качестве матричных систем для БЦОБ [11, 47], изучена взаимосвязь между этими свойствами суспензий и растекаемостью бетонных смесей на их основе.

В отличие от керамобетонов корундового состава [48, 49] за рубежом были разработаны и изучены БЦОБ аналогичного состава, в которых в отличие от ВКВС матричной системой служили суспензии, полученные на основе порошков высокодисперсного обожженного α -глинозема [47]. Принимая во внимание состав, технологию и свойства этих БЦОБ, их вполне обоснованно можно рассматривать как разновидность керамобетонов [7, 50]. Как и в случае керамобетонов, показано [11, 47], что реологические свойства смесей для получения БЦОБ этого состава определяются исходными реологическими характеристиками матричных систем. При этом были исследованы БЦОБ с полидисперсным заполнителем на основе электрокорунда, обеспечивающим его непрерывный зерновой состав в интер-

вале диаметра частиц 0,1–5,0 мм. В качестве матричного (вяжущего) компонента применяли две разновидности глинозема фирмы Alcoa: марок APC 3017 (99,69 % Al_2O_3 , $S_{\text{уд}}$ 1,50 м²/г) и А-1000 SG (99,75 % Al_2O_3 , $S_{\text{уд}}$ 10,08 м²/г). Согласно данным [11, 47] корундовые саморастекающиеся бетоны характеризовались непрерывным зерновым составом, который выбран, исходя из теоретической кривой по уравнению Андреасена при показателе степени $q = 0,21$. При проектировании состава принят впервые предложенный и развиваемый для огнеупорных бетонов объемный фазовый подход [50]. В соответствии с этим подходом суспензия высокодисперсного Al_2O_3 ($d < 44$ мкм) в бетонной смеси рассматривается как матрица, которая состоит (по объему) из 49,7 % глинозема марки А-1000 SG, 8,37 % глинозема марки APC 3017 и 42,16 % воды. Показатель C_V матричной (вяжущей) суспензии составляет 0,58, влажность 15,7 %, усредненное значение $S_{\text{уд}}$ 8,82 м²/г, полидисперсность частиц твердой фазы 0,05–50 мкм.

Суспензии получали методом суспендирования высокодисперсных порошков в дистиллированной воде. Вязкость разрушенной тиксотропной структуры (при $\dot{\epsilon} = 50 \text{ с}^{-1}$) суспензий с оптимальными параметрами составляла 500 МПа·с, ξ -потенциал 30 мВ. В соответствии с коллоидно-химическим принципом [13] для предельного разжижения и стабилизации матричной фазы (суспензии) вводили комплексные добавки раствора KNO_3 и лимонной кислоты. Оптимальные значения pH суспензий 8–10. Как

следует из реологических кривых, приведенных в публикации [47], суспензии характеризуются ярко выраженной тиксотропией. Значения предела текучести P_k матричных суспензий при их равной C_V определяются концентрацией добавки лимонной кислоты, pH и колеблются в пределах 2–60 Па.

Корундовые саморастекающиеся бетонные смеси на основе рассмотренных матричных суспензий готовили предварительным сухим перемешиванием всех компонентов и последующим интенсивным мокрым перемешиванием. Как известно, смешение наполненных систем с тиксотропной матрицей приводит к разжижению. В данном случае достигается разжижение системы по реологическому принципу. В составе бетонной смеси матричная суспензия с рассмотренными свойствами занимает объем 49,2 %, т. е. C_{V_3} составляет 50,8 %, что ниже, чем у саморастекающихся керамобетонных смесей [11, 47]. Содержание матричной (вяжущей) фазы (частиц с $d < 50$ мкм) 24 %, заполнителя 76 %. Требуемая для саморастекающихся бетонов текучесть достигается при влажности 4,47 %, что соответствует объемной доле твердой фазы в литейной системе $C_{V_n} = 85$ %. При рассмотренном соотношении матричной суспензии и заполнителя между его относительно крупными зернами обеспечивается условие создания прослойки вяжущего требуемой толщины для растекания бетонной смеси без применения вибрации. Важными факторами, препятствующими седиментационному расслоению бетонной смеси, являются достаточно высокий уровень вязкости матричной суспензии и тиксотропный характер ее течения.

Изучено [47] влияние реологических свойств исходных матричных суспензий на реотехнологические свойства бетонных смесей по оценке их растекаемости (метод растекаемости конуса). При этом растекаемость бетонных смесей исследована в зависимости как от динамического предела текучести P_k исходных матричных суспензий, так и от их $\eta_{\text{эф}}$ при $\dot{\epsilon} = 50 \text{ с}^{-1}$. Из рис. 13, а, следует, что существенное уменьшение текучести бетонных смесей отмечается в том случае, когда значение P_k матричных суспензий для их получения превышает 3,5 Па. Аналогичным образом на растекаемость бетонной смеси влияет вязкость матричной суспензии (см. рис. 13, б): существенное уменьшение растекаемости бетонных смесей отмечается в том случае, когда вязкость суспензии для их получения превышает 400 мПа·с.

Таким образом, в публикации [47] полностью подтвердился ранее сформулированный для керамобетонов тезис о том, что «реологические свойства бетонной смеси в первую очередь определяются реологическими свойствами ее вяжущей (матричной) фазы, представляющей собой

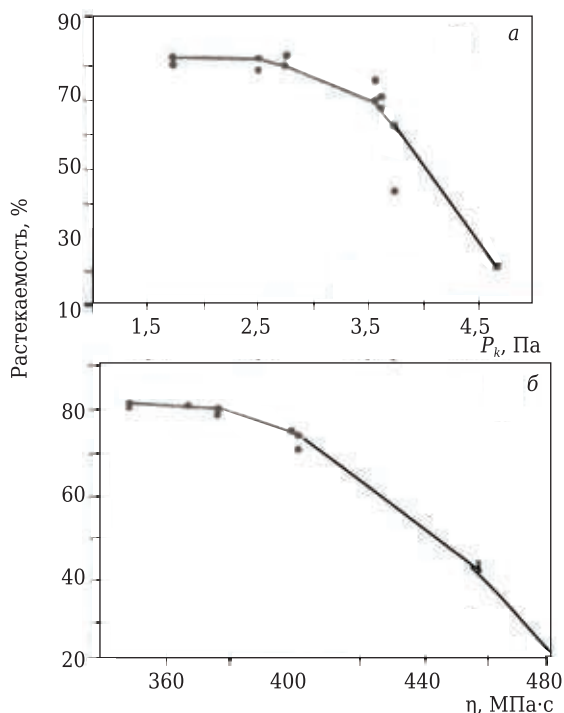


Рис. 13. Взаимосвязь растекаемости бетонных смесей с P_k (а) и η (б) матричных суспензий для их получения; значения η проанализированы при $\dot{\epsilon} = 51 \text{ с}^{-1}$

высококонцентрированную структурированную дисперсную систему» [5–8, 10, 34–36, 50].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применительно к технологии БЦОБ сформулирован актуальный принцип реотехнологического соответствия (принцип РТС). Согласно этому принципу процессы получения и применения ВКВС как матричных систем керамобетонов должны обеспечивать оптимальные режимы в соответствии с реологическими особенностями конкретных систем. Рассмотрены особенности поведения матричных систем БЦОБ как концентрированных дисперсных систем. С определяющим влиянием факторов критической и относительной концентрации суспензий предложено

уравнение концентрационной зависимости от их вязкости. Охарактеризовано влияние содержания зернистого заполнителя на реологические свойства литейных систем. Приведены данные по значительному влиянию факторов полидисперсности частиц твердой фазы и температуры на реологические свойства ВКВС с дилатантным характером течения. Эти факторы широко реализованы в промышленных технологиях производстве керамобетонов разных составов. Показано влияние дефлокуляции и стабилизации матричных систем на их реологические свойства, которые определяют реотехнологические свойства формовочных систем для получения БЦОБ.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 1. General information. HCBS and ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii // *Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 60, № 5. — P. 430–438.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 1. Общие сведения ВКВС и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский // *Новые огнеупоры.* — 2019. — № 9. — С. 14–24.
3. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 2. High-alumina and corundum ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, E. M. Grishpun, A. M. Gorokhovskiy // *Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 60, № 6. — P. 566–573.
4. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 2. Высокоглиноземистые и корундовые керамобетоны / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский // *Новые огнеупоры.* — 2019. — № 11. — С. 39–48.
5. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 3. Very fine forms of silica as effective refractory concrete components / Yu. E. Pivinskii // *Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 61, № 7. — P. 31–39.
6. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 3. Высокодисперсные виды кремнезема как эффективные компоненты огнеупорных бетонов / Ю. Е. Пивинский // *Новые огнеупоры.* — 2020. — № 1. — С. 28–38.
7. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 4. Refractory concretes based on silica sol binders / Yu. E. Pivinskii // *Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 61, № 7. — P. 150–158.
8. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 4. Огнеупорные бетоны на кремнезольных связующих. / Ю. Е. Пивинский // *Новые огнеупоры.* — 2020. — № 3. — С. 20–29.
9. **Пивинский, Ю. Е.** Неформованные огнеупоры. В 2 т. Т. 1. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. — М. : Теплоэнергетик, 2003. — 448 с.
10. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.
11. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М. : Металлургия, 1990. — 274 с.
12. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дилатантных и тиксотропных дисперсных систем / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : РИО СПбГТИ (ТУ), 2001. — 174 с.
13. **Luz, A. P.** Refractory castable engineering / A. P. Luz, M. A. J. Brailio, V. C. Pandolfelli. — Baden-Baden, Germany : Goller Verlag GmbH, 2015. — 734 p.
14. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. В 2 т. Т. I. Теоретические основы и технологические процессы / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 671 с.
15. **Studart, A. R.** Rheological design of zero-cement self-flow castables / A. R. Studart, W. Zhong, V. C. Pandolfelli // *Am. Ceram. Soc. Bull.* — 1999. — Vol. 78, № 6. — P. 65–72.
16. **Pivinskii, Yu. E.** A new generation of refractory concretes. Rheological aspect of their technology / Yu. E. Pivinskii // *Refractories.* — 1994. — Vol. 35, № 4. — P. 116–124.
17. **Пивинский, Ю. Е.** Огнеупорные бетоны нового поколения. Реотехнологический аспект технологии / Ю. Е. Пивинский // *Огнеупоры.* — 1994. — № 4. — С. 6–15.
18. **Pivinskii, Yu. E.** A new generation of refractory concretes. Colloid-chemical aspect of their technology / Yu. E. Pivinskii // *Refractories.* — 1994. — Vol. 35, № 1/2. — P. 6–14.
19. **Пивинский, Ю. Е.** Огнеупорные бетоны нового поколения. Коллоидно-химический аспект технологии / Ю. Е. Пивинский // *Огнеупоры.* — 1994. — № 1. — С. 4–12.
20. **Pivinskii, Yu. E.** Highly concentrated ceramic binding suspensions. Stabilization. Rheological properties and the principle of rheotechnological correspondence / Yu. E. Pivinskii // *Refractories.* — 1988. — Vol. 29, № 5/6. — P. 335–342.
21. **Пивинский, Ю. Е.** Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии. Стабилизация. Реологические свойства и принцип реотехнологического соответствия / Ю. Е. Пивинский // *Огнеупоры.* — 1988. — № 6. — С. 6–13.
22. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.
23. **Pivinskii, Yu. E.** Rheology in the technology of ceramics and refractories. 5. Dilatancy, classification and

types of dilatant systems / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 1997. — Vol. 38, № 1/2. — P. 54–61.

Пивинский, Ю. Е. Реология в технологии керамики и огнеупоров. 5. Дилатансия, классификация и типы дилатантных систем / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 2. — С. 8–16.

17. **Pivinskii, Yu. E.** Rheology in the technology of ceramics and refractories. 6. Dilatant systems and factors determining their properties / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 1997. — Vol. 38, № 3/4. — P. 131–142.

Пивинский, Ю. Е. Реология в технологии керамики и огнеупоров. 6. Дилатантные системы и факторы, определяющие их свойства / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 4. — С. 2–14.

18. **Pivinskii, Yu. E.** Rheology in manufacturing ceramics and refractories. 7. Polydispersity and dilatancy of HCBS of a mixed composition / Yu. E. Pivinskii, E. A. Doroganov // Refract. Ind. Ceram. — 1998. — Vol. 39, № 11/12. — P. 415–418.

Пивинский, Ю. Е. Реология в технологии керамики и огнеупоров. 7. Полидисперсность и дилатансия ВКВС смешанного состава / Ю. Е. Пивинский, Е. А. Дороганов // Огнеупоры и техническая керамика. — 1998. — № 11. — С. 24–27.

19. **Pivinskii, Yu. E.** Rheology in manufacturing ceramics and refractories. 3. Thixotropy and classification of thixotropic systems / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 1996. — Vol. 37, № 1. — P. 15–20.

Пивинский, Ю. Е. Реология в технологии керамики и огнеупоров. 3. Тиксотропия и классификация тиксотропных систем / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 1. — С. 14–20.

20. **Pivinskii, Yu. E.** Rheology in manufacturing ceramics and refractories. 4. Thixotropic systems and factors determining their properties / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 1996. — Vol. 37, № 9/10. — P. 341–347.

Пивинский, Ю. Е. Реология в технологии керамики и огнеупоров. 4. Тиксотропные системы и факторы, определяющие их свойства / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 10. — С. 9–16.

21. **Шнабель, М.** Реология огнеупорных бетонов с высокими эксплуатационными характеристиками на основе глинозема и шпинели / М. Шнабель, А. Бур, Д. Даттон // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 119–126.

22. **Pivinskii, Yu. E.** On the thixotropy and dilatancy of ceramic suspensions of fused quartz / Yu. E. Pivinskii // Zh. Prikl. Khim. — 1972. — Vol. 45, № 9. — P. 1917–1922.

Пивинский, Ю. Е. О тиксотропии и дилатансии керамических суспензий из плавленного кварца / Ю. Е. Пивинский // Журнал прикладной химии. — 1972. — Т. 45, № 9. — С. 1917–1922.

23. **Pivinskii, Yu. E.** Rheological properties of aqueous silica gel suspensions / Yu. E. Pivinskii // Kolloid. Zh. — 1973. — Vol. 35, № 2. — P. 289–295.

Пивинский, Ю. Е. Реологические свойства водных суспензий кремнезема / Ю. Е. Пивинский // Коллоидный журнал. — 1973. — Т. 35, № 2. — С. 289–295.

24. **Pivinskii, Yu. E.** Effect of temperature on the rheological behavior of disperse non-Newtonian systems / Yu. E. Pivinskii, N. N. Kruglitskii // Kolloid. Zh. — 1975. — Vol. 37, № 5. — P. 997–1001.

Пивинский, Ю. Е. О влиянии температуры на реологическое поведение неньютоновских дисперсных систем / Ю. Е. Пивинский, Н. Н. Круглицкий // Коллоидный журнал. — 1975. — Т. 37, № 5. — С. 996–999.

25. **Kaplan, F. S.** Study of the effect of dispersion composition on the rheological properties of highly concentrated silica gel suspension / F. S. Kaplan, Yu. E. Pivinskii // Kolloidn. Zh. — 1992. — Vol. 54, № 4. — P. 73–79.

Каплан, Ф. С. Исследование влияния дисперсного состава на реологические свойства высококонцентрированных суспензий SiO₂ / Ф. С. Каплан, Ю. Е. Пивинский // Коллоидный журнал. — 1992. — Т. 54, № 4. — С. 73–77.

26. **Добровольский, А. Г.** Шликерное литье / А. Г. Добровольский. — М.: Металлургия, 1974. — 174 с.

27. **Zenk, R.** Rheologische eigenschaften von SiC-Spritzgießmassen / R. Zenk // Sprechsaal. — 1991. — Bd. 124, № 9. — S. 563–573.

28. **Овчинников, Л. Ф.** Виброреология / Л. Ф. Овчинников. — Киев: Наукова думка, 1983. — 271 с.

29. **Стрелов, К. К.** Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. — М.: Металлургия, 1983. — 480 с.

30. **Балкевич, В. Л.** Реологические свойства керамических масс / В. Л. Балкевич, Ю. М. Мосин. — М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1988. — 68 с.

31. **Пивинский, Ю. Е.** Зависимость технологических параметров ВКВС керамических и стекольных вяжущих суспензий сложного состава от природы твердой фазы / Ю. Е. Пивинский, В. И. Онищук, В. А. Дороганов [и др.] // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2016. — № 9. — С. 175–182.

32. **Pivinskii, Yu. E.** New population of refractory concretes. Cement free concretes / Yu. E. Pivinskii, M. A. Trubitsyn // Refractories. — 1990. — Vol. 31, № 7/8. — P. 435–443.

Пивинский, Ю. Е. Огнеупорные бетоны нового поколения. Бесцементные огнеупорные бетоны / Ю. Е. Пивинский, М. А. Трубицын // Огнеупоры. — 1990. — № 8. — С. 6–16.

33. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 7. Характеристика бетонных смесей и их зерновое распределение / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2020. — № 1. — С. 30–40.

34. **Pivinskii, Yu. E.** Cast self-flow ceramic castables. 3. Rheotechnological properties of molding systems for fabrication of silicon carbide ceramic castables / Yu. E. Pivinskii, M. A. Skuratov // Refract. Ind. Ceram. — 2000. — Vol. 41, № 11. — P. 401–404.

Пивинский, Ю. Е. Литые (саморастекающиеся) керамобетоны. 3. Реотехнологические свойства формовочных систем для получения карбидкремниевых керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, М. А. Скуратов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 11. — С. 32–36.

35. **Skuratov, M. A.** Cast self-flow ceramic castables. 4. Spreadability of molding systems and some properties of mullit-silicon carbide ceramic castables / M. A. Skuratov, Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2001. — Vol. 42, № 1/2. — P. 23–29.

Скуратов, М. А. Литые (саморастекающиеся) керамобетоны. 4. Растекаемость формовочных систем и некоторые свойства муллитокарбидкремниевых кера-

мобетонов / М. А. Скуратов, Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 1. — С. 25–31.

36. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика, ВКВС и керамобетоны. История создания и развития технологий / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2018. — 360 с.

37. **Pivinskii, Yu. E.** Efficiency of adding very fine silica in high-alumina and corundum ceramic concrete technology / Yu. E. Pivinskii // *Refract. Ind. Ceram.* — Part 1. — 2009. — Vol. 50, № 1. — P. 43–48 ; Part 2. — 2009. — Vol. 50, № 2. — P. 121–126.

Пивинский, Ю. Е. Об эффективности добавок высокодисперсного кремнезема в технологии высокоглиноземистых и корундовых керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — Часть 1. — 2009. — № 1. — С. 32–38 ; Часть 2. — 2009. — № 3. — С. 34–40.

38. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 1. High-alumina bauxite as a basic raw material component / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, V. A. Perepelitsyn // *Refract. Ind. Ceram.* — Vol. 56, № 4. — P. 344–350.

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.

39. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 12. Composite composition HCBS (bauxite electrocorundum, quartz glass) and some properties of materials based upon them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 58, № 5. — P. 514–520.

Пивинский, Ю. Е. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 12. ВКВС композиционного состава: боксит, электрокорунд, кварцевое стекло и некоторые свойства материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Острыakov // Новые огнеупоры. — 2017. — № 10. — С. 15–21.

40. **Pivinskii, Yu. E.** A study and comparative assessment of the thinning effect in deflocculants. 1. Bauxite-based highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS) / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, Petr V. Dyakin // *Refract. Ind. Ceram.* — 2004. — Vol. 45, № 5. — С. 343–352.

Пивинский, Ю. Е. Изучение и сопоставительная оценка разжижающего эффекта дефлокулянтов. 1. ВКВС на основе боксита / Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, Петр В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2004. — № 7. — С. 27–36.

41. **Pivinskii, Yu. E.** Thinning, plastifying, and strengthening additives as effective modifiers in HCBS and ceramic concrete technology / Yu. E. Pivinskii // *Refract. Ind. Ceram.* — Part 1. — 2011. — Vol. 52, № 2. — P. 419–423 ; Part 2. — 2012. — Vol. 53, № 1. — P. 12–18.

Пивинский, Ю. Е. Разжижающие, пластифицирующие и упрочняющие добавки как эффективные модификаторы в технологии ВКВС и керамобетонов / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — Часть 1. — 2011. — № 12. — С. 11–16 ; Часть 2. — 2012. — № 2. — С. 16–23.

42. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика / Ю. Е. Пивинский, А. Г. Ромашин. — М. : Металлургия, 1974. — 264 с.

43. **Воларович, М. П.** Реологические свойства дисперсных систем / М. П. Воларович, Н. И. Малинин // Инженерно-физический журнал. — 1966. — Т. 10. — С. 804–812.

44. **Pileggi, R. G.** How mixing affects the rheology of refractory castables / R. G. Pileggi, A. R. Studart, V. C. Pandolfelli // *Am. Soc. Bull.* — Part 1. — 2001. — Vol. 80, № 6. — P. 27–31 ; Part 2. — 2001. — Vol. 80, № 7. — P. 38–42.

45. **Ishikawa, M.** Refractory castables / M. Ishikawa // *Taikabutsu Overseas.* — 1999. — Vol. 19, № 3. — P. 7–13.

46. **Пивинский, Ю. Е.** Синергетический эффект совместных добавок глины и комплексного органоминерального разжижителя (КОМР) в технологии керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2020. — № 12. — С. 24–28.

47. **Studart, A. R.** Processing of zero-cement self-flow alumina castables / A. R. Studart, W. Zhong, R. G. Pileggi [et al.] // *Am. Ceram. Soc. Bull.* — 1998. — Vol. 77, № 12. — P. 60–66.

48. **Pivinskii, Yu. E.** Preparation and properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 1. Mixed HCBS in the system electrocorundum — very fine quartz glass / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *Refract. Ind. Ceram.* — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 25–31.

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

49. **Pivinskii, Yu. E.** Preparation and properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 3. Casting and volume constancy of ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *Refract. Ind. Ceram.* — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 88–94.

Пивинский, Ю. Е. Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Часть 3. Процессы литья и объемопостоянство керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 3. — С. 27–34.

50. **Pivinskii, Yu. E.** Fundamentals of the technology of ceramconcrete / Yu. E. Pivinskii // *Refractories.* — 1978. — Vol. 19, № 1/2. — P. 102–111.

Пивинский, Ю. Е. Основы технологии керамобетонов / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1978. — № 2. — С. 34–42. ■

Получено 07.03.21
© Ю. Е. Пивинский, 2021 г.

Б. Сулковский¹ (✉), Г. Бочкал¹, П. Палка¹, Г. Мровка-Новотник²

¹ Кафедра инжиниринга цветных металлов, факультет цветных металлов, Университет науки и технологий Горно-металлургической академии, г. Краков, Польша

² Кафедра материаловедения, Жешувский технологический университет, г. Жешув, Польша

УДК 548.735.182:[52-334.2+532.64

ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ГРАФИТОВ НА ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СМАЧИВАЕМОСТЬ

При изготовлении отливок из титана, никеля, цинка, меди и многих других металлических сплавов используются графитовые формы. Использование графитовых форм имеет множество преимуществ: отсутствие необходимости в смазке или в нанесении слоев покрытий, высокая скорость охлаждения, простота изготовления сложных форм. Однако для изготовления высококачественных отливок необходим графит с хорошими механическими свойствами и высоким коэффициентом теплопередачи. Поскольку нет возможности менять химический состав графитовых форм, наиболее важным фактором, влияющим на свойства форм, является сам производственный процесс их изготовления. В данной работе были исследованы механические свойства двух типов графита. Графит производили с использованием разных технологических процессов. Один из них является типичным процессом производства графита из изотропного кокса, второй процесс представляет собой производство графита электролитическим методом. Исследования заключались в механических испытаниях, а также в изучении структуры с помощью сканирующего электронного микроскопа. Химический анализ проводили с помощью рентгеноспектрального анализатора на основе метода энергетической дисперсии. Дополнительно проводили фазовый анализ с помощью метода рентгеновской дифракции (XRD). Для исследования механических свойств были проведены испытания по определению показателя предела прочности при сжатии и изгибе в трех точках при комнатной температуре. Было обнаружено, что пористость графита является главным параметром, от которого зависят его механические свойства. Кроме того, было обнаружено, что механическая анизотропия графита является следствием способа его производства, причем размер и распределение пор играют в этом важную роль.

Ключевые слова: графит, механические свойства, формы для литья.

ВВЕДЕНИЕ

Графит — очень интересный материал, используемый во многих областях. Он обладает высокими термостойкостью и проводимостью, а также возможностью нанесения покрытий. Вследствие определенных технологических приемов производства графит обладает высокой пористостью, что является недостатком, так как влияет на качество покрытий и конечные механические свойства металлических отливок. Графит характеризуется низкими показателями механических свойств, однако имеет способность к накоплению кинетической энергии, а также устойчивость к растрескиванию

при производстве крупных элементов. Поэтому графит обычно используют для изготовления форм для литья металлов.

Графитовые формы широко используют в металлургии для производства отливок из разных металлических сплавов, таких как титан, медь, никель, железо, цинк и многих других [1–4]. Производство графита происходит в несколько этапов. Первый этап — изготовление порошка графита: сырье дробят, измельчают и смешивают. На следующем этапе формуют изделие. Формование может быть достигнуто с помощью холодного изостатического прессования, экструзии, формования под давлением, формования путем заполнения или уплотнения [4–8]. Следующими этапами являются обжиг в печи при высокой температуре (обычно около 1000–1200 °C) без воздуха и графитизация, когда графит подвергается воздействию очень высоких температур (около 2500–3000 °C) без кислорода. В процессе графитизации пористость графита снижается путем пропитки разными



Б. Сулковский
E-mail: bartosz.sulkowski@agh.edu.pl

веществами [5]. Из готового графита, представляющего собой, как правило, блоки или стержни, изготавливают разные формы путем фрезерования блоков, уплотнения с использованием шаблонов и нанесения футеровки, при которой выплавляемую литейную модель футеруют графитовой оболочкой. Однако физические свойства графита являются очень важным фактором в вопросе изготовления высококачественных форм для производства отливок. В данной работе исследованы два типа графита: изотропный графит S1 (получен в ходе обычного процесса производства графита из изотропного кокса) и электрографит S2 (получен с помощью электролитической технологии) [5]. Механические свойства графита для изготовления форм для литья металлов очень важны, поскольку материал должен выдерживать высокие температурные градиенты и нагрузки, возникающие при усадке литья. Графит, получаемый в ходе обычного технологического процесса с графитизацией, имеет предел прочности при разрыве около 30 МПа [1–3]. Этот показатель можно улучшить путем увеличения плотности и получить предел прочности при разрыве 83 МПа. Однако повышение плотности графита и использование дополнительных методов графитизации ведут к росту стоимости конечного продукта. Необходимо разработать другие методы производства графита, использование которых приведет к снижению производственных затрат с сохранением хороших показателей механических свойств.

Основная цель данного исследования — оценка влияния технологических приемов производственного процесса на механические свойства двух типов графитов.

Механические свойства оценивали с помощью определения показателя предела прочности при сжатии и изгибе в трех точках при комнатной температуре. Микроструктуру исследуемого графита изучали с помощью электронного микроскопа.

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

Образцы для определения механических свойств изготовили из двух типов графитов S1 и S2, обладающих разными показателями пористости. Графит был предоставлен производителем в виде стержней. Для проведения испытаний по определению показателей предела прочности при разрыве (по стандарту PN-57/H-04320) изготавливали образцы размером 5×5×10 мм, а для определения показателя предела прочности при изгибе в трех точках (по стандарту PN-EN ISO 7438) — образцы размером 5×5×55 мм. Схема испытания для определения показателя предела прочности при изгибе в трех точках показана на рис. 1.

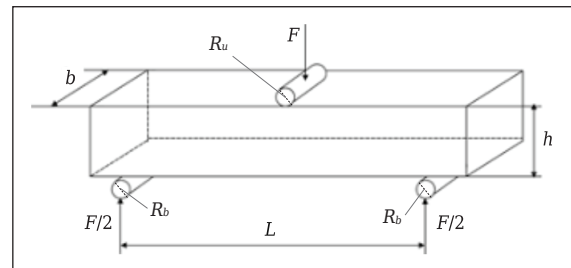


Рис. 1. Схема испытания для определения показателя предела прочности при изгибе в трех точках: F — усилие, Н; L — расстояние между точками посередине нижних опор, мм; b — ширина образца, мм; h — высота образца, мм; R_u — радиус верхнего стержня, мм; R_b — радиус нижних стержней, мм

Нагрузку σ_g рассчитывали с помощью уравнения:

$$\sigma_g = 3 \cdot F \cdot L / 2 \cdot b \cdot h^2.$$

В данном исследовании применяли установку для проведения испытаний на определение предела прочности при изгибе в трех точках со следующими параметрами $L = 28$ мм, $R_u = 3,5$ мм и $R_b = 7$ мм. Испытания проводили при комнатной температуре до разрушения образцов на испытательной машине марки Instron 5566, США. Скорость деформации составляла 10^{-3} с $^{-1}$, а скорость поперечины в ходе проведения испытания на определение предела прочности при изгибе в трех точках составляла $5 \cdot 10^{-2}$ мм/с. Для структурных исследований образцы шлифовали с помощью наждачной бумаги с показателем зернистости до 4000. Растровый электронный микроскоп марки Hitachi 3400 SN (SEM), Япония, использовали для исследований микроструктуры, а также для проведения химического анализа с помощью рентгеноспектрального анализатора на основе метода энергетической дисперсии (EDS), работающего при 20 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показан фазовый анализ двух исследованных типов графита. Анализ был проведен

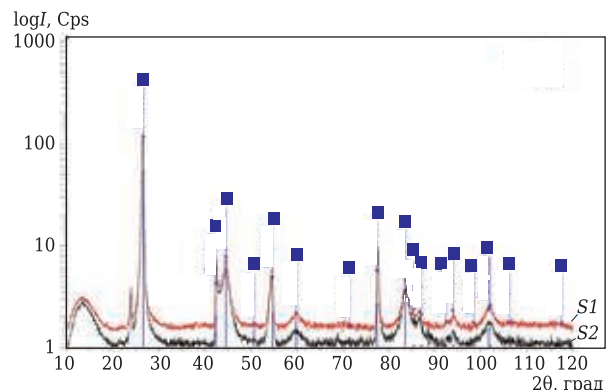


Рис. 2. Результаты анализа графита с помощью метода рентгеновской дифракции (XRD): ■ — графит

с помощью метода рентгеновской дифракции (XRD). Видно, что в обоих случаях графит обладает очень высокой степенью чистоты.

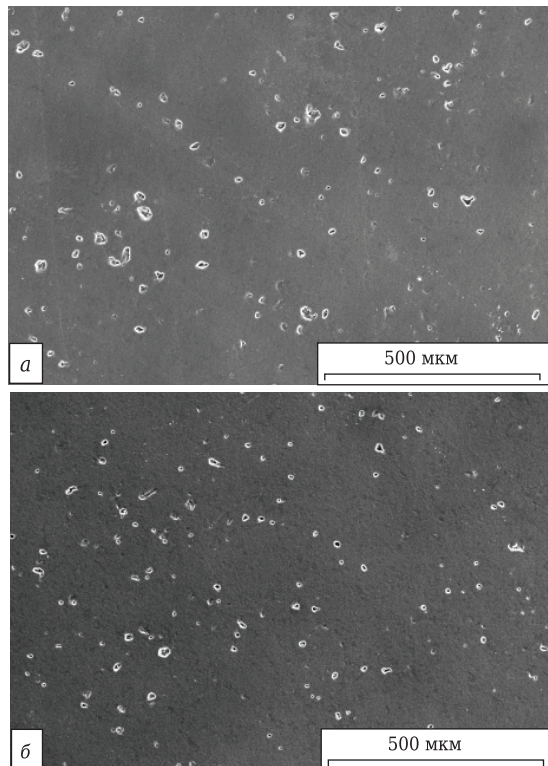


Рис. 3. Структура образцов графита S1 (а) и S2 (б)

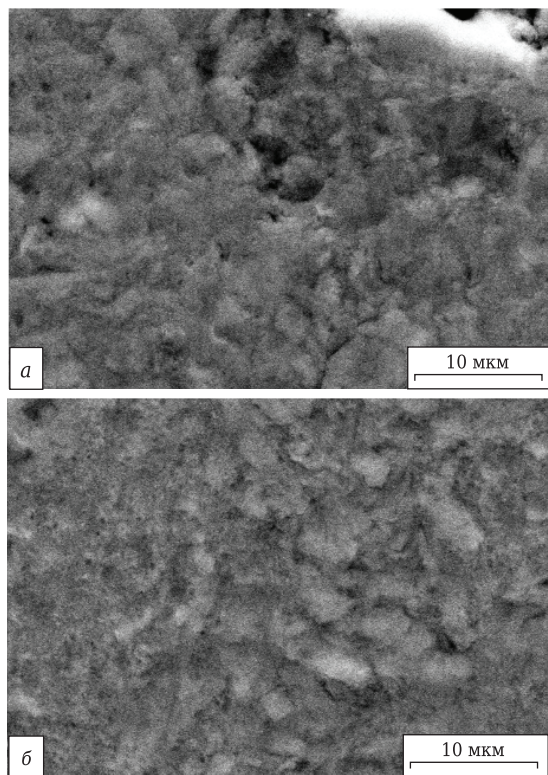


Рис. 4. Структура графита S1 (а) и графита S2 (б) при 3000-кратном увеличении на сканирующем электронном микроскопе (SEM)

На рис. 3 показана структура образцов графита S2 и S1. Микрофотографии сделаны с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Видно, что оба типа графита обладают пористостью. Образцы графита S2 имеют мелкие поры, тогда как образцы S1 имеют более крупные поры, но в меньшем количестве. На основании рис. 3 был определен средний размер пор d , который составил $(19,1 \pm 3,4)$ мкм для графита S1 и $(12,6 \pm 3,3)$ мкм для графита S2. Пористость образцов была определена с помощью метода Архимеда. Образцы размером $5 \times 5 \times 20$ мм погружали в этанол на 10 мин. Были получены следующие результаты показателя плотности: $1,83 \text{ г/см}^3$ для графита S1 и $1,93 \text{ г/см}^3$ для графита S2. С учетом показателя теоретической плотности графита, которая составляет 2162 г/см^3 при 25°C , была определена пористость. Пористость P графита S1 составила $15,36\%$, а S2 — $10,73\%$.

На рис. 4 показана структура графитов S2 и S1 при увеличении в 3000 раз. Исследование проведено с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM).

По микрофотографиям структуры образцов хорошо видно, что пористость графита S2 меньше, чем у графита S1. На рис. 4, а видны черные пятна, которых на рис. 4, б не наблюдается.

Испытание на определение показателя смачиваемости

На рис. 5 показаны кривые деформационного упрочнения образцов (в ходе испытаний было исследовано множество образцов, и наиболее репрезентативные из них представлены в данной работе).

Были проведены измерения краевого угла смачивания обоих типов графита. Изучено взаимодействие с Al и Cu. Чтобы поддерживать условия, аналогичные тем, в которых графит потенциально может работать в кристаллизаторах, было решено конденсировать металл на графитовой подложке, нагретой до 600°C для меди и до 330°C для алюминия. В обоих случаях это составляло примерно $0,65$ от гомологической температуры. Испытания проводили с помощью метода дефлегмации в атмосфере чистого аргона. Температура осадившейся на подложку меди составляла 1180°C , а алюминия 750°C . В случае меди средний результат составил $35,2^\circ$ и $32,5^\circ$ для S1 и S2 соответственно. При осаждении на подложку алюминия температура составляла $31,8^\circ$ и $30,6^\circ$ для S1 и S2 соответственно. В обоих проанализированных случаях смачиваемость графита жидким металлом практически отсутствовала.

Более низкие углы смачивания, обнаруженные по алюминию, обусловлены его меньшей плотностью и, следовательно, воздействием поверхностного натяжения, влияющим на кри-

визну капли. С помощью измерения угла смачивания было установлено, что графит S2 имеет лучшие показатели этих свойств. Это объясняется его меньшей пористостью и более высокой степенью гладкости поверхности. Результаты испытаний показаны на рис. 5.

Определение показателей сопротивления

Образцы двух типов графита в виде стержней с квадратным поперечным сечением размерами 5×5×30 мм вырезали с помощью дискового резака. Поверхность образцов обрабатывали методом сухой шлифовки наждачной бумагой зернистостью 2000. Основания образцов находились перпендикулярно более длинным краям. Удельное сопротивление измеряли на специально подготовленном стенде с саморегулирующимися электрическими контактами. Использовали четырехточечный метод. Источник тока был отрегулирован на предельный ток 1,5 А. Величина тока была выбрана таким образом, чтобы

температура образца не повышалась, поскольку при определении термостойкости графита это может очень сильно повлиять на результат измерения. Из каждого вида графита было вырезано и исследовано по 5 образцов. Усредненные результаты составили $1,718 \cdot 10^{-5}$ и $1,496 \cdot 10^{-5}$ Ом·м для S1 и S2 соответственно. Разброс результатов измерений в обоих случаях не превысил $\pm 0,03$ Ом·м. Различия в измеренных электрических показателях указывают на значительную разницу в пористости обоих материалов и связующего, используемого при производстве графита. Согласно литературным данным, удельное сопротивление химически чистого графита составляет $0,25 \cdot 10^{-5}$ Ом·м при измерениях, параллельных плоскости основания [7]. Полученные результаты продемонстрировали значительную зависимость между степенью пористости графита, которая может быть приравнена к качеству поверхности, и показателем смачиваемости, проводимостью и механическими свой-

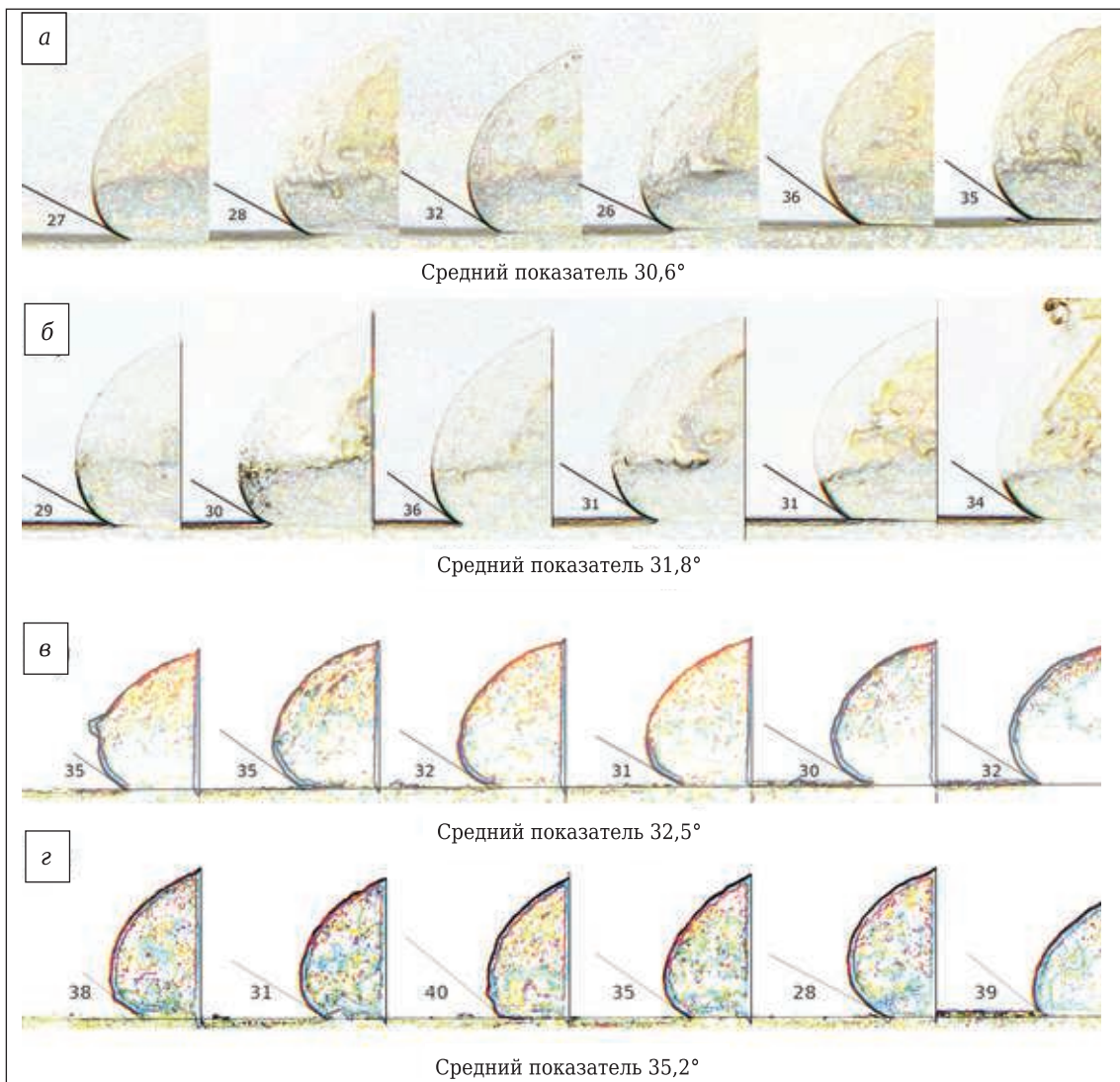


Рис. 5. Результаты испытаний на определение показателей смачиваемости: а — S2/2017A/330 °C; б — S1/2017A/330 °C; в — S2/Cu/600 °C; г — S1/Cu/600 °C

ствами (описанными в следующих разделах). Графит S2, обладающий меньшей пористостью на уровне значения 10,7 %, показал более высокую проводимость и меньший угол смачивания. Различия в краевом угле смачивания обоих видов графита металлами (см. рис. 5) были небольшими в обоих случаях испытаний, однако было замечено, что различия становятся более значительными по мере увеличения температуры подложки. Напрашивается вывод, что чем выше температура эксплуатации, тем важнее качество используемого графита.

Характеристики деформационного упрочнения по результатам испытаний на определение предела прочности при сжатии показаны на рис. 6.

На основе характеристик деформационного упрочнения (см. рис. 6) были определены пре-

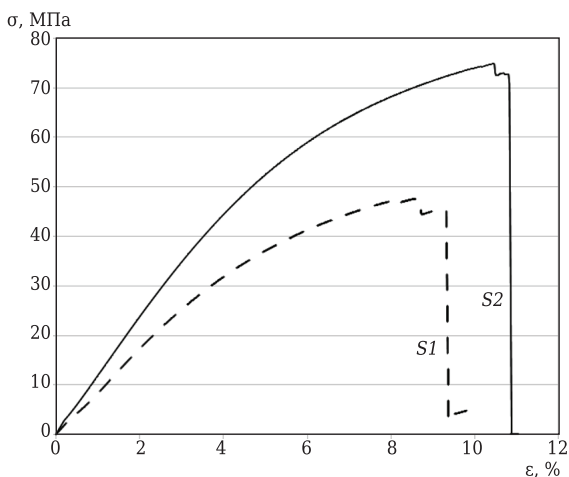


Рис. 6. Кривые деформационного упрочнения графита S2 и S1 при испытаниях на определение предела прочности при сжатии при комнатной температуре

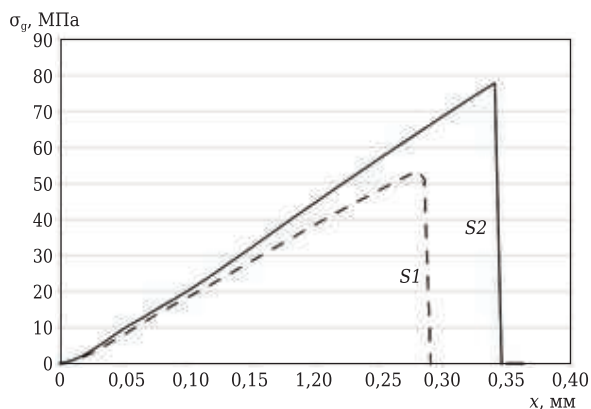


Рис. 7. Показатели деформационного упрочнения образцов S2 и S1, полученные в результате испытаний на определение показателей предела прочности на изгиб в трех точках

дел текучести R_{02} , напряжение разрушения R_c , которое представляет собой нагрузку, при которой образец разрушается, а также уменьшение длины (максимальная деформация, при которой образец разрушается). Графит S2 имеет R_{02} и R_c , равные (43 ± 2) и (75 ± 8) МПа соответственно, в то время как у графита S1 показатель $R_{02} = (33 \pm 2)$ МПа, а $R_c = (49 \pm 2)$ МПа. Что касается напряжения деформации, то у графита S2 деформация ϵ достигает 4 %, а у графита S1 — 3 %.

На рис. 7 показаны характеристики деформационного упрочнения по результатам испытаний на предел прочности при изгибе в трех точках для графита S2 и S1. На основании данных рис. 7 был рассчитан показатель σ_{gmax} . У графита S2 показатель σ_{gmax} составил (79 ± 2) МПа, а у графита S1 — (54 ± 1) МПа. Образец из графита S2 испытал максимальное смещение при изгибе $\chi_{max} = 0,35$ мм, в то время как у образцов из графита S1 этот показатель составляет 0,28 мм.

Данные, полученные в результате испытаний на определение показателей предела прочности при разрыве, изгибе в трех точках, а также результаты исследований микроструктуры приведены в таблице.

Из данных, обобщенных в таблице, видно, что даже очень небольшое изменение пористости графита (около 5 %) оказало влияние на механические свойства. Различия в R_c или σ_{gmax} превышают 30 %. Это указывает на то, что технология производства графита в значительной степени влияет на его конечные свойства [8, 9]. Очень важно поддерживать пористость P на очень низком уровне, поэтому пропитка графита на стадии графитизации в ходе технологического процесса играет важную роль. Однако иногда проще использовать электролитические технологические процессы, и они с успехом могут быть задействованы в производстве графита. Однако эту технологию необходимо доработать в сторону уменьшения пористости конечного продукта [1, 2, 5, 6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Графит S2 обладает лучшими механическими свойствами по сравнению с графитом S1. В случае графита S2 в структуре меньше пор, причем они намного меньше по размерам, чем в графите S1. Размер и распределение пор имеют большое влияние на механические свойства исследуемого графита. Увеличение размера пор и их количества приводит к снижению механических свойств исследуемого графита.

Структурно-механические свойства графита S2 и S1

Графит	d , мкм	P , %	R_{02} , МПа	R_c , МПа	ϵ , %	σ_{gmax} , МПа	χ_{max} , мм
S1	$19,1 \pm 3,4$	15,36	33 ± 2	49 ± 2	3	54 ± 1	0,28
S2	$12,6 \pm 3,3$	10,73	43 ± 2	75 ± 8	4	79 ± 2	0,35

Данное исследование финансировалось по проекту TECHMATSTRATEG1 / 349264/18 / NCBR / 2017 под названием «Recykling odpadów poprodukcyjnych ze stopów aluminium w oparciu o technologię odlewania ciągłego».

Библиографический список

1. Properties and characteristics of graphite. — Poco Graphite Inc., Texas, 2015.
2. **Campbell, I. E.** High Temperature Materials and Technology / I. E. Campbell, E. M. Sherwood. — New York, John Wiley & Sons, Inc., 1967.
3. **Lockyer, G. E.** Investigation of Nondestructive Methods for the Evaluation of Graphite Materials / G. E. Lockyer, E. M. Lenoe, A. W. Schultz. — Lowell, Mass. : AVCO Corporation, September 1966.
4. **Asenjo, I.** Effect of mould inoculation on formation of chunky graphite in heavy section spheroidal graphite cast iron parts / I. Asenjo, P. Larranaga, J. Sertucha [et al.] // International Journal of Cast Metals Research. — 2007. — Vol. 20, № 6. — P. 319.
5. **McEligot, D. M.** Thermal Properties of G-348 Graphite / D. M. McEligot, W. D. Swank, D. L. Cottle, F. I. Valentin

// Idaho National Laboratory Idaho Falls, Idaho 83415. — May 2016.

6. **Prabhu, K. N.** Casting/mould interfacial heat transfer during solidification in graphite, steel and graphite lined steel moulds / K. N. Prabhu, H. Mounesh, K. M. Suresh, A. A. Ashish // International Journal of Cast Metals Research. — 2003. — Vol. 15. — P. 565.
7. **Pierson, Hugh O.** Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing, and applications / Hugh O. Pierson. — William Andrew, 1993. — P. 61.
8. **Bazhenov, V. E.** Determination of Interface Heat Transfer Coefficient between Aluminum Casting and Graphite Mold / V. E. Bazhenov, A. V. Koltygin, Yu. V. Tselovalnik, A. V. Sannikov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 114–123.
9. **Gupta, A. K.** Preparation Effect of Mould Systems on Microstructure and Mechanical Properties of Spheroidised Graphite Iron / A. K. Gupta, D. Boruah, N. Suresh, N. Kamal, A. K. Singh // Int. Journal of Engineering Research and Applications. — 2016. — Vol. 6, № 4 (Part 4). — P. 68–73. ■

Получено 23.05.21

© Б. Сулковский, Г. Бочкал, П. Палка,
Г. Мровка-Новотник, 2021 г.

Пер. — **С. Н. Клявлиня**
(ОАО «Комбинат «Магнезит»)

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



UNITECR 2021 — 17-й всемирный конгресс и объединенная международная техническая конференция по огнеупорам

14–17 сентября 2021 г.
г. Чикаго, США

Тезисы докладов по основным темам:

- Огнеупоры:
для черной металлургии
для цветной металлургии
для цементной промышленности
для стекольной промышленности
для нефтехимических процессов
- Огнеупорные материалы для сжигания отходов и др.
- Сырье
- Экологическая устойчивость и переработка
- Достижения в области производства и оборудования
- Огнеупорные инженерные системы и дизайн
- Новые разработки
- Базовая наука
- Энергосбережение и теплоизоляция
- Тестирование огнеупоров
- Образование
- Применение промышленных огнеупоров
- Кооперация производителей, потребителей и исследователей

www.Unitecr2021.org

УДК 669:621.1

АНАЛИЗ СПОСОБОВ РАЗОГРЕВА ФУТЕРОВКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ АГРЕГАТОВ

Приведен анализ способов повышения температуры футеровки при ее сушке и разогреве. Рассмотрены три варианта повышения температуры: максимально возможная скорость разогрева вначале и ее дальнейшее снижение, средняя скорость разогрева, а также минимальная скорость разогрева вначале и ее дальнейшее увеличение до максимальной. Показано, что для сохранения возникающих температурных напряжений не выше предела прочности материала более эффективен вариант разогрева с максимально возможной скоростью вначале и ее дальнейшим снижением.

Ключевые слова: сушка и разогрев футеровки, высокотемпературные агрегаты (ВТА), скорость повышения температуры.

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние экономики металлургической отрасли и рост конкуренции на мировом рынке предполагают постоянный поиск путей снижения себестоимости продукции для предприятий. Поэтому на первый план выходят ресурсо- энергосберегающие технологии, позволяющие добиваться сокращения себестоимости продукции при минимальных капитальных вложениях или без них. В области повышения стойкости футеровки высокотемпературных агрегатов к таким технологиям в первую очередь стоит отнести рационализацию режимов сушки и разогрева футеровки. При отсутствии капитальных затрат на реализацию рационализация этих режимов позволяет снижать затраты энергоресурсов (за счет снижения времени нагрева), сокращать расход огнеупорных материалов (за счет увеличения стойкости футеровки) и, возможно, привести к снижению парка оборудования (например, разливочных ковшей).

Повышение скорости разогрева ограничивается возможностями применяемых огнеупорных материалов. При превышении предела прочности материала возникающими температурными напряжениями происходит его разрушение. При сушке в процессе удаления влаги ситуация усугубляется дополнительными на-

пряжениями, связанными с прохождением пара через огнеупорный материал. Для снижения этих воздействий на футеровку в ряде случаев на время удаления влаги снижают интенсивность нагрева — применяют температурную выдержку (полочку).

Для многих предприятий выбор максимальной скорости разогрева определяется заводской инструкцией к материалу и процессу футеровки. В статье [1] рекомендуется разогревать футеровку сталеразливочного ковша, выполненную из штучных огнеупоров, с постоянной скоростью, допустимой для данного типа огнеупора, 30–50 °С/ч до температуры приема металла 1200 °С. При этом не предусматривается выдержка при температуре удаления физической и химически связанной влаги.

В работе [2] исследовали КПД стэнда для разогрева ковшей в зависимости от скорости разогрева. При увеличении скорости разогрева от 30 до 80–150 °С/ч (в зависимости от емкости ковша) наблюдается рост КПД, далее при более высоких скоростях разогрева КПД снижается. При этом скорость разогрева постоянная, рассматривается только эффективность процесса разогрева. Учет возникающих температурных напряжений производится по условиям отсутствия трещинообразования при скорости разогрева алюмопериклазоуглеродистых огнеупоров до 60–100 °С/ч.

Авторы статьи [3] исследовали зависимость значений температурных напряжений, возникающих в процессе разогрева футеровки, от скорости подъема температуры и плотности швов между отдельными элементами футеровки. Исследования проводятся при различных, но постоянных скоростях нагрева.



Е. В. Приходько
E-mail: john1380@mail.ru

В статье [4] предложено для разогрева сталеразливочных ковшей использовать линейный рост температуры: на участке от 30 до 650 °C со скоростью 77,5 °C/ч, на участке от 650 до 1100 °C — 56,25 °C/ч при одной выдержке в течение 4 ч на уровне 650 °C.

В ряде работ представлены графики для разогрева футеровки, включающие несколько участков выдержки. В работе [5] для разогрева конвертера предложено применять выдержки: при 100 °C (удаление свободной влаги), 300 °C (спекание раствора) и 700 °C (удаление кристаллизационной влаги). Характер подъема температуры на каждом участке линейный со скоростями от 25 до 50 °C/ч.

Аналогично в работах [6, 7] предложена первая выдержка при температуре около 110 °C (удаление физической влаги) и вторая выдержка (технологическая или удаление химически связанной влаги). Участков выдержки, включая технологические, может быть четыре и более [8].

Уровень температуры для удаления влаги зависит от материала футеровки и может изменяться в широких пределах. В статье [9] удаление физической влаги производили при 200 °C и выше.

Проведенный анализ показывает, что все графики разогрева футеровки высокотемпературных агрегатов имеют линейный или кусочно-линейный характер. Выдержки предусмотрены для удаления влаги либо для технологических процессов, в ряде случаев для релаксации возникающих температурных напряжений. При этом не рассматриваются графики разогрева, имеющие нелинейный характер. Цель настоящей работы — проведение сравнительного анализа нескольких вариантов разогрева футеровки высокотемпературного агрегата. Сравнение проведено по критерию минимальных затрат времени при соблюдении условия сохранения возникающих температурных напряжений не выше предела прочности материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рациональный разогрев футеровки предполагает минимальные затраты времени на этот процесс, что подразумевает максимально возможные скорости подъема температуры в процессе разогрева. При этом в процессе разогрева необходимо учитывать затраты времени на процесс сушки для удаления влаги.

Предложено, что в холодном состоянии в футеровке высокотемпературного агрегата нет температурных напряжений вследствие отсутствия разности температур по толщине. В ходе процесса разогрева появляются температурные напряжения за счет неравномерного нагре-

ва футеровки по толщине из-за теплового сопротивления материала. В начальный момент времени растут напряжения сжатия в области более высоких температур, затем по мере разогрева футеровки начинают увеличиваться значения напряжений растяжения.

Для каждого материала (в соответствии с его теплофизическими свойствами) имеется значение скорости подъема температуры, при котором возникающие температурные напряжения будут оставаться на одном уровне. Эту скорость можно считать средней скоростью разогрева без учета зависимости свойств применяемых материалов от температуры и необходимости в выдержке футеровки при постоянной температуре при ведении процесса сушки.

При остановке разогрева (выдержке при заданной температуре), например в процессе сушки, значение напряжений начинает снижаться из-за их релаксации. Данный процесс на графике разогрева отображается в виде горизонтального отрезка и называется полочкой. То есть выдержка при определенной температуре в процессе сушки выполняет функции не только ограничения подъема температуры в процессе интенсивного испарения влаги, но и снижения имеющихся напряжений. На ряде агрегатов выдержка выполняет функцию только релаксации напряжений.

Для анализа вариантов разогрева футеровки высокотемпературных агрегатов использовали программу, разработанную на основе математической модели [10]. Программа рассчитывает распределение температур по сечению футеровки и возникающие температурные напряжения при вводе температуры внутренней поверхности футеровки. Таким образом, зная предел прочности используемого огнеупорного материала, можно построить графики разогрева футеровки с разными скоростями и выбрать способ с минимальными затратами времени.

Рассмотрим первоначальный участок разогрева футеровки — от холодного состояния (20 °C) до первой выдержки (удаление внешней влаги при 110 °C) — на примере футеровки из шамотного материала (ШЦУ) толщиной 230 мм. Повышение температуры можно вести разными способами:

- первый способ — повышение температуры с максимальной скоростью (60 °C/ч [5, 6, 11]) от холодного состояния (20 °C). Ограничение скорости разогрева производили, когда значения возникающих температурных напряжений (сжатия или растяжения) достигали значения предела прочности при сжатии шамота;

- второй способ — нагрев от 20 до 110 °C с постоянной скоростью подъема температуры внутренней поверхности футеровки на протяжении всего времени. Значение средней скорости при

разогреве определяли как среднеарифметическое значение скорости разогрева из первого способа;

– третий способ — первоначальный разогрев с минимальными скоростями и дальнейший разогрев с максимальными скоростями, то есть способ, обратный первому.

Результаты расчетов показаны на рис. 1. Кривая 1 соответствует первому способу разогрева, при котором общее время разогрева футеровки до 110 °С оказалось минимальным. Для принятых начальных условий максимальную скорость разогрева можно держать только первые 50 мин, далее при сохранении максимальной скорости возникающие напряжения сжатия начинают превышать предел прочности при сжатии ШЦУ (30 МПа). Дальнейший нагрев до 110 °С необходимо проводить со средней скоростью около 18,5 °С/ч. Время выхода на заданную температуру 110 °С — 2 ч 30 мин.

Кривая 2, соответствующая второму способу разогрева, показывает, что даже среднюю скорость (принята 36 °С/ч) не удастся сохранять на протяжении разогрева от 20 до 110 °С. Значение средней скорости удовлетворяет условию по возникающим напряжениям только 1 ч 50 мин (до температуры внутренней поверхности стенки 86 °С), затем средняя скорость падает до 18 °С/ч. Время выхода на заданную температуру 110 °С — 3 ч 10 мин.

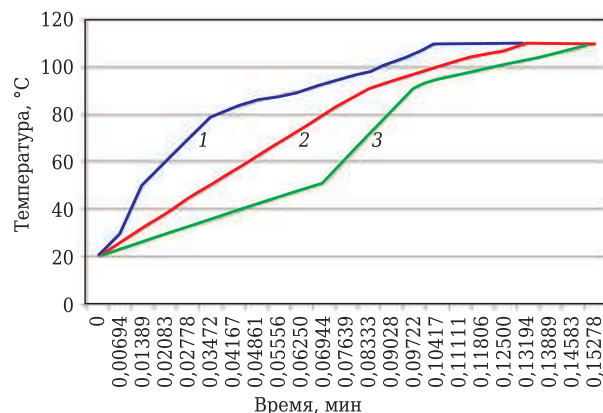


Рис. 1. Разогрев футеровки из шамота ШЦУ по первому (1), второму (2) и третьему способам (3)

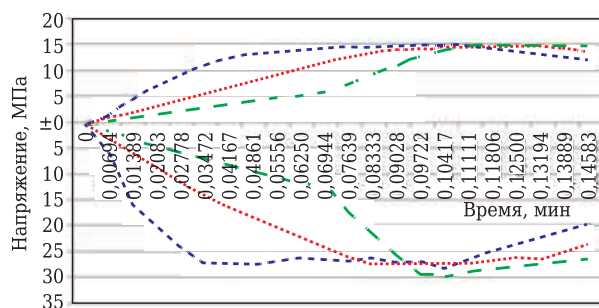


Рис. 2. Возникающие температурные напряжения при разогреве с разными скоростями (напряжения сжатия — со знаком минус)

Разогрев в соответствии с кривой 3 (третий способ разогрева) после повышения температуры со скоростью 18,5 °С/ч в течение 1 ч 40 мин дает возможность вести разогрев с дальнейшей максимальной скоростью (60 °С/ч) всего лишь в течение 40 мин с последующим резким снижением скорости до 14,25 °С/ч. Время выхода на заданную температуру 110 °С — 3 ч 40 мин.

При нагреве в первую очередь происходит рост напряжений сжатия на внутренней поверхности футеровки (рис. 2). Напряжения растяжения растут практически теми же темпами, но со сдвигом по времени. Поэтому при разработке графика разогрева основным фактором являлись значения напряжения сжатия. При этом для недопущения превышения предела прочности при сжатии используемого материала необходимо было снижать скорость разогрева до достижения возникающими напряжениями значений предела прочности при сжатии.

Таким образом, быстрее всего вести процесс разогрева на участке с максимально возможной скоростью вначале, снижая ее в момент времени, когда возникающие температурные напряжения в зоне сжатия достигнут значений предела прочности при сжатии (первый способ). При разогреве стенки футеровки в первую очередь повышается температура внутренней поверхности стенки. Таким образом, возникающие напряжения в начальной стадии разогрева больше в области сжатия. С учетом того, что предел прочности материала при сжатии в два-три раза выше предела прочности при растяжении, на начальной стадии разогрева можно разогревать на максимальных скоростях. Затем начинают параллельно идти два процесса: накопление напряжений в области сжатия и повышение напряжения в области растяжения (в связи с прогревом кладки вглубь). Накопление напряжений в области сжатия (значения напряжения сжатия в крайней точки доходят до предела прочности при сжатии) через некоторое время приводит к необходимости снижения температуры греющей среды.

Интерес также представляет участок разогрева после окончания процесса сушки. Начальные условия распределения температур и напряжений по толщине футеровки здесь отличаются от распределений в холодном состоянии. На рис. 3 показаны графики распределения температур и напряжений по сечению футеровки после проведения процесса сушки в течение 8 ч.

На основании начальных данных о значениях температур и напряжений в момент времени после проведения сушки были построены графики разогрева футеровки для следующих 2 ч процесса. Графики строили по вышеука-

занным вариантам: первый вариант — максимальная скорость вначале, второй — средняя скорость во время всего процесса разогрева и третий — обратный первому (рис. 4).

В первом варианте процесс разогрева с максимальной скоростью 60 °С/ч удается вести только первые 30 мин, затем скорость уменьшается до 24 °С/ч в течение 10 мин. Далее устанавливается скорость разогрева 12 °С/ч. Во втором варианте средняя скорость 36 °С/ч может поддерживаться первые 50 мин, далее устанавливается скорость разогрева 12 °С/ч. Реализация третьего варианта предполагает разогрев при скорости 12 °С/ч первые 50 мин, далее максимальная скорость 60 °С/ч может поддерживаться только 20 мин. Затем после 10-мин разогрева со скоростью 24 °С/ч кривая выходит на прямолинейный участок со скоростью 12 °С/ч.

Спустя 2 ч разогрева после проведения процесса сушки температура для первого варианта процесса разогрева составляет 160 °С, для второго 154 °С и для третьего 152 °С. При этом к моменту времени 1 ч 30 мин после сушки скорость повышения температуры одинакова по всем трем вариантам (12 °С/ч).

Как для начального участка разогрева (с холодной футеровкой), так и для участка разогрева после проведения процесса сушки (с начальным распределением температур и напряжений, отличающимся от распределения в холодном состоянии) разогрев быстрее всего вести по принципу — максимально возможная скорость вначале и ее снижение из условия сохранения возникающих температурных напряжений не выше предела прочности материала при сжатии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для рассматриваемых высокотемпературных агрегатов достаточно зависимости предела проч-

Библиографический список

1. Герасименко, В. Г. Особенности введения в эксплуатацию футеровки сталеразливочных ковшей / В. Г. Герасименко, Е. В. Синегин, Л. С. Молчанов [и др.] // Металл и литье Украины. — 2018. — № 5/6. — С. 46–51.
2. Запольская, Е. М. Исследование влияния температурных режимов на параметры тепловой работы стенок разогрева футеровок сталеразливочных ковшей / Е. М. Запольская, М. В. Темлянец, А. В. Григорьев // Вестник СибГИУ. — 2019. — № 2. — С. 7–10.
3. Ramanenka, D. Influence of heating and cooling rate on the stress state of the brick lining in a rotary kiln using finite element simulations / D. Ramanenka, G. Gustafsson, P. Jonsén // Engineering Failure Analysis. — 2019. — Vol. 105. — P. 98–109.
4. Бейцун, С. В. Исследование на компьютерной модели разогрева сталеразливочных ковшей / С. В. Бейцун, Н. В. Михайловский, В. Ю. Мурдуй // Вісник

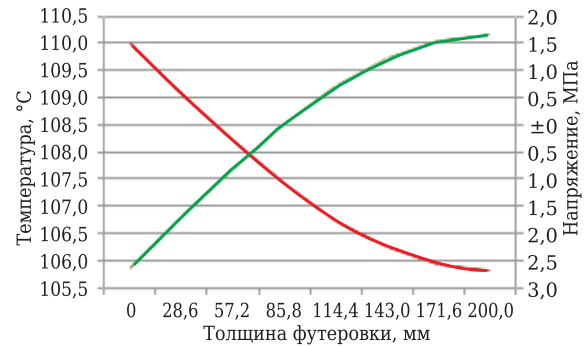


Рис. 3. Начальные условия для разогрева после выдержки при 110 °С

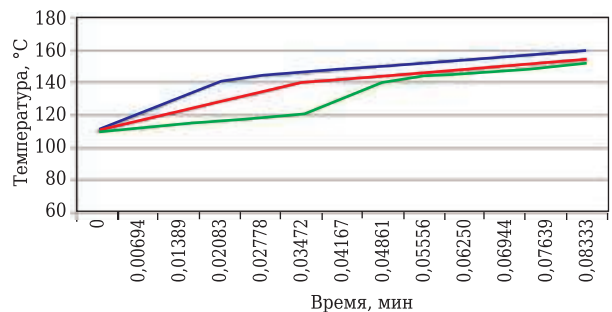


Рис. 4. Разогрева футеровки после выдержки при 110 °С

ности при сжатии от температуры. Это объясняется тем, что предел прочности при растяжении, отвечающий за область растяжения в сечении футеровки, где возникающие температурные напряжения в 2–3 раза ниже, чем напряжения сжатия. Кроме того, возникающие напряжения сжатия достигают предельных значений раньше, относительно напряжений растяжения, что предполагает снижение темпов нагрева.

Полученные результаты можно применить и для других участков начального повышения температуры графиков разогрева: разогрев после удаления химически связанной влаги, технологических выдержек и др.

Приазовського державного технічного університету. — 2015. — Т. 1, № 30. — С. 105–111.

5. Slovikovskii, V. V. Effect of heating unit lining warm-up regimes and refractory storage duration on refractory lining life / V. V. Slovikovskii, A. V. Gulyaeva // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 225–229. <https://doi.org/10.1007/s11148-015-9820-6>.

Словиковский, В. В. Влияние режимов разогрева футеровок тепловых агрегатов и продолжительности хранения огнеупоров на стойкость огнеупорной кладки / В. В. Словиковский, А. В. Гуляева // Новые огнеупоры. — 2015. — № 6. — С. 9–13.

6. Тимошенко, Д. А. Сушка футеровки тепловых агрегатов / Д. А. Тимошенко, Е. Е. Коломыцев // Новые огнеупоры. — 2013. — № 12. — С. 12–14.

7. Volkova, Olena. Modelling of temperature distribution in refractory ladle lining for steelmaking / Olena Volkova, Dieter Janke // Isij International — ISIJ INT. — 2003. — Vol. 43, № 8. — P. 1185–1190.

8. **Baboo, Prem.** Secondary reformer refractory dry out operation / *Prem Baboo* // Int. J. Eng. Res. Technol. (IJERT). — 2019. — Vol. 8, № 5. — P. 536–545.

9. **Zabolotskii, A. V.** Mathematical modeling of the movement of moisture in refractory concrete and gunni bodies during drying / *A. V. Zabolotskii, L. M. Aksel'rod, R. A. Donich* [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 578–584. <https://doi.org/10.1007/s11148-017-0026-y>.

Заболотский, А. В. Математическое моделирование движения влаги в огнеупорных бетонах и торкрет-массах во время сушки / *А. В. Заболотский, Л. М. Аксельрод, Р. А. Донич* [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 12. — С. 6–12.

10. **Nikiforov, A. S.** Thermal stresses generated in the lining of a steel ladle / *A. S. Nikiforov, E. V. Prikhod'ko* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2005. — Vol. 46, № 5. — P. 360–363. <https://doi.org/10.1007/s11148-006-0012-2>.

Никифоров, А. С. Исследование термических напряжений в футеровке сталеразливочного ковша / *А. С. Никифоров, Е. В. Приходько* // *Новые огнеупоры.* — 2005. — № 10. — С. 84–87.

11. **Троянкин, Ю. В.** Оптимизация графика разогрева печей / *Ю. В. Троянкин* // *Сталь.* — 1997. — № 12. — С. 70–72. ■

Получено 18.03.21
© Е. В. Приходько, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

IV международная научно-практическая конференция «ГРАФЕН И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ: СИНТЕЗ, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ»

6–8 октября 2021 г.
г. Тамбов, Россия

ТЕМАТИКА КОНФЕРЕНЦИИ

- углеродные нанотрубки и нановолокна
- графен, нанографит
- наноматериалы функционального и конструкционного назначения
- метрология, стандартизация и контроль продуктов углеродной nanoиндустрии

Конференция пройдет в Тамбовском государственном техническом университете. Рабочие языки конференции — русский и английский. Форма участия в конференции — очная, заочная, дистанционная. Типы сообщений — пленарные, секционные и стендовые доклады.

www.graphene-tambov.ru

Д. т. н. **В. Н. Соков**

ФГБОУ ВО НИУ «Московский государственный
строительный университет», Москва, Россия

УДК 666.792.22:544.022.535]:666.76-127

ЯЧЕИСТЫЙ ВИБРОПНЕВМОУПЛОТНЕННЫЙ КОРУНД. Часть 1. Особенности применения вибропрессования при получении высокопористых огнеупоров на основе сферически выгорающей добавки

Исследование сферически выгорающей добавки и метода вибропрессования глиноземо-пенополистирольных масс с низкой формовочной влажностью обеспечивает немедленную распалубку сырца, механизацию основных технологических переделов, ликвидацию обрезки и шлифования изделий. Рассмотрены особенности физико-механических процессов вибропрессования формовочных масс на легкодеформируемом пенополистироле, исходя из особенностей макро- и микроструктуры выгорающей добавки.

Ключевые слова: пенополистирол, вибропрессование, акустические свойства, вибрационная обработка, напряженно-деформированное состояние, сульфидно-спиртовая барда (с. с. б.).

ВВЕДЕНИЕ

С применением традиционных выгорающих добавок по разным причинам (низкой прочности изделий, трудности выжигания, неправильной формы зерен) невозможно создать огнеупорные изделия пористостью более 60 %. Поэтому этим способом получить химически чистый корундовый теплоизоляционный материал с низкой средней плотностью не удастся — при удовлетворительной прочности изделия имеют минимальную среднюю плотность 1300 кг/м³. Для коренного улучшения технологии необходимо применить качественно новый в этой области технологический прием. В МГСУ разработаны основы новой технологии производства корундовой теплоизоляции*. Главными отличительными особенностями этой технологии являются:

- использование в качестве выгорающей (порообразующей) добавки зерен пенополистирола, что позволяет получать поры по форме близкими к сферической, регулировать с высо-

кой степенью точности размеры пор, общую пористость, а следовательно, изготавливать изделия с разными заданными свойствами;

- применение вибрационного способа формования изделий, позволяющего, с одной стороны, достигать высокой степени уплотнения формовочных масс, содержащих большое количество (до 80–85 об. %) легкодеформируемой выгорающей добавки и отличающихся небольшой формовочной влажностью, а с другой — значительно упрощающего процесс формования изделий, механизировав все основные технологические переделы.

Из полученного расчета возможной пористости керамических изделий при применении выгорающей добавки с зернами сферической (или близкой к ней) формы установлено, что в состав формовочной массы может входить до 80 об. % пенополистирола. Из этого следует, что такая смесь будет обладать весьма низкой средней плотностью. Следует учесть еще и то, что легкая упругая выгорающая добавка, образуя скелет в формируемой массе, ухудшает акустические свойства смеси, приводя к значительному затуханию вибрационных импульсов и, соответственно, к снижению эффективности вибрационной обработки. Следовательно, интенсивность вибрации должна быть значительной. Для выбранной оптимальной интенсивности можно подобрать значения основных параметров режима вибрирования: амплитуду и частоту колебаний. Однако это не значит, что можно варьировать этими величинами в любых пределах, следя только за тем, чтобы их совместная

* **Соков, В. Н.** Энергоэффективная скоростная технология получения высокотемпературных теплоизоляционных материалов: монография / В. Н. Соков. — 2-е изд. (эл.). — М.: МИСИ-МГСУ, 2017. — 329 с.



В. Н. Соков
E-mail: sersok_07@mail.ru

производная соответствовала требуемому значению интенсивности. Следует учитывать, что, вибрируя смесь, содержащую пенополистирол, нельзя беспредельно повышать частоту колебаний, поскольку высокочастотные колебания затухают в такой смеси сильнее и радиус их действия меньше, чем у низкочастотных.

Рассмотрим некоторые особенности физико-механических процессов виброуплотнения глиноземо-пенополистирольных смесей. Уменьшение внутреннего трения в таких смесях при вибрировании приводит к снижению взвешиваемой особенности огнеупорного теста, и под действием силы тяжести происходит движение частиц вниз, что ведет к более плотному расположению в массе составляющих. При этом движении некоторая часть адсорбированной на поверхности зерен воды вовлекается в остальную подвижную массу, обогащая ею керамическое тесто, в результате чего снижаются величина его начального сдвига и вязкость. Порог виброуплотнения, определяющийся предельным напряжением сдвига, радиусом и плотностью частиц, приводимых в движение, а также пластичностью, исследуемых смесей выше, чем у обычных.

Предельное напряжение сдвига в покоящейся глиноземо-пенополистирольной массе не преодолевается массой выгорающей добавки, имеющей гораздо меньшую среднюю плотность, чем глиноземистое тесто. Так, пенополистирол имеет среднюю насыпную плотность 20 кг/м^3 , а глиноземистое тесто $220\text{--}250 \text{ кг/м}^3$, поэтому он окажется взвешенным в этом тесте. Очевидно, оседание частиц пенополистирола может иметь место лишь в том случае, если в несколько раз уменьшить взвешивающую способность теста и, следовательно, величину предельного напряжения сдвига. Отсюда можно сделать вывод, что свежеприготовленная легкая глиноземо-пенополистирольная смесь должна вести себя и в процессе вибрирования иначе, чем обычная смесь. При вибрации любых смесей частицы ее движутся подобно газу. Относительное движение частиц и пересечение их траекторий создают возможность обмена импульсами, статическая равнодействующая которых препятствует внешнему давлению, собственному весу и силам сцепления частиц. Отсюда вывод: если внешнее давление, оказываемое на вибрируемую смесь, больше статической равнодействующей, то никакого эффекта от вибрации не будет. Таким образом, не всякий пригруз полезен. Например, если давление пригруза больше активного давления, то уплотнения не будет.

При формировании глиноземо-пенополистирольных смесей выбор давления пригруза важен еще и потому, что легкодеформируемая выгорающая добавка, обладая упругими свойствами, деформируется под действием сжима-

ющих усилий в момент формирования изделий, а затем после снятия усилий стремится восстановить свои первоначальные объем и форму, нарушая при этом сплошность структуры изделий образованием в них трещины. Естественно, что, подбирая давление пригруза, необходимо учитывать напряженно-деформированное состояние пенополистирола.

Рассмотрим некоторые закономерности деформирования пенополистирола под действием внешних нагрузок. В момент приложения нагрузки на зерна пенополистирола сначала произойдет мгновенная упругая деформация. Затем они испытывают запаздывающую деформацию или деформацию, развивающуюся во времени. Наконец, вслед за упруго-вязкой деформацией возникает и развивается во времени пластическая деформация. Если спустя некоторое время нагрузка снимается, мгновенно исчезает и упругая деформация. Далее постепенно исчезает запаздывающая деформация, а пластическая деформация остается необратимой.

Качественно законы образования и развития деформаций зерен пенополистирола от нагрузки могут быть объяснены, исходя из рассмотрения их структуры. В зерне пенополистирола различают макро- и микроструктуру. На основании микроскопических исследований установлено, что скелет макроструктуры зерна построен из стенок пор и представляет собой пространственную решетку. Заполнителем этого скелета является воздух. Скелет микроструктуры зерна построен из произвольно ориентированных цепеобразных макромолекул высокополимера, которые образуют тесно переплетающуюся достаточно жесткую пространственную сетку.

Структурным элементом зерна пенополистирола является пора. Пора имеет сферическую или эллиптическую форму, произвольно ориентированную в объеме тела. Стенки пор имеют форму пластинок с разной толщиной в средней части и у основания. Наибольшая толщина стенок наблюдается в зонах соединения со стенкой соседней поры. Таким образом, можно считать, что стенки пор, образующие пространственную решетку, представляют собой скелет макроструктуры, а наполнитель внутренней полости пор — воздух можно рассматривать как среду, заполняющую этот скелет. Внешняя нагрузка, прикладываемая к зерну пенополистирола, воспринимается как скелетом, так и наполнителем скелета. Скелет оказывает механическое сопротивление действующей на него нагрузке, а наполнитель — аэродинамическое сопротивление силовому воздействию.

Микроскопические исследования стенок пор показали, что надмолекулярная структура стенок построена из фибриллярных волокон, которые представляют собой пачки волоконцев, называемых фибриллами. Фибриллы состоят

из пачек макромолекул, полученных путем полимеризации основы пенопластов — полимера. Таким образом, скелет микроструктуры зерна пенополистирола составляют макромолекулы, образующие жесткие пространственные структуры. Заполнитель и скелет микроструктуры связаны друг с другом межмолекулярными силами взаимодействия и представляют собой единый комплекс, сопротивляющийся воздействию внешних сил.

При воздействии на зерна пенополистирола сжимающей нагрузки в момент ее приложения она воспринимается как скелетом, так и его заполнителем. Ввиду малой вязкости заполнителя (воздух) скелета он мгновенно разгружается, и всю нагрузку воспринимает скелет. Стенки пор, являющиеся основным структурным элементом скелета макроструктуры, воспринимая нагрузку, мгновенно деформируются, т. е. имеет место мгновенная упругая деформация. Ее можно условно разделить на две составляющие: первая является следствием изменения среднего расстояния между центрами тяжести молекул, вторая связана с упругой потерей устойчивости некоторой части наиболее гибких стенок пор, что приводит к образованию дополнительной мгновенной упругой деформации.

Таким образом, при вибропрессовании глиноземо-пенополистирольных смесей должен существовать определенный уровень прессующего давления, способный вызвать в зернах пенополистирола лишь мгновенную упругую деформацию, которая не вызовет редеформацию, которая может нарушить сплошность сырца.

Для установления оптимальных технологических параметров производства корундовых легковесных изделий в части подготовки массы были проведены исследования, цель которых — определение порядка перемешивания компонентов шихты на свойства изделий. Смешиваемость зерен пенополистирола, характеризующихся средней плотностью $20\text{--}30\text{ кг/м}^3$, с зернами технического глинозема, средняя плотность которых составляет $350\text{--}370\text{ кг/м}^3$, зависит от ряда факторов, в первую очередь от степени увлажнения компонентов и порядка их загрузки в смесительный аппарат.

Предварительное исследование этого процесса показало, что в сухом состоянии смешать два рассматриваемых компонента не удается. Большая разница в средней плотности зерен пенополистирола и огнеупорного порошка приводит к неизбежному расслаиванию смеси (весь керамический компонент перемещается в нижнюю часть объема смеси). Введение сухого пенополистирола в увлажненную керамическую массу и получение удовлетворительной гомогенности смеси возможно лишь при весьма высоком водосодержании керамической массы ($\sim 40\%$), т. е. при образовании шликера. Это

противоречит задаче работы, так как в данном случае приходится переходить к технологии литья, недостатки которой очевидны. Кроме того, в этом случае наблюдается также расслоение смеси за счет всплывания зерен пенополистирола.

Можно предположить, что введение сухого керамического порошка в предварительно увлажненный пенополистирол при непрерывном перемешивании обеспечит получение достаточно однородной смеси. В этом случае частицы огнеупорного порошка будут прилипать к поверхности зерен пенополистирола, т. е. будет наблюдаться адсорбирование мелких частиц глинозема на увлажненной поверхности более крупных частиц пенополистирола подобно тому, как это происходит при минерализации пен. Жидкость, смачивающая поверхность зерен выгорающей добавки, будет являться адсорбирующим веществом.

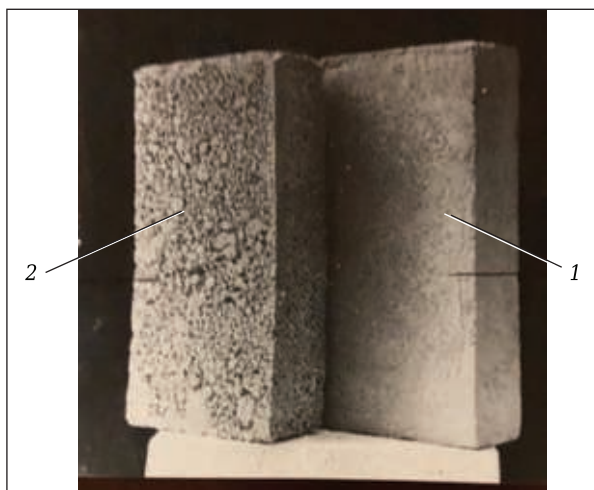
На основании этого предположения был применен следующий порядок приготовления смеси. Вспученный бисерный полистирол загружали в лопастной смеситель и во время перемешивания добавляли в него раствор сульфитно-спиртовой барды (с. с. б.). Раствор с. с. б. повышал адгезионную способность пенополистирола и являлся пластификатором. Затем в смеситель подавали огнеупорный компонент. Длительность перемешивания $8\text{--}10$ мин. При таком порядке перемешивания получалась жесткая связная масса, способная под воздействием вибропрессования компактно укладываться в форме.

Таким образом, выбранный порядок приготовления смеси и способ обработки зерен пенополистирола раствором с. с. б. позволил получить прочный свежесформованный сырец, обеспечивающий его немедленную распалубку. Следующим этапом исследований требовалось экспериментально установить границы эффективности добавки гидрофильного пластификатора (с. с. б.). При малых добавках обычно преобладает эффект пептизации, приводящий к увеличению прочности структуры за счет роста числа свободных частиц в единице объема. При больших добавках преобладающим оказывает снижение прочности структуры из-за блокировки контактов частиц глинозема.

Плотность раствора с. с. б. изменяли от 1009 до 1150 кг/м^3 . Результаты показали, что для пластификатора существует оптимальный интервал плотности ($1010\text{--}1015\text{ кг/м}^3$), нарушение которого приводит к ухудшению механических свойств изделий. Очевидно, эту закономерность можно объяснить следующим образом. Известно, что прочность сформованного сырца складывается из двух составляющих: сил прилипания и сил трения между компонентами шихты. Раствор с. с. б. увеличивает силы прилипания за счет своей склеивающей способности и обе-

спечивает таким образом упрочнение сырца. Однако с. с. б. плотностью 1015 кг/м^3 уменьшает силы трения частиц смеси за счет блокирования зон контакта компонентов, и прочность сырца снижается. Уменьшение прочности сырца при введении раствора с. с. б. плотностью менее 1010 кг/м^3 происходит за счет снижения сил прилипания. Согласованное действие каждой из составляющей соответствует максимальной прочности сырца.

При введении избыточного количества добавки (плотность раствора с. с. б. более 1090 кг/м^3) наблюдалось комкование массы при перемешивании,



Образцы, полученные с разной плотностью раствора с. с. б.: 1 — 1012 кг/м^3 ; 2 — 1100 кг/м^3

в результате чего сформованный сырец имел рыхлую структуру (см. рисунок).

Методом вибропрессования можно двояким образом уплотнять изделия: последовательным приложением вибрации и статического давления (кратковременного или длительного) и одновременно приложением вибрации и давления. Следует также уяснить, какая составляющая вибропрессования (динамическая или статическая) является основной уплотняющей силой.

Исходя из того, что в составе исследуемой смеси содержится большое количество легко деформирующихся частиц (более 80 % по объему), обладающих упругим последствием, установлено, что давление, прикладываемое к смеси в процессе вибрирования, необходимо рассматривать как средство повышения эффективности вибрационного воздействия на керамическую смесь. Создание прессующего усилия достигалось при помощи пригруза, причем необходимо было применить такой пригруз, который, не отрываясь от поверхности, поджимал бы уплотненную массу на всем протяжении виброуплотнения, устраняя ее встряхивание. В противном случае возможно расслоение смеси вследствие большого различия в плотности зерен пенополистирола и основного материала. Хотя уплотняющей статической нагрузке при формировании отводится вспомогательная роль, порядок ее приложения к смеси весьма существен. ■

Получено 20.05.21
© В. Н. Соков, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



13-я международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (CFPMST 2021)

25–27 октября 2021 г.
г. Троицк, Россия

НАУЧНАЯ ПРОГРАММА:

- последние достижения в области синтеза алмазов
- методы исследования и компьютерного моделирования структуры и свойств алмазов и новых форм углерода (наноалмазов, фуллеренов, нанотрубок, онионов, карбинов, графенов и др.)
- углеродсодержащие композиты функционального и конструкционного назначения, перспективы создания и применения в разных областях
- новые физические и химические подходы при создании углеродных материалов, изучение взаимосвязи структуры и свойств, применение в биологии и медицине
- сорбционные и каталитические свойства углеродных, в том числе наноструктурированных, материалов
- методы синтеза наноструктурированных углеродных материалов

www.ruscarbon.org/2021

Д. т. н. Б. Л. Красный, к. т. н. К. И. Иконников (✉), А. Л. Галганова

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

УДК 666.974.62

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРГАТОРОВ НА СВОЙСТВА НИЗКОЦЕМЕНТНОГО БЕТОНА ДЛЯ ПЕЧИ ПЛАВКИ ОТХОДОВ ЮВЕЛИРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Одной из стадий переработки отходов ювелирного производства является плавка в керамическом тигле. При формировании большемерных огнеупорных тиглей способом вибролитья важную роль играет консистенция бетонной массы. Рассмотрено влияние ряда коммерчески доступных диспергаторов (Castament FS 10, Melflux 1641 F, Peramin Al 200, FF7 Spezial и PC-1701) на реологию низкоцементной бетонной массы корундо-муллито-циркониевого состава и физико-механические свойства материала. Наилучшие результаты получены при использовании диспергатора PC-1701.

Ключевые слова: аффинаж, драгоценные металлы, низкоцементные бетоны, неформованные огнеупоры, вибролитье, диспергаторы.

ВВЕДЕНИЕ

В процессе изготовления ювелирных изделий потери благородных металлов составляют до 20 %. Основную часть этих возвратных отходов составляет литниковая система, отходы от механической обработки украшений, а также брак. Высокая цена драгоценных металлов делает актуальной проблему переработки отходов ювелирного производства и их повторного применения [1]. Одной из стадий аффинажа драгоценных металлов является плавка в керамическом тигле в окислительной среде.

Задача исследования — разработать материал для плавильного тигля вращающейся печи, задействованной в технологическом процессе производства аффинажа драгоценных металлов в кислых средах. Печь работает на органическом топливе в непрерывном режиме в интервале 1200–1300 °С. Для приготовления флюса используются бура, карбонат натрия, силикатное стекло. Плавильные тигли (на базе ООО «Ювелит») формуют непосредственно во вращающейся печи способом вибролитья с использованием шаблона и погружных вибраторов.

Ранее ООО НТЦ «Бакор» был разработан материал КЦТ-20 корундо-муллито-циркониевого состава. Химический состав, мас. %: Al_2O_3 не менее 55, ZrO_2 не менее 19. Открытая пористость составляет не более 18 %, кажущаяся

плотность — не менее 3,1 г/см³. Помимо высоких физико-механических характеристик, материал показал высокую устойчивость к воздействию расплава силикатного стекла. Низкоцементный огнеупорный бетон на основе состава КЦТ-20 перспективен для изготовления плавильного тигля.

При вибролитье с использованием шаблона и погружных вибраторов консистенция массы играет важную роль для получения качественного тигля. В настоящее время в технологии вибролитья для оптимизации текучести и повышения качества отливок широко применяются разжижающие добавки (диспергаторы) [2–10]. Диспергаторы, обеспечивая высокие значения растекаемости при пониженном содержании жидкости затворения, позволяют получать отливки с повышенной плотностью и механической прочностью, что, в свою очередь, повышает коррозионную и эрозионную стойкость огнеупорного материала.

В данной работе рассмотрено влияние диспергаторов коммерчески доступных марок на реологию низкоцементной бетонной массы, физико- и термомеханические свойства готовых изделий корундо-муллито-циркониевого состава.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве гидравлического вяжущего в низкоцементном бетоне корундо-муллито-циркониевого состава использовали высокоглиноземистый цемент с содержанием Al_2O_3 не менее 70 %. Зерновой состав смеси на основе высокоглиноземистого заполнителя рассчитывали при помощи компьютерной программы ЕММА (рис. 1) от компании Elkem.



К. И. Иконников
E-mail: konst@ntcbakor.ru

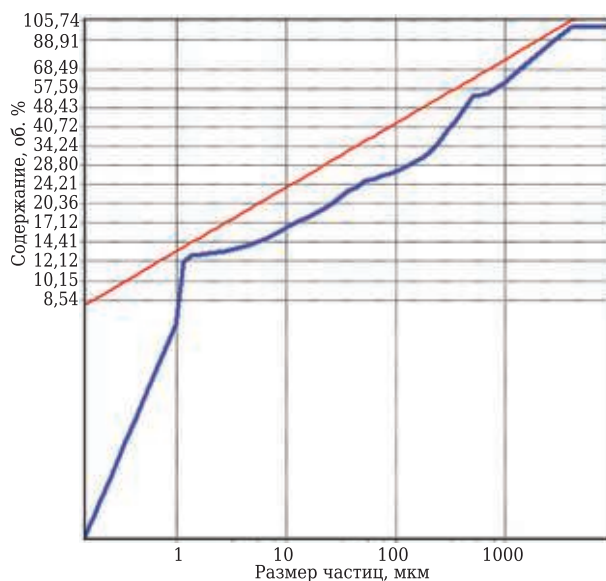


Рис. 1. Распределение частиц смеси по размерам в сравнении с моделью Андреассена

В качестве разжижающих добавок использовали Castament FS 10, Melflux 1641 F, Peramin Al 200, FF7 Spezial и PC-1701. Характеристики диспергаторов представлены в табл. 1.

Диспергаторы использовали в количестве 0,1 мас. % от массы сухой смеси, что входит в рекомендуемые производителем интервалы дозирования. Параллельно испытывали массу без диспергаторов.

В работе использовали сухую смесь сырьевых компонентов, подготовленную в смесителе гравитационного типа. Вибромассы готовили на лабораторном смесителе ЛП-5 (ГОСТ 30744-2001). Диспергаторы Melflux 1641 F, Castament FS 10 и PC-1701 вводили в смесь, предварительно растворяя в воде. Диспергаторы Peramin Al 200 и FF7 Spezial добавляли в сухую смесь и перемешивали в течение 3 мин до введения воды. В процессе приготовления бетонной массы было выявлено, что при использовании диспергатора FF7 Spezial в количестве 0,1 мас. %, масса бы-

стро теряет подвижность, и получить пригодные образцы не удастся. Поэтому количество FF7 Spezial было увеличено до 0,2 %.

Перемешивание сухой смеси с водой проводили в течение 3 мин. Консистенцию бетонной массы определяли непосредственно после ее приготовления по индексу растекаемости (ИР) в соответствии с ГОСТ Р 52541-2006. Метод основан на измерении относительного изменения диаметра образца из огнеупорной бетонной массы при вибрации. Для оценки сохраняемости консистенции во времени формы-конусы по ГОСТ 310.4 заполняли бетонной массой, выдерживали в камере нормального твердения, после чего определяли ИР через 30, 60 и 120 мин от момента затворения массы водой.

Для определения керамических и физико-механических свойств по ГОСТ Р 53065.2-2008 и ГОСТ 2409-2014 изготавливали образцы диаметром 36 мм методом вибролитья. После формования твердение образцов в форме проводили в камере нормального твердения в течение 24 ч при 25 °С и относительной влажности 30 %. После разбора форм образцы сушили в течение 24 ч при 110 °С в лабораторной сушилке. Обжиг образцов проводили в лабораторной камерной печи с хромитлантановыми нагревателями по следующему режиму: 50 °С/ч, 1450 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч, охлаждение совместно с печью.

Для определения термостойкости на основе ГОСТ 7875.0-2018, ГОСТ 7875.1-2018 и ГОСТ 7875.2-2018 изготавливали образцы кубической формы с ребром 60 мм по той же технологии, что и цилиндрические образцы. Обоженные образцы загружали в печь, предварительно нагретую до 1300 °С, и выдерживали при этой температуре в течение 30 мин, доставали из печи и погружали в проточную воду. После остывания образцы выдерживали на воздухе в течение 5 мин. Повторные испытания проводили до разрушения образца.

Таблица 1. Характеристики диспергаторов

Марка	Фирма-производитель	Действующее вещество	Внешний вид	Цвет	Насыпная плотность, г/см ³	Рекомендуемая дозировка, %	Потери при прокаливании при 1000 °С
Castament FS 10	BASF Construction Solutions GmbH	Поликарбоксилат	Сыпучий порошок	Желтоватый	0,30–0,50	0,05–0,30	88,1
PC-1701	ООО «Новый мир»	Поликарбоксилат	Сыпучий порошок	Белый	0,40–0,58	0,10–0,30	91,0
FF7 spezial	Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG	Синтетический полиэлектролит	Гранулы	Бело-желтоватый	0,60	0,05–0,50	95,9
Peramin AL 200	Kerneos	Поликарбоксилат	Сыпучий порошок	Серо-белый	0,55–0,75	0,05–0,10	69,8
Melflux 1641 F	BASF Construction Solutions GmbH	Полиэфиркарбоксилат	Сыпучий порошок	Желтоватый	0,40–0,60	0,05–0,50	87,8

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Бетонная масса из сухой смеси корундо-муллито-циркониевого состава, не содержащая разжижающих добавок, достигает ИР = 100 % при количестве воды затворения 10,3 %.

Введение добавок значительно снижает водопотребность исследуемой системы (рис. 2). Рассмотрим массы с ИР = 100 %. Наименьшее содержание воды затворения (5 %) требуется при использовании суперпластификатора на основе поликарбоксилата PC-1701, причем уже при 5 % ИР достигает 100 %. Наибольшая водопотребность (5,7 %) у массы, содержащей FF7 Spezial. Дальнейшее увеличение количества воды затворения приносит наиболее ощутимое увеличение растекаемости только масс Castament FS 10.

ИР бетонной массы без разжижающих добавок со временем увеличивается (рис. 3). Это можно объяснить тем, что процесс смачивания в системе без диспергаторов сильно растянут во времени. Постепенно происходит выделение воды, связанной в агломераты, разделение водными прослойками тонкодисперсных частиц, находящихся в агрегированном состоянии, и вовлечение их в процесс течения бетонной массы.

Дольше всего сохраняют подвижность бетонные массы с PC-1701 и Melflux 1641 F. Причем в случае использования Melflux 1641 F через 30 мин выдержки ИР снижается до 80 % и далее не меняется в течение всего времени выдержки. Использование 0,2 % добавки FF7 Spezial приводит к потере подвижности массы уже через 30 мин.

При ИР, близком к 100 %, бетонные массы хорошо заполняют формы даже при низком уровне вибрации. Дальнейшую работу вели на образцах, полученных из масс с ИР = 100 %.

На рис. 4 показаны значения предела прочности при сжатии образцов через 24 ч σ_{24} , высушенных $\sigma_{\text{сух}}$ и обожженных $\sigma_{\text{обж}}$. Пористость и плотность образцов после обжига приведены в табл. 2.

Самой высокой механической прочностью на всех технологических переделах и наибольшей плотностью при наименьшей пористости обладает материал, полученный с использованием диспергатора PC-1701. Высокий уровень свойств материала достигается за счет низкой влажности бетонной массы при ее хорошей подвижности.

Термостойкость до разрушения образцов низкоцементного бетона корундо-муллито-циркониевого состава, полученных с использованием различных диспергаторов, представлена ниже:

Диспергатор...	FS 10	PC-1701	FF7 Spezial	AL 200	Melflux 1641 F	Без добавок
Термостойкость, тепло-смены до разрушения....	8	9	9	8	7	9

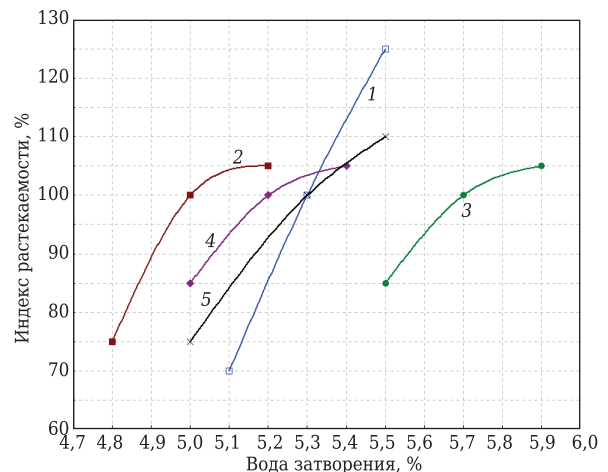


Рис. 2. Зависимость ИР от количества воды затворения и марки диспергатора: 1 — FS 10; 2 — PC-1701; 3 — FF7 Spezial; 4 — AL 200; 5 — Melflux 1641 F

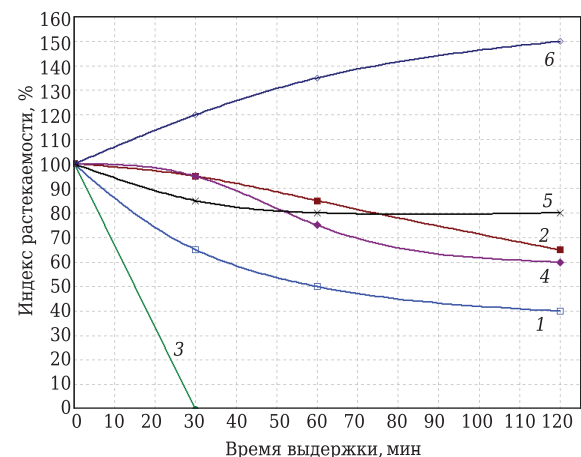


Рис. 3. Зависимость ИР от времени выдержки и марки диспергатора: 1 — FS 10; 2 — PC-1701; 3 — FF7 Spezial; 4 — AL 200; 5 — Melflux 1641F; 6 — без добавок

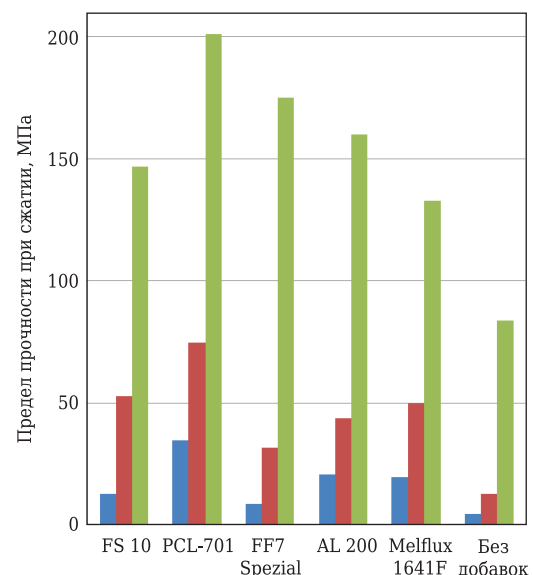


Рис. 4. Предел прочности при сжатии на различных технологических переделах: ■ — σ_{24} ; ■ — $\sigma_{\text{сух}}$; ■ — $\sigma_{\text{обж}}$

Таблица 2. Влияние вида диспергатора на керамические свойства материала после обжига

Показатель	Диспергатор					Материал без добавок
	FS 10	PC-1701	FF7 Spezial	Al 200	Melflux 1641 F	
Количество воды затворения, мас. %	5,3	5,0	5,7	5,2	5,3	10,3
Пористость, %	15,2	14,0	15,0	14,9	16,5	23,2
Плотность, г/см ³	3,22	3,27	3,22	3,22	3,17	2,97

Результаты испытаний не позволили выявить четкую зависимость термостойкости материала от вида используемого диспергатора, так как на нее влияет множество факторов, а диспергатор имеет скорее косвенный характер [11, 12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что наилучшими показателями обладает бетон, изготовленный с применением диспергатора PC-1701. Он и был выбран для изготовления тиглей.

По заказу ООО «Ювелит» была изготовлена и поставлена жаропрочная смесь КЦЛ-20. Из

бетонной массы был сформован плавильный тигель вращающейся печи. После сушки и обжига в нем было проведено 153 плавки. Изучение тигля после службы показало износ не более 20 % по толщине. Также отмечено, что эффективность плавки близка к 100 % за счет крайне низкой смачиваемости металлом стенок тигля. По эксплуатационным характеристикам бетон КЦЛ-20 превзошел ранее применяемый материал зарубежного производства. Огнеупорная смесь КЦЛ-20 рекомендована для изготовления плавильного тигля вращающейся печи, задействованной в технологическом процессе производства аффинажа драгоценных металлов.

Библиографический список

1. **Куколевский, А. С.** Переработка отходов ювелирной промышленности, содержащих золото, серебро и палладий / А. С. Куколевский, И. Б. Белкин // Записки Горного института. — 2007. — Т. 170, ч. 1. — С. 33–52.
2. **Samant A. P. D.** Effect of deflocculants on high alumina low cement castables : дис. — 2015.
3. **Sarkar, R.** Study on the effect of deflocculant variation in high-alumina low-cement castable / R. Sarkar, A. D. Samant // Interceram-International Ceramic Review. — 2016. — Vol. 65, № 7. — P. 28–34.
4. **Demidova-Buizine, I.** Effect of amount of deflocculant on change in physicommechanical properties of medium-cement heat-resistant concretes during drying and heat treatment / I. Demidova-Buizine, I. Pundiene // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 55, № 2. — P. 121–127.
5. **Демидова-Буйзинене, И.** Влияние количества дефлокулянта на изменения физико-механических свойств среднецементных жаростойких бетонов в процессе сушки и термообработки / И. Демидова-Буйзинене, И. Пундиене // Новые огнеупоры. — 2014. — № 3. — С. 134–141.
6. **Wang, Y.** Effect of dispersants on the hydrate morphologies of spinel-containing calcium aluminate cement and on the properties of refractory castables / Y. Wang [et al.] // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42, № 1. — P. 711–720.
7. **Pundiene, I.** Effect of a mixture of different types of deflocculants on the structure and properties of cement rock and castable refractories / I. Pundiene, J. Pranckeviciene, M. Kligys // Glass and Ceramics. — 2017. — Vol. 74, № 7/8. — P. 295–301.
8. **Алексеев, И. А.** Роль функциональных добавок при формировании и твердении периклазового бето-

на / И. А. Алексеев, В. В. Песчанская // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. — 2016. — № 22 (1194). — С. 5–9.

8. **Nouri-Khezrabad, M.** Rheological performance of high alumina nano-bonded refractory castables containing carboxylic acids as additives / M. Nouri-Khezrabad [et al.] // Ceram. Int. — 2015. — Vol. 41, № 9. — P. 11251–11256.

9. **Voronkov, M. E.** Effect of pyrocatechin on the properties of cement-free refractory concrete mixtures based on silica-containing colloidal binders / M. E. Voronkov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 59, № 5. — P. 545–548.

Воронков, М. Е. Влияние пирокатехина на свойства бесцементных огнеупорных бетонных смесей на основе кремнеземосодержащих коллоидных связующих / М. Е. Воронков, А. С. Брыков, О. К. Некрасова, С. С. Павлов // Новые огнеупоры. — 2018. — № 10. — С. 49–52.

10. **Cai, M. F.** Rheological behaviors of calcium aluminate cement-hydratable alumina bonded corundum-spinel castables suspensions with different dispersants / M. F. Cai [et al.] // Solid State Phenomena. — Trans Tech Publications, 2018. — Т. 281. — С. 137–143.

11. **Стрелов, К. К.** Структура и свойства огнеупоров / К. К. Стрелов ; 2-е изд., перераб. — М. : Металлургия, 1982. — 208 с.

12. **Wang, H.** Thermal shock behaviour of ceramics and ceramic composites / H. Wang, R. N. Singh // International Materials Reviews. — 1994. — Vol. 39, № 6. — P. 228–244. ■

Получено 22.04.21

© Б. Л. Красный, К. И. Иконников,
А. Л. Галганова, 2021 г.

К. т. н. **Е. С. Абдрахимова**¹ (✉), д. т. н. **В. З. Абдрахимов**²

¹ ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева», г. Самара, Россия

² ФГАОУ ВО «Самарский государственный экономический университет», г. Самара, Россия

УДК 666.774:628.4.038

ВЛИЯНИЕ НАНОТЕХНОГЕННОГО ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО СЫРЬЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КИСЛОТОУПОРОВ

Использование нанотехногенного высокоглиноземистого ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 70\%$) сырья нефтехимического производства — отработанного катализатора ИМ-2201 в составе кислотоупорных материалов на основе необогащенной каолиновой глины позволяет получить изделия с высокими физико-механическими и химическими показателями в интервале температур обжига 1250–1300 °С. Нанотехногенное сырье способствует увеличению поверхностной энергии, которая является источником процесса спекания. В составах на основе необогащенной каолиновой глины и шамота из нее образуется в основном муллит, который главным образом формирует эксплуатационные свойства керамических изделий. Данные рентгеновского анализа показали, что введение в керамические массы нанотехногенного высокоглиноземистого сырья способствует образованию корунда. Результаты ИК-спектроскопического анализа подтвердили данные рентгеновских исследований. Корунд отличается повышенной химической стойкостью к воздействию кислотных и щелочных реагентов и обеспечивает высокие физико-механические показатели кислотоупорных материалов.

Ключевые слова: кислотоупорные материалы, нанотехногенное сырье, отработанный катализатор ИМ-2201, необогащенная каолиновая глина.

ВВЕДЕНИЕ

Спекание всех видов керамики (за исключением технической) происходит с участием жидкой фазы, от свойств которой во многом зависит процесс формирования структуры керамического материала [1–3]. Именно повышение реакционной способности жидкой фазы по отношению к тугоплавким кристаллическим составляющим позволяет интенсифицировать процесс спекания и уменьшить расход топлива. Поэтому в технологии керамических материалов фазовым превращениям [1, 2] придается особое значение, поскольку именно они главным образом определяют эксплуатационные свойства изделий.

Большая потребность разных отраслей промышленности в кислотоупорных материалах вынуждает ориентироваться на выпуск массовых изделий из доступного и дешевого сырья

[4]. Поскольку в России месторождения хорошо спекающихся огнеупорных и тугоплавких глин, пригодных для производства специальных кислотоупоров, отсутствуют [5], отечественные предприятия вынуждены закупать высокотемпературную и кислотостойкую керамику за границей.

В настоящее время для получения кислотоупоров необходимо применять глинистые материалы с повышенным содержанием Al_2O_3 (>18 %) и низким количеством Fe_2O_3 (<3,5 %) и CaO (<2 %) [4, 6]. В качестве отошителя используют шамот, который получают при обжиге глины в интервале 1200–1250 °С (до водопоглощения <5 %) [4, 6–8]. Понятно, что из низкосортных тугоплавких глин и шамота из этих глин получить качественные кислотоупоры практически невозможно. Поэтому разработка составов керамических масс для производства кислотоупоров из недефицитного сырья, в том числе с использованием отходов производства, является актуальной задачей.

Введение в состав керамических масс в качестве отошителя высокоглиноземистых (алюмосодержащих) отходов нефтехимического производства позволит значительно улучшить такие показатели кислотоупорных материалов,



Е. С. Абдрахимова
E-mail: 3375892@mail.ru

как прочность, кислотостойкость, термостойкость и морозостойкость за счет повышенного содержания в них оксида алюминия, особенно при содержании Al_2O_3 более 70 % [4, 6–8]. Механическая прочность высокоглиноземистой керамики возрастает при увеличении содержания Al_2O_3 и кристаллических фаз. С повышением температуры прочностные характеристики высокоглиноземистой керамики ухудшаются, особенно в присутствии стеклофазы [4, 9, 10].

Цель настоящей работы — получение качественных кислотоупоров на основе необогащенной каолиновой глины и нанотехногенного высокоглиноземистого ($Al_2O_3 > 70$ %) сырья нефтехимического производства — отработанного катализатора ИМ-2201, а также исследование влияния нанотехногенного сырья на физико-механические показатели и фазовый состав кислотоупоров.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования образцов кислотоупорных материалов в настоящей работе использовали современные методы химического анализа. Поэлементный анализ образцов проводили на растровом электронном микроскопе 6390A (JEOL). Основные технические характеристики микроскопа: разрешение до 3 нм, изображение во вторичных электронах и в отраженных электронах, увеличение 5–300000-кратное, ускоряющее напряжение от 0,5 до 30 кВ, максимальный диаметр образца до 150 мм. Исследования проводили в соответствии с методикой СамГТУ

«Методика определения химического состава твердых тел. Методика выполнения измерений с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрометра в составе растрового электронного микроскопа».

Качественный минеральный (фазовый) состав образцов проводили с применением рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3 с $Cu K\alpha$ -излучением, β -фильтр. Условия съемки дифрактограмм: напряжение 35 кВ, ток 20 мА, детектор 2 град/мин. Интерпретацию дифрактограмм проводили с использованием данных картотеки ICDD (база порошковых дифрактометрических данных PDF2) и дифрактограмм чистых от примесей минералов. ИК-спектры поглощения получали на спектрофотометре Spekord-75JR. Образцы были изготовлены в виде суспензии порошка с вазелиновым маслом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сырьевые материалы

Для получения кислотостойкого материала использовали необогащенную каолиновую глину Чапаевского месторождения, шамот из обожженной при 1200 °С каолиновой глины в качестве отощителя и отработанный катализатор ИМ-2201. Химический состав сырьевых материалов приведен в табл. 1 и 2, их микроструктура и минеральный состав показаны соответственно на рис. 1 и 2.

Каолиновая глина Чапаевского месторождения. По содержанию ($Al_2O_3 + TiO_2$) эта

Таблица 1. Усредненный оксидный химический состав сырьевых материалов, мас. %

Материал	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	R ₂ O	$\Delta m_{прк}$
Каолиновая глина	65,70	16,17	3,11	3,21	0,83	–	0,48	7,47
Отработанный катализатор ИМ-2201	7,90	74,50	0,15	–	0,10	14,80	1,58	–
Шамот	70,87	20,15	3,44	3,71	1,10	–	0,73	–

* $R_2O = K_2O + Na_2O$.

Таблица 2. Поэлементный химический состав сырьевых материалов, мас. %

Материал	C	O	Na	Mg	Al + Ti	Si	Cr	K	Ca	Fe
Каолиновая глина	3,04	57,44	0,24	0,44	12,70	23,21	–	0,18	2,58	2,17
Отработанный катализатор ИМ-2201	–	58,74	1,0	–	28,58	2,82	8,1	1,80	–	0,01
Шамот	–	63,12	0,20	0,38	10,18	21,87	–	0,15	2,12	1,98

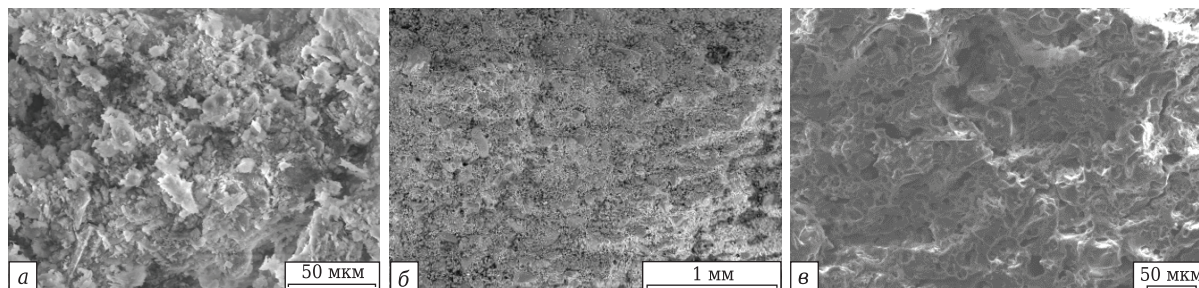


Рис. 1. Микроструктура сырьевых материалов: а — каолиновая глина Чапаевского месторождения, $\times 500$; б — отработанный катализатор ИМ-2201, $\times 250$; в — шамот, $\times 300$

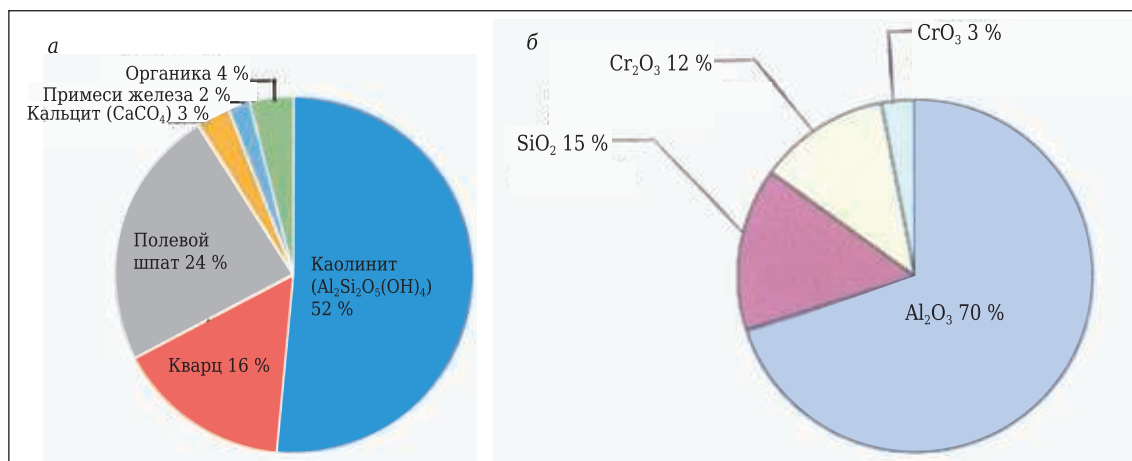


Рис. 2. Минеральный состав каолиновой глины (а) и отработанного катализатора ИМ-2201 (б)

глина относится к полукислым глинам с высоким содержанием красящих оксидов ($\text{Fe}_2\text{O}_3 > 3\%$), по содержанию частиц размерами менее 0,005 мм (35–38 %) — к грубодисперсным глинам, по пластичности — к умеренно-пластичным (число пластичности 12–14), по чувствительности к сушке — к малочувствительным, по огнеупорности — к тугоплавким (огнеупорность 1520–1550 °С), по спекаемости — к высокотемпературным (спекается >1300 °С с интервалом спекания 100–120 °С). Микроструктура необогащенной каолиновой глины показана на рис. 1, а, ее минеральный состав на рис. 2, а.

Шамот. Шамот, используемый в качестве отощителя, получен при обжиге каолиновой глины Чапаевского месторождения при 1200 °С. Как видно из табл. 1, при обжиге каолиновой глины при 2000 °С шамот обогатился Al_2O_3 совсем незначительно — соответственно от 16,17 до 20,15 % [8]. Отощающие материалы вводят в керамические массы для создания механического каркаса, регулирования пластичности массы, сокращения усадки в процессе сушки сформованных полуфабрикатов и формирования структуры материала при обжиге.

Отработанный катализатор ИМ-2201. Почти 90 % химических процессов требуют применения катализаторов. В процессах нефтепереработки, например, используется 35–40 % всех применяемых в России катализаторов. Несмотря на появление катализаторных производств, российский рынок сильно зависит от поставок зарубежных катализаторов, что ставит вопрос импортозамещения в ряд наиболее актуальных.

Отработанный катализатор ИМ-2201 является нанотехногенным высокоглиноземистым сырьем нефтехимического производства Новокуйбышевской нефтехимической компании и представляет собой дисперсионный скомкавшийся порошок (рис. 1, б) с удельной поверхностью до 8000 см²/г и числом пластичности 8–10; его огнеупорность может достигать 2000 °С

[11–14]. Как видно из табл. 1, содержание Al_2O_3 в нанотехногенном катализаторе составляет 74,5 %. В составе неметаллических материалов Al_2O_3 чаще всего встречается в виде высокотемпературной α -модификации, являющейся аналогом природного корунда с температурой плавления 2050 °С [15, 16]. Наноразмерность отработанного катализатора колеблется в пределах от 80 до 1000 нм в зависимости от условий образования [16].

Размерность частиц отработанного катализатора ИМ-2201 определяли в Научно-исследовательском институте ядерных исследований (г. Гатчина Ленинградской обл.) методом малоуглового рассеяния нейтронов на дифрактометре «Мембрана-2» [16]. В настоящее время в производстве керамических материалов точный размер частиц, которые можно отнести к наночастицам, не установлен. Авторы настоящей статьи придерживаются мнения многих ученых [16], которые к наночастицам относят частицы размерами до 1000 нм, кластеры (1 нм), молекулы (0,5 нм), коллоидные частицы (3–100 нм), вирусы (100 нм). Для сравнения: человеческий волос имеет толщину $10 \cdot 10^3$ – $15 \cdot 10^3$ нм, размеры клетки крови $5 \cdot 10^3$ – $10 \cdot 10^3$ нм, бактерии $1 \cdot 10^3$ нм, частицы дыма $1 \cdot 10^3$ нм, диаметр атома углерода 0,142 нм.

Получение кислотоупорных плиток

Установлено [17], что замена кислотоупорного изделия в виде кирпича кислотоупорной плиткой позволит снизить расход сырья в 2,5 раза, а массу футеровки почти в 3 раза. Кроме того, кислотоупорные плитки лучше подвергаются термообработке; при этом сокращаются сроки их сушки и обжига. Поэтому авторы настоящей статьи проводили исследования на кислотоупорных плитках. По ГОСТ 961–89 кислотоупорные и термокислотоупорные плитки подразделяются на пять марок в зависимости от их назначения: КШ — кислотоупорные шамотные, КФ — кислотоупорные фарфоровые, ТКШ — тер-

монокислоупорные шамотные, ТКД — термокислотоупорные дунитовые, КС — кислотоупорные плитки сухого прессования; авторы исследовали получение кислотоупорных плиток марок КШ и ТКШ.

Обеспечение требуемых технических характеристик кислотоупорам, испытывающим высокотемпературные и механические нагрузки в процессе службы, можно достигнуть только путем соблюдения всех технологических параметров, которые позволят сформировать оптимальную структуру материала из каркаса зерен тугоплавкого наполнителя (определенного фракционного состава), скрепленного керамической связкой [4–6, 15, 18].

Керамическую массу (шихту) готовили из составов, приведенных в табл. 3, пластическим способом при влажности 22–24 %. Формовали квадратные плитки типа ПК-1 (100×100×20 мм), которые высушивали до остаточной влажности

Таблица 3. Составы керамических масс

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в массе		
	1	2	3
Необогащенная каолиновая глина	100	60	60
Шамот из обожженной каолиновой глины	–	40	–
Отработанный катализатор ИМ-2201	–	–	40

Таблица 4. Расчетные составы шихт 2 и 3, мас. %

Состав керамической массы (шихты)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	R ₂ O	Δm _{прк}
2	68,87	17,85	3,55	3,51	0,94	–	0,60	4,68
3	44,38	40,10	1,93	1,92	0,54	5,92	0,73	4,48

Таблица 5. Физико-механические показатели кислотоупорных плиток

Показатели	Плитка состава			Плитки кислотоупорные и термокислотоупорные марки КШ (кислотоупорные шамотные) по ГОСТ 961–89
	1	2	3	
Керамические массы				
Пластичность шихты	13	8	10	–
Длительность сушки (кирпича), ч	68	48	45	–
Усадка (высушенного кирпича), %	5,8	5,2	4,7	–
Плитки после обжига при 1250 °C				
Водопоглощение, %	5,8	5,1	4,2	Менее 5,0
Кислотостойкость, %	97,5	97,8	98,7	Не менее 98,0
Предел прочности, МПа:				
при сжатии	57,2	60,1	72,2	Не менее 50
при статическом изгибе	26,4	32,3	42,8	Не менее 25
Морозостойкость, циклы	42	47	58	Не менее 20
Термостойкость, теплосмены	4	6	8	Не менее 5
Плитки после обжига при 1300 °C				
Водопоглощение, %	5,1	4,8	3,4	Менее 5,0
Кислотостойкость, %	98,1	98,4	99,1	Не менее 98,0
Предел прочности, МПа:				
при сжатии	63,8	69,2	72,5	Не менее 50
при статическом изгибе	32	38	55	Не менее 25
Морозостойкость, циклы	52	62	74	Не менее 20
Термостойкость, теплосмены	6	8	11	Не менее 5

5 % и обжигали при 1250 и 1300 °C. В табл. 4 приведены расчетные химические составы керамических масс, в табл. 5 — физико-механические показатели кислотоупорных плиток.

По содержанию Al₂O₃ алюмосиликатные огнеупоры согласно требованиям ГОСТ 28874 делятся на следующие группы: полукислые с содержанием Al₂O₃ от 14 до 28 мас. %, шамотные — от 28 до 45 мас. %, высокоглиноземистые — от 45 до 95 мас. %. Как видно из табл. 1 и 4, составы 1 и 2 относятся к группе полукислых огнеупоров, состав 3 относится к группе шамотных огнеупоров. На рис. 3 показаны дифрактограммы образцов составов 1–3, обожженных при 1300 °C, на рис. 4 — их ИК-спектры.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования показали, что из небогащенной каолиновой глины Чапаевского месторождения, содержащей Al₂O₃ менее 18 %, невозможно получить кислотоупорные плитки, соответствующие по физико-механическим и химическим показателям требованиям стандарта даже при температуре обжига 1300 °C (табл. 5). Введение в состав керамической массы оптимального количества шамота (40 %, см. табл. 3) позволяет получить кислотоупорные плитки, соответствующие требованиям стандарта по физико-механическим показателям, при температуре обжига 1300 °C (см. табл. 5).

Под оптимальным содержанием отощителя в настоящей работе принимается такое количество, при котором число пластичности керамической массы (шихты) снижается от 13 до 8 (см. табл. 5), так как при меньшем числе пластичности шихты на изделиях при формовании появляются трещины.

Состав № 2 относится к полукислым огнеупорам и кислотоупорам. Полукислые огнеупоры и кислотоупоры можно использовать не только на небольших участках футеровки коксовых печей и некоторых других сталелитейных агрегатов, но и как противопожарную изоляцию — этот вид огнеупоров имеет большие перспективы [4, 18].

Введение в керамическую массу отработанного катализатора ИМ-2201 в количестве 40 % (как и шамота) снижает число пластичности от 13 до 10 (см. табл. 4), так как отработанный катализатор сам имеет число пластичности 8–10, что значительно улучшает формовочную способность шихты. Использование отработанного катализатора в производстве кислотоупорных материалов позволяет получить изделия с высокими физико-механическими и химическими показателями уже при температуре обжига 1250 °С.

При использовании нанотехногенного сырья повышаются поверхность раздела фаз и свободная энергия поверхности частиц на границах раздела фаз [18–20]. В большинстве случаев у наноразмерных частиц дефектность минимальна, что заметно отличает их по свойствам от соответствующих макроматериалов [19–21]. Даже при небольшом количестве содержания наночастиц в системе появляется дополнительная степень свободы [19–21], поэтому энергию Гиббса можно записать в следующем виде:

$$G_i^{\text{нк}} = G_i^{\text{мас}} + \sigma_i f_i,$$

где $G_i^{\text{нк}}$ и $G_i^{\text{мас}}$ — энергия Гиббса нанокристаллических и массивных фаз соответственно; σ_i и f_i — поверхностное натяжение и поверхность частиц i -той фазы соответственно.

Использование нанотехногенного сырья способствует появлению в системе еще одного независимого параметра — дополнительной поверхности, а следовательно, появляется дополнительная степень свободы [20–23]. Поверхностная энергия является источником процесса спекания [22]. При увеличении общей поверхности раздела фаз за счет уменьшения размера частиц снижается средний радиус кривизны выпуклых участков поверхности, так как мелкие частицы обладают большей растворимостью, чем крупные [22]. Наиболее мелкие кристаллы при обжиге керамических материалов могут полностью исчезнуть. Такой процесс в общем случае способствует увеличению размеров кристаллов, выравниванию их поверхности, появлению избыточной поверхностной энергии,

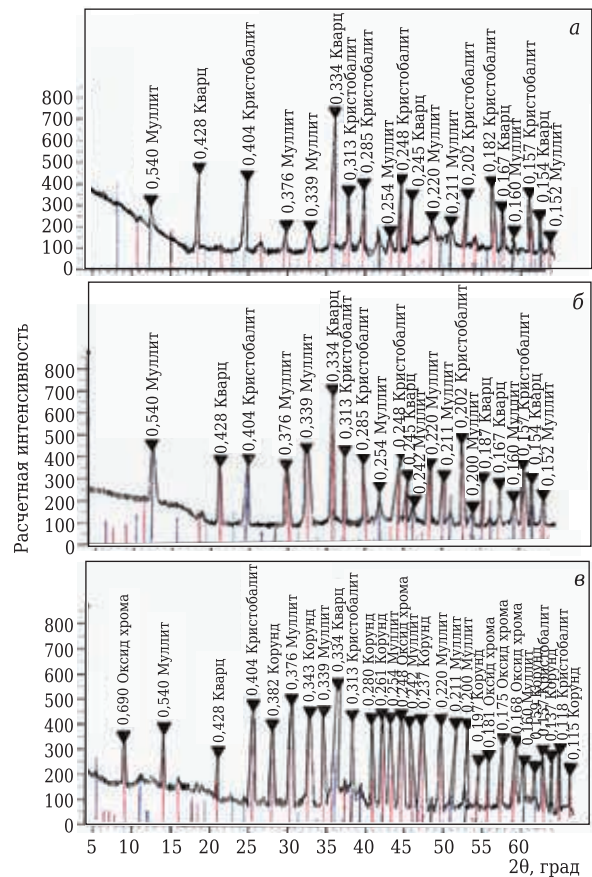


Рис. 3. Дифрактограммы образцов составов 1–3 (а–в соответственно)

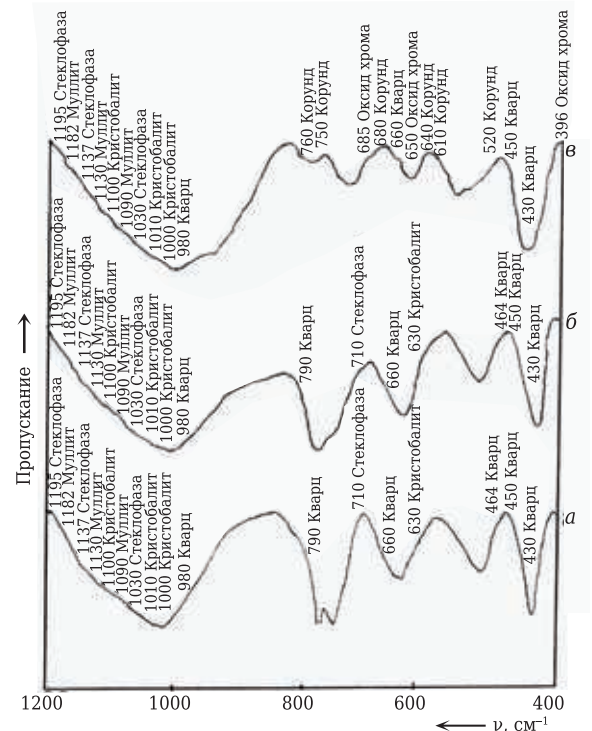


Рис. 4. ИК-спектры образцов составов 1–3 (а–в соответственно)

уменьшению между источником и поглотителем вакансий в системе расстояний, что создает возможность более плотной упаковки твердой фазы [22]. Суммарный эффект всех вышеперечисленных факторов можно определить теоретическим расчетом по диффузному механизму, обратно пропорциональному $D^{6/5}$ (D — начальный диаметр частиц). За счет использования нанотехногенного сырья в некоторых случаях удастся снизить температуру обжига на 200 °C [22]. Из-за высокой поверхностной энергии элементы наноструктуры исключительно химически активны и интенсивно взаимодействуют с другими фазами системы [23–25].

На дифрактограмме порошка образца состава 1 основные интенсивные линии принадлежат муллиту, кристобалиту и кварцу (см. рис. 3, а). В исследуемом порошке возможно также присутствие примесей или других минералов, которые из-за низкой окристаллизованности и незначительного содержания (идентификация которых не может быть однозначной) на представленной дифрактограмме не показаны.

Для производства кислотоупоров и огнеупоров наиболее востребованной является система Al_2O_3 – SiO_2 . Основные соединения этой системы (силлиманит и муллит) формируют микроструктуру, фазовый состав и физико-механические показатели материала [26–28]. Кристаллические решетки муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) и силлиманита ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$) близки, так как муллит обладает дефектной структурой силлиманита [4, 25–28]. Поэтому дифрактограммы муллита и силлиманита практически идентичны, тогда как их ИК-спектры, наоборот, различаются, что делает спектральный анализ удобным для определения этих минералов. ИК-спектрографический анализ подтверждает присутствие в образцах состава 1 муллита (см. рис. 4, а). А-кристобалит, образовавшийся из аморфного кремнезема, который выделился в результате муллитизации, повышает проницаемость кислотоупоров и снижает их механическую прочность [4, 25, 29]. В связи с этим необходимо найти методы снижения образования кристобалита. Кристаллизация кристобалита в образцах состава 1 при 1300 °C подтверждается полосами поглощения 1100, 1010, 1000 и 630 cm^{-1} на ИК-спектре (см. рис. 4, а).

Введение шамота в керамические массы повышает интенсивность дифракционных пиков муллита (см. рис. 3, б); при этом физико-механические показатели кислотоупорных плиток также улучшаются (см. табл. 5), а введение отработанного катализатора ИМ-2201 способствует образованию корунда.

Авторы публикаций [18, 22, 30] считают, что введение в состав керамических масс глиноземсодержащего нанотехногенного сырья уменьшает содержание SiO_2 , а значит, и содержание муллита уменьшается, так как некоторая часть

Al_2O_3 выделяется в виде корунда. Кроме того, даже небольшое содержание в керамических массах CaO и R_2O (0,7–1,5 %) [4, 18, 22, 30–32] способствует образованию корунда и увеличению количества стеклофазы. Исследования показывают, что в первую очередь SiO_2 взаимодействуют с щелочноземельными и щелочными оксидами. Поэтому после охлаждения вся система будет обедняться муллитом и обогащаться корундом, так как часть SiO_2 , который мог бы пойти на образование муллита, будет связан стеклофазой. В производстве некоторых видов корундовой керамики широко применяют стеклосодержащие композиции в качестве добавок, которые помимо снижения температуры спекания задерживают рост кристаллов [30]. Стеклосодержащая композиция в большинстве случаев представляет собой щелочноземельное алюмосиликатное стекло разного состава. Добавка 5–7 % минерализатора способствует образованию при спекании расплава в количестве до 10–15 %.

Система муллит – корунд позволяет реализовать проектирование составов огнеупоров с высокими целевыми свойствами с учетом кристаллохимических и физико-технических характеристик муллита и корунда [18, 22, 30–33]. Корунд отличается высокой химической стойкостью к кислотам и щелочным реагентам. При комнатной температуре на него практически не действует даже HF [25]. Кристаллизация корунда в образцах состава 3 при 1300 °C подтверждается полосами поглощения 760, 750, 680, 640, 610 и 520 cm^{-1} на ИК-спектре (см. рис. 4, в).

Введение в состав керамических масс отработанного катализатора ИМ-2201 способствует появлению на дифрактограмме оксида хрома (III) Cr_2O_3 с температурой плавления 2435 °C, кипения около 4000 °C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получение кислотоупорных плиток из необогащенной каолиновой глины, содержащей менее 18 % Al_2O_3 , невозможно даже при температуре обжига 1300 °C.

2. Введение в керамическую массу оптимального количества шамота (40 %) позволяет получить кислотоупорные плитки, соответствующие требованию стандарта по физико-механическим показателям при температуре обжига 1300 °C.

3. Введение в керамическую массу отработанного катализатора ИМ-2201 в количестве 40 % (как и шамота) снижает ее число пластичности от 13 до 10, так как отработанный катализатор сам имеет число пластичности 8–10, что значительно улучшает формовочную способность шихты. Использование оптимального количества отработанного катализатора в

производстве кислотоупорных материалов позволяет получить изделия с высокими физико-механическими и химическими показателями уже при температуре обжига 1250 °С.

4. При использовании нанотехногенного сырья повышаются поверхность раздела фаз и свободная энергия поверхности частиц на границах раздела фаз. Поверхностная энергия является источником процесса спекания, поэтому при высокой поверхностной энергии элементы наноструктуры исключительно химически активны и интенсивно взаимодействуют с другими фазами системы. Кроме того, дефектность наноразмерных частиц минимальна, что заметно отличает их от соответствующих макроматериалов.

5. Для производства кислотоупоров и огнеупоров наиболее востребованной является система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$. Основные соединения системы (силлиманит и муллит) формируют микроструктуру,

фазовый состав и физико-механические показатели. ИК-спектрографический анализ подтверждает присутствие в образцах всех кислотоупорных материалов составов 1–3 муллита.

6. Введение в состав керамических масс глиноземсодержащего нанотехногенного сырья уменьшает содержание SiO_2 , а значит, и содержание муллита уменьшается, так как некоторая часть Al_2O_3 выделяется в виде корунда. Кроме того, даже небольшое содержание в керамических массах CaO и R_2O (0,7–1,5 %) способствует образованию корунда и увеличению количества стеклофазы.

7. Кристаллизация корунда в образцах состава 3 при 1300 °С подтверждается полосами поглощения на ИК-спектре.

8. Введение в состав керамической массы отработанного катализатора ИМ-2201 способствует появлению на дифрактограмме Cr_2O_3 , который обеспечивает массам огнеупорность.

Библиографический список

1. **Абдрахимов, В. З.** Фазовый состав клинкерного кирпича на основе отходов цветной металлургии Восточного Казахстана / В. З. Абдрахимов // Химическая технология. — 2019. — № 9. — С. 406–413.
2. **Абдрахимов, В. З.** Исследование фазового состава при различных температурах обжига керамического образца на основе ферропыли и межсланцевой глины / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Химическая технология. — 2021. — Т. 22, № 1. — С. 8–15.
3. **Абдрахимов, В. З.** Влияние попутного продукта редкоземельных металлов на фазовый состав керамогранита / В. З. Абдрахимов // Химическая технология. — 2020. — Т. 21, № 11. — С. 516–522.
4. **Абдрахимова, Е. С.** Физико-химические процессы при обжиге кислотоупоров / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов. — СПб.: Недра, 2003. — 273 с.
5. **Тюлькин, Д. С.** Характеристики отечественного сырья для производства термостойких высокотемпературных корундомуллитовых огнеупоров / Д. С. Тюлькин, П. М. Плетнев // Сб. науч. тр. междунар. конф. «СТРОЙСИБ 2016»: ресурсы и ресурсосберегающие технологии в материаловедении, Новосибирск, 2016. — С. 204–209.
6. **Абдрахимов, В. З.** Экологические и практические аспекты использования отходов цветной металлургии в производстве кислотоупоров и плиток для полов / В. З. Абдрахимов, А. К. Кайракбаев, Е. С. Абдрахимова. — Актобе: РИО Учреждение Актюбин. ун-та имени акад. С. Баишева, 2018. — 200 с.
7. **Беглов, Д. А.** Изучение влияния состава шихты на свойства плотных шамотных огнеупоров / Д. А. Беглов, Я. Н. Пытак, И. А. Остапенко, О. М. Андрусенко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2011. — № 6. — С. 34–38.
8. **Рыщенко, А. С.** Муллитокорундовые огнеупоры на основе синтезированного высокоглиноземистого шамота / А. С. Рыщенко, Т. Д. Рыщенко, Я. Н. Пытак // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2011. — № 6. — С. 64–68.
9. **Абдрахимова, Е. С.** Кислотоупорные изделия с использованием отходов цветной металлургии и нетрадиционного сырья Восточного Казахстана / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов. — Новосибирск: НГАСУ, 2000. — 100 с.
10. **Астапова, Е. С.** Влияние изотермического отжига на механические свойства и микроструктуру высокоглиноземистой керамики / Е. С. Астапова, Е. А. Ванина, И. А. Голубева // Физика и химия обработки материалов. — 2007. — № 3. — С. 28–32.
11. **Абдрахимова, Е. С.** Исследование влияния нанотехногенного сырья и шамота на структурно-реологические свойства керамических масс и физико-механические свойства кислотоупоров / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Химическая технология. — 2018. — Т. 19, № 12. — С. 548–557.
12. **Abdrakhimova, E. S.** Formation of glaze coatings of clinker bricks based on raw kaolin and aluminium-containing nanotechnogenic raw materials / E. S. Abdrakhimova, V. Z. Abdrakhimov // Inorganic materials: applied research. — 2018. — Vol. 9, № 4. — P. 588–594.
13. **Абдрахимов, В. З.** Исследование фазового состава керамических материалов на основе алюмосодержащих отходов цветной металлургии, химической и нефтехимической промышленности / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2015. — № 1. — С. 3–9.
14. **Abdrakhimov, V. Z.** Use of aluminum-containing waste in production of ceramic materials for various purposes / V. Z. Abdrakhimov // Refract. Ind. Ceram. — 2013. — Vol. 54, № 1. — P. 7–16.
15. **Абдрахимов, В. З.** Применение алюмосодержащих отходов в производстве керамических материалов различного назначения / В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2013. — № 1. — С. 13–23.
16. **Толкачева, А. С.** Технология керамики для материалов электронной промышленности: уч. пособие. В двух частях / А. С. Толкачева, И. А. Павлова. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. — 124 с.

16. **Хлыстов, А. И.** Повышение эффективности жаростойких композитов за счет применения химических связующих / А. И. Хлыстов, С. В. Соколова, А. В. Власов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. — 2012. — № 9. — С. 38–42.
17. **Гаприндашвили, Г. П.** Кислотоупорные керамические материалы с применением промышленных отходов / Г. П. Гаприндашвили, М. К. Кекеладзе // Стекло и керамика. — 1988. — № 1. — С. 21–23.
18. **Кащеев, И. Д.** Свойства и применение огнеупоров. / И. Д. Кащеев. — М.: Теплотехник, 2004. — 352 с.
19. **Юльметова, Р. Ф.** Химическая термодинамика: уч.-метод. пособие / Р. Ф. Юльметова. — СПб.: 2015. — 40 с.
20. **Артемов, А. В.** Физическая химия: учебник / А. В. Артемов. — М.: ИЦ «Академия», 2013. — 288 с.
21. **Афанасьев, Б. Н.** Физическая химия: уч. пособие / Б. Н. Афанасьев, Ю. П. Акулова. — СПб.: Лань, 2012. — 454 с.
22. **Будников, П. П.** Химическая технология керамики и огнеупоров / П. П. Будников, В. Л. Балкевич, А. С. Бережной [и др.]. — М.: Изд-во лит-ры по стр-ву, 1972. — 552 с.
23. **Зарубин, Д. П.** Физическая химия: уч. пособие / Д. П. Зарубин. — М.: Инфра, 2018. — 320 с.
24. **Попова, А. А.** Физическая химия: уч. пособие / А. А. Попова, Т. Б. Попова. — СПб.: Лань, 2015. — 496 с.
25. **Эткинс, П.** Физическая химия. Ч. 1. Равновесная термодинамика / П. Эткинс. — М.: Мир, 2007. — 494 с.
26. **Логвинков, С. М.** Муллит и соединение группы силлиманита в технологии керамики и огнеупоров / С. М. Логвинков, Н. А. Остапенко, Г. Н. Шабанова [и др.] // Вестник НТУ «ХПИ». — 2017. — № 49. — С. 39–48.
27. **Абдрахимова, Е. С.** Синтез муллита из техногенного сырья / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Журнал неорганической химии РАН. — 2007. — Т. 52, № 3. — С. 395–400.
28. **Abdrakhimova, E. S.** Study of mullite crystallization during acid-resistant material firing / E. S. Abdrakhimova, V. Z. Abdrakhimov // Refract. Ind. Ceram. — 2012. — Vol. 53, № 2. — P. 130–135.
- Абдрахимова, Е. С.** Исследование кристаллизации муллита при обжиге кислотоупоров / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2012. — № 4. — С. 39–45.
29. **Кулибаев, А. А.** Физико-химические процессы, протекающие при обжиге золошлакокерамических материалов / А. А. Кулибаев, А. В. Дян, В. В. Шевандо [и др.] // Строительные материалы. — 2009. — № 9. — С. 54–56.
30. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров: уч. пособие / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М.: Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
31. **Pletnev, P. M.** Mullite-corundum materials based on mullite binder resistant to high-temperature deformation / P. M. Pletnev, V. M. Pogrebkov, V. I. Vereshchagin, D. S. Tyul'kin // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 58, № 6. — P. 618–625.
- Плетнев, П. М.** Муллитокорундовые материалы на основе муллитовой связки, стойкие к высокотемпературным деформациям / П. М. Плетнев, В. М. Погребков, В. И. Вережцагин, Д. С. Тюлькин // Новые огнеупоры. — 2017. — № 11. — С. 36–43.
32. **Абдрахимова, Е. С.** Основы технической керамики / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов. — Усть-Каменогорск: Восточно-Казахстанский гос. техн. ун-т, 2001. — 161 с.
33. **Абдрахимов, В. З.** Использование в производстве жаростойких бетонов алюмосодержащего нанотехногенного сырья и отходов углеобогащения / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Строительство и реконструкция. — 2021. — № 1. — С. 96–105. DOI: 10.33979/2073-7416-2021-93-1-96-105. ■

Получено 21.04.21

© Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



EGF 2021 — 6-й ЕВРОПЕЙСКИЙ ФОРУМ ПО ГРАФЕНУ

20–22 октября 2021 г.

Милан, Италия

www.expo-europe.ru

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. Для оформления рукописи используйте 12-й размер шрифта через 1,5 интервала. Рекомендованное максимальное число страниц рукописи (A4) — 15. Формулы, оформляемые отдельной строкой, должны набираться с использованием редактора формул (Equation). Библиографический список следует оформлять в соответствии с ГОСТ 7.1–2003. Использование в библиографическом списке DOI обязательно. Рисунки должны быть четкими, упрощенными и не загруженными надписями. На графики желательно не наносить масштабную сетку (за исключением номограмм).
- В статье должны быть указаны ученая степень, адрес и телефон каждого автора. Также следует указать контактное лицо, чей E-mail будет указан при публикации. Все материалы редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Если статья отправлена по E-mail, допускается оформление изображений в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, EPS. 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 издателю авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы могут получить отпечаток своей статьи в формате PDF, 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, опубликованной в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами.

- Журнал приветствует, если авторы, в тех случаях, когда это возможно и применимо, помещают данные, подтверждающие результаты их исследований, на общедоступных ресурсах (репозиториях). Авторам и редакторам, которые не располагают предпочитаемыми репозиториями, рекомендуется ознакомиться со списком таких ресурсов, представленным издательством «Springer Nature», а также с политикой издательства в отношении исследовательских данных.

- Список ресурсов

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories>

- Политика в отношении исследовательских данных

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq>

Общие репозитории, такие как figshare и Dryad, также могут быть использованы. Массивы данных, которым репозитории присваивают DOI (идентификаторы цифровых объектов), могут приводиться в списках цитируемых источников. Ссылки на данные должны включать минимум информации, рекомендованной DataCite: авторы, название, издатель (название репозитория), идентификатор.

- **DataCite** <https://www.datacite.org/>

«Springer Nature» предоставляет службу поддержки в отношении исследовательских данных для редакторов и авторов, с которой можно связаться по адресу researchdata@springernature.com. Эта служба дает рекомендации по соответствию политике в области исследовательских данных и поиску ресурсов для их размещения. Она независима от редакций журналов, книг и конференций и не дает советов по рукописям.

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. To make out the manuscript, use the 12th font size in 1.5 intervals. The recommended maximum number of pages of the manuscript (A4) is 15. Formulas formed by an individual line should be typed using the Equation Editor. Please use the DOI number in the bibliographic list. 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 present 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 format TIF (tone images — 300 dpi, stroke images — 600 dpi), JPEG, EPS. Images (with the exception of Excel diagrams), introduced into files of format DOC are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality.
- Providing the article to Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get either one copy of the article in format PDF. It is 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 journal encourages authors, where possible and applicable, to deposit data that support the findings of their research in a public repository. Authors and editors who do not have a preferred repository should consult «Springer Nature's» list of repositories and research data policy.

• List of Repositories

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories>

• Research Data Policy

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq>

General repositories — for all types of research data — such as figshare and Dryad may also be used.

Datasets that are assigned digital object identifiers (DOIs) by a data repository may be cited in the reference list. Data citations should include the minimum information recommended by DataCite: authors, title, publisher (repository name), identifier.

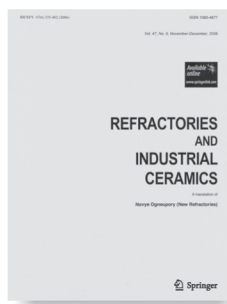
• **DataCite** <https://www.datacite.org/>

«Springer Nature» provides a research data policy support service for authors and editors, which can be contacted at researchdata@springernature.com. This service provides advice on research data policy compliance and on finding research data repositories. It is independent of journal, book and conference proceedings editorial offices and does not advise on specific manuscripts.

ВНИМАНИЕ!



Springer



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

Б. Б. Хайдаров¹ (✉), к. т. н. А. Г. Юдин¹, Д. С. Суворов¹, к. т. н. Д. В. Кузнецов¹,
Д. В. Лысов¹, к. т. н. Д. С. Муратов¹, д. т. н. И. Н. Бурмистров²

¹ ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

² ФГБОУ ВО «Российский экономический университет имени Г. В. Плеханова», Москва, Россия

УДК 553.688:66.092-977

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ФЕРРИТА СТРОНЦИЯ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ МЕТОДОМ СПРЕЙ-ПИРОЛИЗА

Представлен синтез полых наноструктурных микросфер феррита стронция методом спрей-пиролиза. Исследованы фазовый состав, морфология и дисперсность полученных микросфер, а также влияние параметров синтеза на морфологию и дисперсность полученного материала. Установлено, что в процессе синтеза методом спрей-пиролиза формируются полые наноструктурные микросферы с размерами в интервале 0,5–10,0 мкм, толщина их стенок составляет около 100 нм. Микросферы состоят из частиц размером 10–20 нм.

Ключевые слова: спрей-пиролиз, полые наноструктурные микросферы, феррит стронция.

ВВЕДЕНИЕ

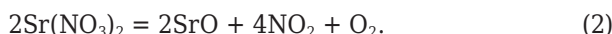
В огнеупорной промышленности в качестве высокоогнеупорных и химически стойких защитных материалов применяют магнезиальные шпинели. В данной работе рассмотрена возможность получения полых наноструктурных микросфер схожего состава, выступающих в роли модельного соединения для демонстрации принципиальной возможности синтеза.

Материалы на основе ферритов за счет своих особых физико-химических свойств находят широкое применение как в огнеупорных материалах и в областях, связанных с функциональным использованием защиты от электромагнитного излучения, сверхвысокочастотного излучения и магнитных материалах [1, 2]. В зависимости от состава свойства феррита стронция могут отличаться [3]. Наноструктурные материалы на основе феррита стронция получают разными способами: микроэмульсионным методом [4], золь-гель методом [5], методом соосаждения [6], гидротермальным методом [7], комбинированием гидротермальной методики и микроволновой обработки [8], сонохимическим методом [9]. Разные методы

синтеза позволяют получать частицы разной формы и структуры и соответственно разные физико-химические свойства.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В качестве исходных материалов использовали нонагидрат нитрата железа (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$), нитрат стронция ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) и дистиллированную воду. Готовили 10 мас. % растворы нитрата железа и нитрата стронция. Разложение нитратов стронция и железа протекало по реакциям:



МЕТОДИКА СИНТЕЗА

Синтез образцов проводили по методике, описанной в работах [10–12]. Полученный 10 мас. % раствор нитрата никеля и нитрата стронция помещали в ультразвуковой диспергатор, где под воздействием ультразвуковых колебаний образовывался аэрозоль раствора солей. Далее полученный аэрозоль потоком воздуха (скорость потока составляла 16 л/мин) затягивали в трубчатую печь, где происходило удаление растворителя и разложение солей нитратов железа и стронция. Газообразные продукты реакции улавливали барботерами, а полученный материал собирали на механическом фильтре, изготовленном из нержавеющей стали (рис. 1). Синтез образцов проводили в интервале 700–1100 °С. Далее с целью удаления остаточ-



Б. Б. Хайдаров
E-mail: bekzod1991@mail.ru

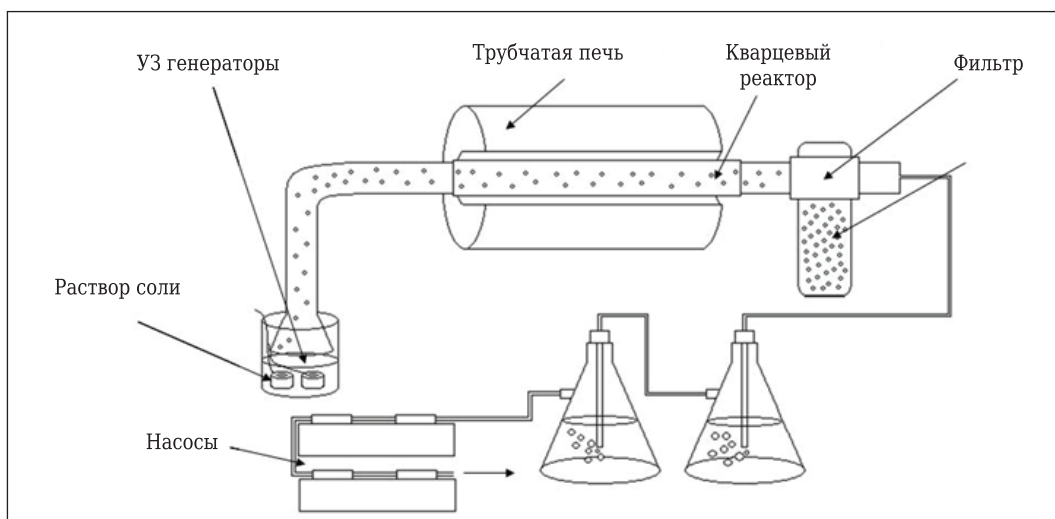


Рис. 1. Схема установки синтеза наноструктурных материалов методом спрей-пиролиза

ной соли проводили прокаливание образцов при 700 °С в течение 1 ч.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Полученные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа (Дифрей 401, Россия), сканирующей электронной микроскопии (Tescan Vega 3, Чехия), совмещенной с энергодисперсионным анализом (Oxford Instruments X-Act, Великобритания), лазерной дифракции (Malvern Zetasizer Nano ZS, Великобритания), термогравиметрии (Thermo Scientific SDTQ 600, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны дифрактограммы образцов феррита стронция после синтеза и после прокаливания при 700 °С продолжительностью 1 ч. Все образцы, полученные методом спрей-пиролиза, содержат две фазы (см. рис. 2, а): фазу феррита стронция и фазу нитрата стронция, что свидетельствует о неполном протекании реакции разложения соли нитрата стронция, что может быть связано с временем (4 с) нахождения капли аэрозоля раствора соли нитрата стронция в реакционной области. На дифрактограмме на всех образцах после прокаливания при 700 °С в течение 1 ч присутствует только одна фаза — фаза феррита стронция (см. рис. 2, б).

На рис. 3 показаны СЭМ микрофотографии и гранулометрический состав образцов феррита стронция после прокаливания при 700 °С в течение 1 ч.

Полученный порошок состоит из микросфер феррита стронция микронного размера почти идеальной сферической формы. Однако присутствует незначительное число разрушенных микросфер феррита стронция, где видно,

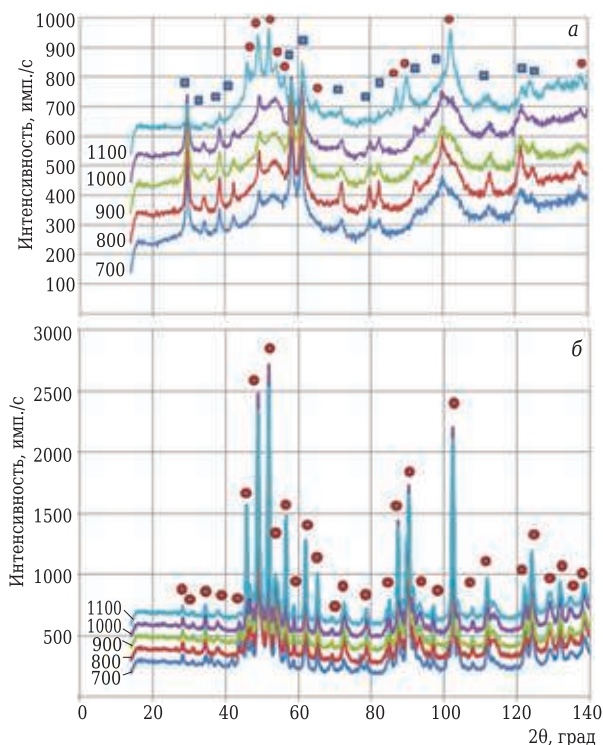


Рис. 2. Дифрактограммы образцов феррита стронция после синтеза (а) и прокаливания при 700 °С в течение 1 ч (б): ■ — $\text{Sr}(\text{NaO}_3)_2$; ● — $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

что полученные микросферы являются полими. При этом форма частиц до и после прокаливания не меняется. Размеры микросфер находятся в интервале 5–20 мкм, средний размер частицы 5 мкм. Частицы микросфер не образуют агломераты.

Термогравиметрические исследования проводили в интервале от 25 до 1000 °С в атмосфере воздуха, скорость потока газа-носителя 100 мл/мин, скорость нагрева 20 °С/мин (см. таблицу и рис. 4).

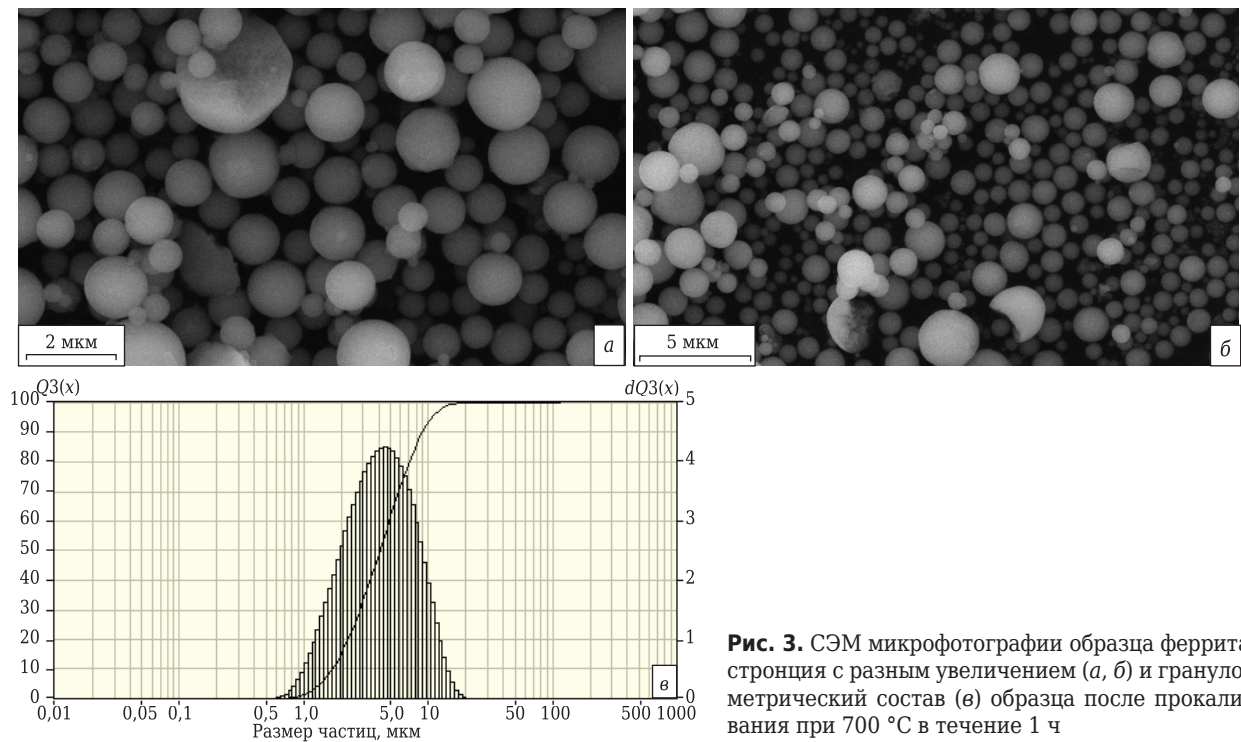


Рис. 3. СЭМ микрофотографии образца феррита стронция с разным увеличением (а, б) и гранулометрический состав (в) образца после прокаливания при 700 °С в течение 1 ч

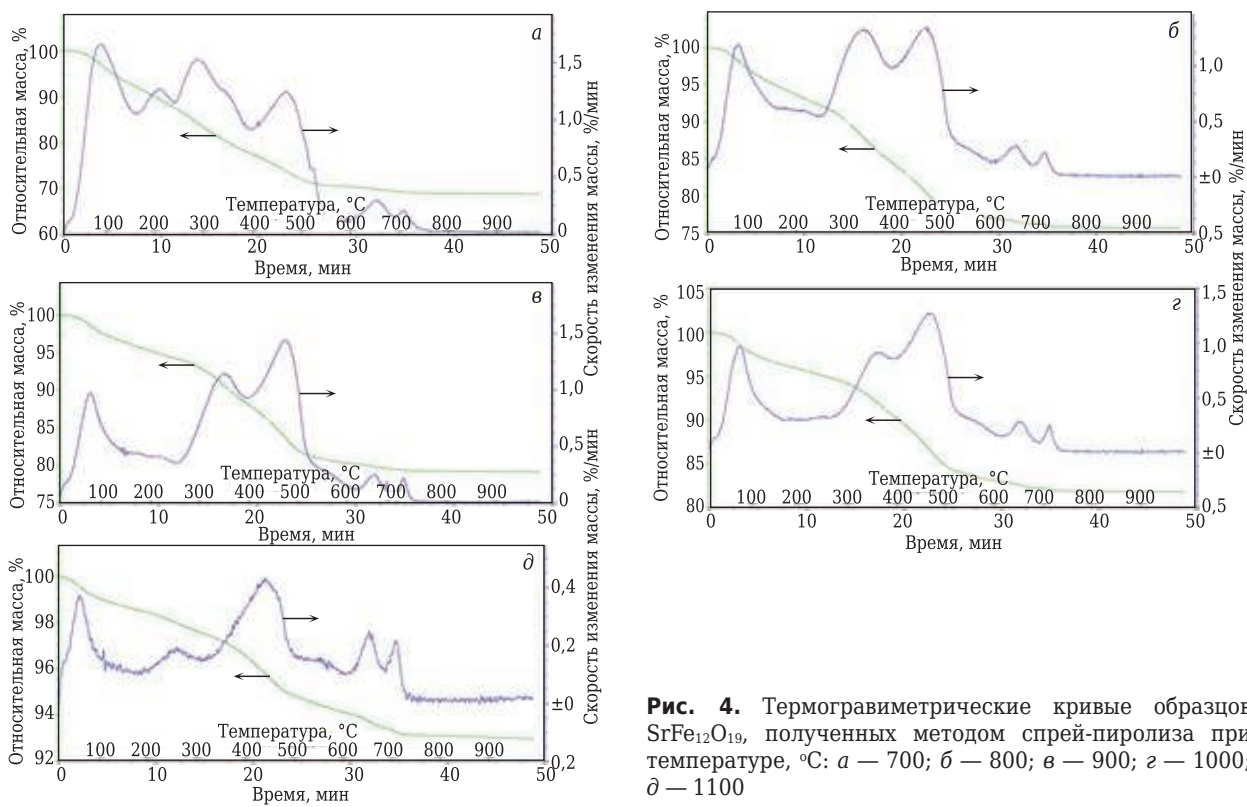


Рис. 4. Термогравиметрические кривые образцов SrFe₁₂O₁₉, полученных методом спрей-пиролиза при температуре, °С: а — 700; б — 800; в — 900; г — 1000; д — 1100

Содержание влаги и остаточной соли в образцах

Термогравиметрический параметр, мас. %	Температура синтеза SrFe ₁₂ O ₁₉ , °С				
	700	800	900	1000	1100
Содержание влаги	7,5	5,0	5,0	4,0	1,5
Содержание остаточной соли	22,5	19,0	15,0	14,0	5,5
Суммарная потеря массы	30,0	24,0	20,0	16,0	7,0

Содержание остаточной соли и влаги уменьшается с повышением температуры синтеза методом распылительного пиролиза.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 19-73-00346.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом спрей-пиролиза из 10 мас. % раствора нитрата стронция и нитрата железа получены полые микросферы феррита стронция с размерами в интервале 0,5–20,0 мкм и средним размером частиц 5 мкм. В полученных образцах присутствует остаточная соль. Термообработка при 700 °С в течение 1 ч обеспечивает разложение остаточной соли и формирование фазы гексаферрита стронция во всех образцах, полученных методом спрей-пиролиза.

Библиографический список

1. **Herrault, F.** Synthesis and binder-free assembly of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nano-platelets for wafer-scale patterning of magnetic components / *F. Herrault, S. Cui, X. N. Guan, A. F. Gross* // *Microelectronic Engineering*. — 2021. — Vol. 236. — Article № 111467. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2020.111467>.
2. **Alipour, A.** Magnetic properties improvement through exchange-coupling in hard/soft $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Co}$ nanocomposite / *A. Alipour, Sh. Torkian, A. Ghasemi* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2021. — Vol. 47, № 2. — P. 2463–2470. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.089>.
3. **Shamsutov, I. V.** $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ as an impurity in perovskite-type ferrites / *I. V. Shamsutov, O. V. Merkulov, M. V. Patrakeev* // *Mater. Lett.* — 2021. — Vol. 283. — Article № 128753. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128753>.
4. **Wang, H.** Eco-friendly synthesis of a novel magnetic $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanocomposite with excellent photocatalytic activity and recyclable performance / *H. Wang, L. Xu, M. Zhang* // *Ceram. Int.* — 2021. — Vol. 47. — № 6. — P. 8300–8307. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.191>.
5. **Das, A.** Enhanced magnetoelectric coupling in dysprosium-doped BiFeO_3 on the formation of nanocomposite with $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ / *A. Das, N. Khamaru, S.*

Bandyopadhyay [et al.] // *J. Alloys Compds.* — 2021. — Vol. 859. — Article № 157821. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157821>.

6. **Ariaee, S.** Spectroscopy of peaks at microwave range for nanostructure $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ and NiFe_2O_4 ferrite particles / *S. Ariaee, M. Mehdipour, M. Moradnia* // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2017. — Vol. 429. — P. 348–352. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.01.030>.
7. **Dong, S.** One-pot synthesis and microwave absorbing properties of ultrathin $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanosheets / *S. Dong, C. Lin, X. Meng* // *J. Alloys Compds.* — 2019. — Vol. 783. — P. 779–784. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.265>.
8. **Grindi, B.** Microwave-assisted synthesis and magnetic properties of $\text{M-SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparticles / *B. Grindi, Z. Beji, G. Viau, A. B. Ali* // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2018. — Vol. 449. — P. 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.10.002>.
9. **Palomino, R. L.** Sonochemical assisted synthesis of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparticles / *R. L. Palomino, A. M. B. Miró, F. N. Tenorio* [et al.] // *Ultrasonics Sonochemistry*. — 2016. — Vol. 29. — P. 47–0–475. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.10.023>.
10. **Yudin, A.** Synthesis of hollow nanostructured nickel oxide microspheres by ultrasonic spray atomization / *A. Yudin, N. Shatrova, B. Khaydarov* [et al.] // *Journal of Aerosol Science*. — 2016. — Vol. 98. — P. 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2016.05.003>.
11. **Shatrova, N.** Elaboration, characterization and magnetic properties of cobalt nanoparticles synthesized by ultrasonic spray pyrolysis followed by hydrogen reduction / *N. Shatrova, A. Yudin, V. Levina* [et al.] // *Materials Research Bulletin*. — 2017. — Vol. 86. — P. 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.10.010>.
12. **Shatrova, N.** Characteristics of Co_3O_4 and cobalt nanostructured microspheres: Morphology, structure, reduction process, and magnetic properties / *N. Shatrova, A. Yudin, V. Levina* [et al.] // *Materials Research Bulletin*. — 2018. — Vol. 99. — P. 189–195. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.11.017>. ■

Получено 17.05.21

© Б. Б. Хайдаров, А. Г. Юдин, Д. С. Суворов,
Д. В. Кузнецов, Д. В. Лысов, Д. С. Муратов,
И. Н. Бурмистров, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Д. т. н. **В. В. Кузин** (✉), к. т. н. **М. А. Волосова**, к. т. н. **М. Ю. Федоров**

ФГБОУ ВО «Московский государственный технологический университет
«Станкин», Москва, Россия

УДК 666.3:546.28'171].017:543.57+539.375

КОМБИНИРОВАННЫЙ АНАЛИЗ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ Al_2O_3 –TiC-КЕРАМИКИ С ПОКРЫТИЯМИ AlN И TiN

Приведен анализ влияния покрытий AlN и TiN на напряженно-деформированное состояние поверхностного слоя Al_2O_3 –TiC-керамики при воздействии комбинированной нагрузки. Установлены закономерности распределения напряжений и расположения микроструктурных концентраторов напряжений в структурных элементах, образующих поверхностный слой этой керамики.

Ключевые слова: Al_2O_3 –TiC-керамика, поверхностный слой (ПС), покрытия AlN и TiN, комбинированная нагрузка, напряженно-деформированное состояние, интенсивность напряжений, микроструктурный концентратор напряжений.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая статья является продолжением работ [1, 2], в которых выполнен анализ напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя (ПС) Al_2O_3 –TiC-керамики с покрытиями AlN и TiN при воздействии силовой и тепловой нагрузки соответственно. Между тем наиболее распространенный характер нагружения керамических деталей и инструментов при эксплуатации определяется совместным действием силовых и тепловых нагрузок, формирующих специфическое напряженное состояние их ПС. Уровень и распределение микронапряжений, а также расположение микроструктурных концентраторов напряжений определяют особенности разрушения ПС керамики, контактирующего с контртелом, и основную причину отказов деталей и инструментов [3]. В этой связи в настоящей работе поставлена цель — исследовать напряженно-деформированное состояние ПС Al_2O_3 –TiC-керамики с покрытиями AlN и TiN в условиях совместного действия силовой и тепловой нагрузки.

Численные эксперименты выполнены в автоматизированной системе термпрочностных расчетов KS-SL v.1.0 с использованием расчетной схемы (рис. 1) [4] и метода контрольных точек (КТ) [5]. Исследовали характер изменения интенсивности напряжений σ_i в ПС Al_2O_3 –TiC-

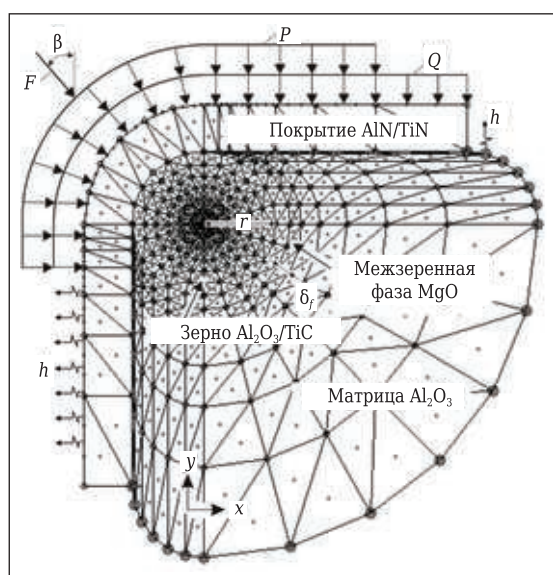


Рис. 1. Расчетная схема

керамики с покрытием четырех систем (№ 1–4, см. таблицу) под действием комбинированной нагрузки, состоящей из сосредоточенной силы $F = 0,02 \text{ Н}$, $\beta = 45^\circ$, распределенной силы $P = 5 \cdot 10^8 \text{ Па}$ и теплового потока $Q = 9 \cdot 10^8 \text{ Вт/м}^2$; коэффициент теплоотдачи в окружающую среду $h = 1 \cdot 10^5 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{град)}$.

✉
В. В. Кузин
E-mail: dr.kuzinvalery@yandex.ru

Система	Зерно	Межзеренная фаза	Матрица	Слой
№ 1	Al_2O_3	MgO	Al_2O_3	AlN
№ 2	TiC	MgO	Al_2O_3	AlN
№ 3	Al_2O_3	MgO	Al_2O_3	TiN
№ 4	TiC	MgO	Al_2O_3	TiN

ПС Al_2O_3 -TiC-керамики с покрытием сформирован поверхностями структурных элементов: поверхностью зерна, примыкающей к межзеренной фазе (поверхность C1 — КТ1–КТ18); поверхностью межзеренной фазы, примыкающей к зерну (C2 — КТ19–КТ34); поверхностью межзеренной фазы, примыкающей к матрице (C3 — КТ35–КТ50); поверхностью матрицы, примыкающей к межзеренной фазе (C4 — КТ51–КТ66); поверхностями зерна, межзеренной фазы и матрицы, примыкающими к слою покрытия (C5 — КТ67–КТ82); поверхностью слоя покрытия, примыкающей к зерну, межзеренной фазе и матрице (C6 — КТ83–КТ98).

По результатам расчетов с использованием программного комплекса Statistica определяли статистические характеристики для σ_i в КТ каждой поверхности: наименьшие $\sigma_{\min}$, наибольшие $\sigma_{\max}$, средние $\sigma_{\text{ср}}$; $\Delta\sigma_i$ — диапазон изменения σ_i ; медиану M_e для σ_i ; стандартное отклонение s для σ_i .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Схема деформации ПС Al_2O_3 -TiC-керамики под действием комбинированной нагрузки показана на рис. 2, а. Видно, что деформация имеет сложный характер. Точка приложения сосредоточенной силы 0 не перемещается относительно исходного контура, сохраняя первоначальное положение под действием сосредоточенной силы. Точки, равноудаленные от нее, упруго перемещаются с характерными признаками выдавливания. Наибольшие значения вертикальных v и горизонтальных u перемещений имеет точка 1, упруго перемещающаяся по стрелке из исходного положения в точку 1'. Результаты расчетов u и v для одинаковых КТ в

ПС керамики разных систем существенно различаются.

Установлено, что поля σ_i , сформировавшиеся в ПС керамики с покрытием четырех систем под действием комбинированной нагрузки, характеризуются наибольшими значениями в локальных объемах слоя покрытия и зерна, находящихся на траектории действия сосредоточенной силы и в локальных объемах границы керамика–покрытие. В качестве примера на рис. 2, б показано поле σ_i в ПС керамики с покрытием системы № 2.

Характер изменения σ_i в разных поверхностях ПС Al_2O_3 -TiC-керамики с покрытием под действием комбинированной нагрузки показан на рис. 3. Видно, что формы кривых для поверхностей C1–C4 существенно не различаются и характеризуются одинаковым расположением КТ с минимальными и максимальными значениями σ_i (см. рис. 3, а–г). Для поверхностей C5 и C6 изменения σ_i описываются однотипными ломаными кривыми с наибольшими значениями σ_i в центральной части (см. рис. 3, д и е).

Кривые изменения σ_i в КТ поверхности C1 ПС керамики систем № 1–4 показаны на рис. 3, а. Видно, что кривые для всех систем имеют однотипную сглаженную форму с наибольшими значениями σ_i в КТ2 и наименьшими в КТ11 и КТ12. Установлено, что в поверхности C1 ПС керамики системы № 1 σ_i изменяется от 367 ($\sigma_{\min}$) до 894 МПа ($\sigma_{\max}$) при $\Delta\sigma_i = 527$ МПа и $M_e = 543,5$ МПа, системы № 2 — от 420 до 907 МПа при $\Delta\sigma_i = 487$ МПа и $M_e = 562$ МПа, системы № 3 — от 329 до 761 МПа при $\Delta\sigma_i = 432$ МПа и $M_e = 480,5$ МПа, системы № 4 — от 357 до 799 МПа при $\Delta\sigma_i = 442$ МПа и $M_e = 499,5$ МПа. Наибольшими значениями $\Delta\sigma_i$ и M_e характеризуются системы № 1 и 2 соответственно, наи-

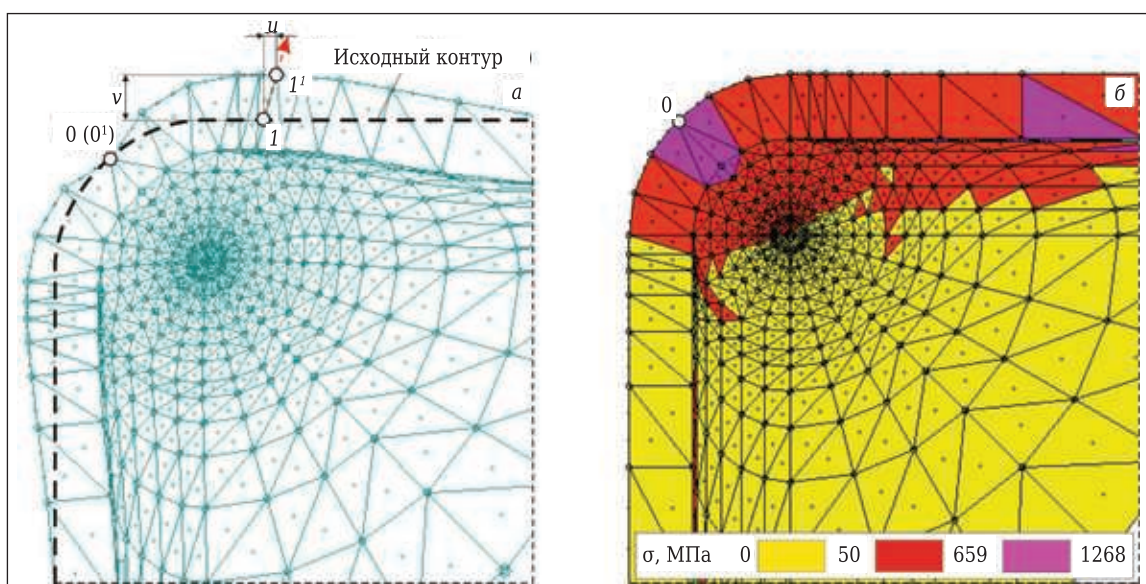


Рис. 2. Схема деформации в ПС Al_2O_3 -TiC-керамики с покрытием системы № 2 (а) и поле σ_i под действием комбинированной нагрузки (б)

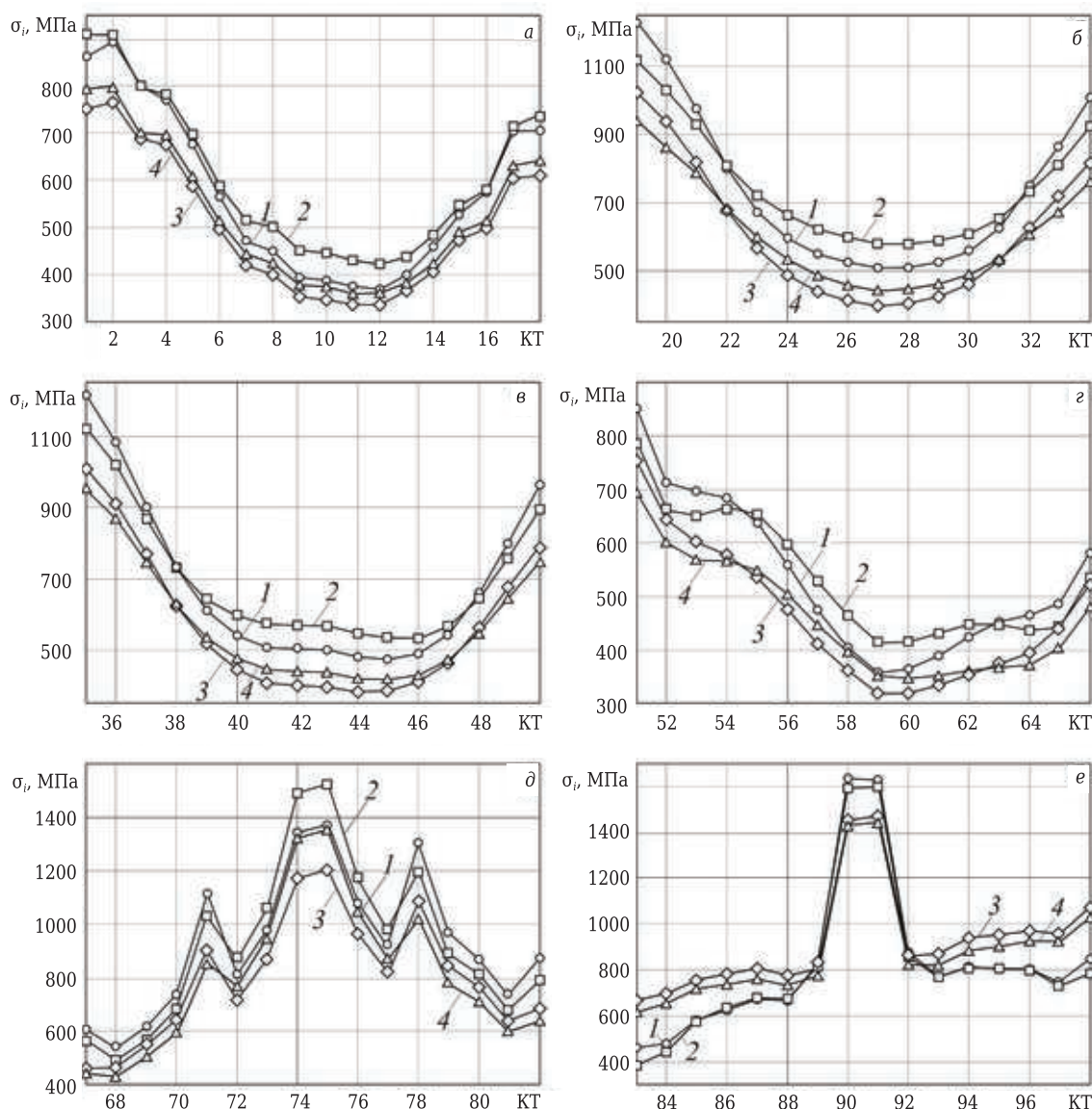


Рис. 3. Характер изменения σ_i в поверхностях C1 (а), C2 (б), C3 (в), C4 (г), C5 (д) и C6 (е) Al_2O_3 -TiC-керамики с покрытием систем № 1–4 (1–4) под действием комбинированной нагрузки

меньшими — система № 3. Связь систем № 1–4 характеризуется высоким коэффициентом корреляции (0,99), значимым на уровне 0,05.

Характер изменения σ_i в КТ поверхности C2 ПС керамики систем № 1–4 показан на рис. 3, б. Видно, что имеются четыре однотипных кривых сглаженной формы. Особенностью кривых для систем № 1–4 является наибольшая σ_i в КТ19 и наименьшая σ_i в КТ27. В поверхности C2 ПС керамики системы № 1 σ_i изменяется от 508 до 1231 МПа при $\Delta\sigma_i = 723$ МПа и $M_e = 652,5$ МПа, системы № 2 — от 582 до 119 МПа при $\Delta\sigma_i = 537$ МПа и $M_e = 696$ МПа, системы № 3 — от 398 до 1022 МПа при $\Delta\sigma_i = 624$ МПа и $M_e = 548,5$ МПа, системы № 4 — от 444 до 942 МПа при $\Delta\sigma_i = 498$ МПа и $M_e = 569$ МПа. Наибольшими значениями $\Delta\sigma_i$ и M_e характеризуются системы № 1 и 2, наименьшими — системы № 4 и 3 соответствен-

но. Связь систем № 1–4 по σ_i характеризуется коэффициентом корреляции 0,99.

Характер изменения σ_i в КТ поверхности C3 ПС керамики систем № 1–4 показан на рис. 3, в. На графике имеются четыре однотипных кривых для систем № 1–4. Особенностью этих кривых является наибольшая σ_i в КТ35 и наименьшая σ_i в диапазоне КТ44–КТ46. Установлено, что связь систем № 1–4 по σ_i характеризуется коэффициентом корреляции 0,99. В поверхности C3 ПС керамики системы № 1 σ_i изменяется в диапазоне от 477 до 1216 МПа при $\Delta\sigma_i = 739$ МПа и $M_e = 579$ МПа, системы № 2 — от 531 до 1122 МПа при $\Delta\sigma_i = 591$ МПа и $M_e = 617,5$ МПа, системы № 3 — от 383 до 1008 МПа при $\Delta\sigma_i = 625$ МПа и $M_e = 491,5$ МПа, системы № 4 — от 417 до 951 МПа при $\Delta\sigma_i = 534$ МПа и $M_e = 506$ МПа. Наибольшими значениями $\Delta\sigma_i$ и M_e характеризуют-

ся системы № 1 и 2, наименьшими — системы № 4 и 3 соответственно.

Характер изменения σ_i в КТ поверхности С4 ПС керамики систем № 1–4 показан на рис. 3, г. Графики для этих систем характерны наибольшими значениями σ_i в КТ51 и наименьшими в КТ59 и КТ60. В поверхности С4 ПС керамики системы № 1 σ_i изменяется от 361 до 853 МПа при $\Delta\sigma_i = 492$ МПа и $M_e = 483,5$ МПа, системы № 2 — от 415 до 788 МПа при $\Delta\sigma_i = 373$ МПа и $M_e = 496$ МПа, системы № 3 — от 321 до 753 МПа при $\Delta\sigma_i = 432$ МПа и $M_e = 427$ МПа, системы № 4 — от 348 до 695 МПа при $\Delta\sigma_i = 347$ МПа и $M_e = 425,5$ МПа. Наибольшими значениями $\Delta\sigma_i$ и M_e характеризуются системы № 1 и 2, наименьшими — система № 4. Наибольшим коэффициентом корреляции (0,99) для σ_i обладает связь систем № 2, 4, наименьшим (0,95) — связь систем № 2, 3.

Характер изменения σ_i в КТ поверхности С5 ПС керамики систем № 1–4 показан на рис. 3, д. Видно, что на графиках присутствуют четыре ломаные кривые, близкие по форме к кривым с пиковыми значениями σ_i в КТ74 и КТ75. Это свидетельствует о формировании мощных структурных концентраторов напряжений в этой поверхности. Связь систем № 1, 4 по σ_i характеризуется коэффициентом корреляции 0,95, систем № 2, 3 — коэффициентом корреляции 0,98. В поверхности С5 ПС керамики системы № 1 σ_i изменяется от 538 до 1370 МПа при $\Delta\sigma_i = 832$ МПа

и $M_e = 898,5$ МПа, в системе № 2 — от 497 до 1526 МПа при $\Delta\sigma_i = 1029$ МПа и $M_e = 876$ МПа, в системе № 3 — от 460 до 1203 МПа при $\Delta\sigma_i = 743$ МПа и $M_e = 790,5$ МПа, в системе № 4 — от 432 до 1354 МПа при $\Delta\sigma_i = 922$ МПа и $M_e = 775$ МПа. Наибольшими значениями $\Delta\sigma_i$ и M_e характеризуются системы № 2 и 1, наименьшими — системы № 3 и 4 соответственно.

Характер изменения σ_i в КТ поверхности С6 ПС керамики систем № 1–4 показан на рис. 3, е. Видно, что кривые имеют одинаковую форму, наименьшие значения σ_i располагаются на левом периферийном участке в КТ83 и КТ98, наибольшие — в центральной части кривых (КТ90, КТ91). В поверхности С6 керамики системы № 1 σ_i изменяется в диапазоне от 460 до 1631 МПа при $\Delta\sigma_i = 1171$ МПа и $M_e = 787$ МПа, системы № 2 — от 383 до 1599 МПа при $\Delta\sigma_i = 1216$ МПа и $M_e = 777,5$ МПа, системы № 3 — от 665 до 1467 МПа при $\Delta\sigma_i = 802$ МПа и $M_e = 862,5$ МПа, системы № 4 — от 615 до 1442 МПа при $\Delta\sigma_i = 827$ МПа и $M_e = 822$ МПа. Наибольшими значениями $\Delta\sigma_i$ и M_e характеризуются системы № 2 и 3, наименьшими — системы № 3 и 2 соответственно. Наибольшим коэффициентом корреляции (0,99) для σ_i обладает связь систем № 1, 2, наименьшим (0,96) — связь систем № 1, 3.

Гистограммы распределения σ_i в КТ поверхностей С1–С6 Al_2O_3 –TiC-керамики с покрытием систем № 1–4 под действием теплового потока показаны на рис. 4. Видно, что значения σ_i

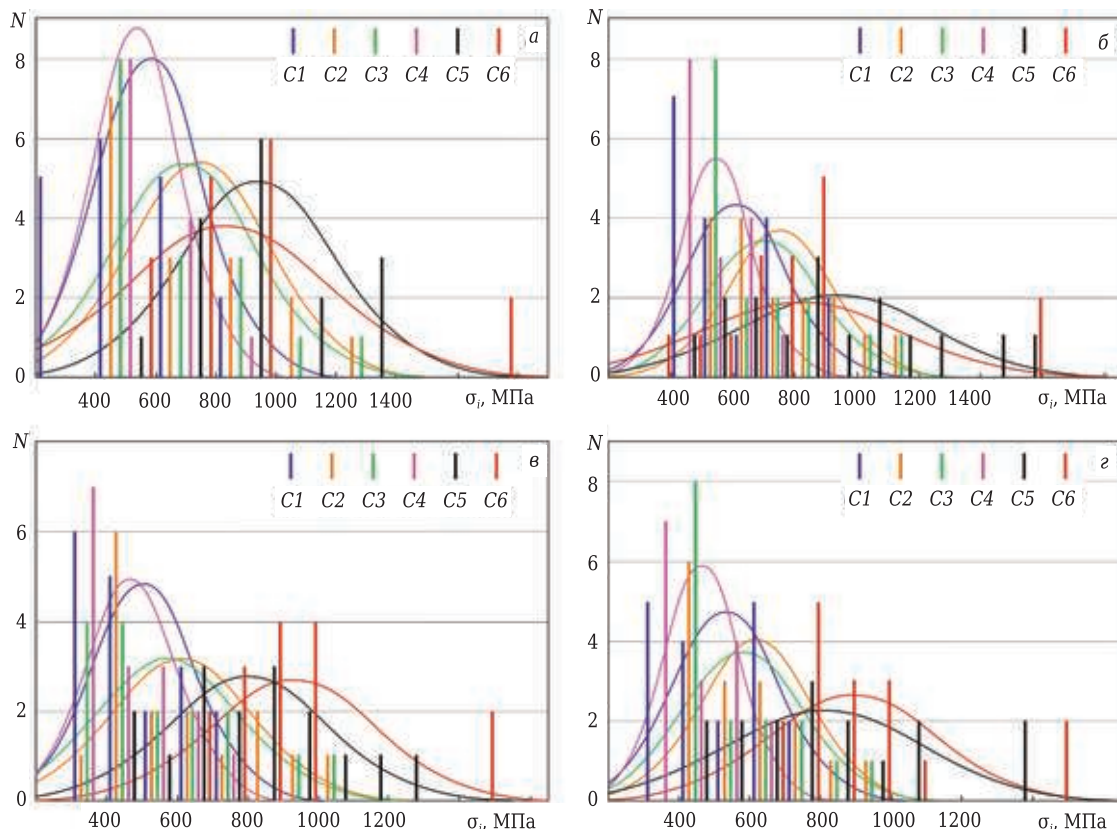


Рис. 4. Гистограммы распределения σ_i в КТ поверхностей С1–С6 Al_2O_3 –TiC-керамики с покрытием систем № 1–4 (а–г) под действием комбинированной нагрузки

во всех поверхностях можно считать нормально распределенными, однако значения статистических характеристик для разных систем существенно различаются.

Распределение σ_i в КТ поверхностей C1–C6 ПС керамики системы № 1 показано на рис. 4, а. Установлено, что в поверхности C1 $\sigma_{ср} = 575,2$ МПа при $s = 179,2$, в поверхности C2 $\sigma_{ср} = 738,8$ МПа при $s = 235,8$, в поверхности C3 $\sigma_{ср} = 689,8$ МПа при $s = 237,6$, в поверхности C4 $\sigma_{ср} = 537,8$ МПа при $s = 145,5$, в поверхности C5 $\sigma_{ср} = 929,2$ МПа при $s = 260,4$, в поверхности C6 $\sigma_{ср} = 828,8$ МПа при $s = 336,6$. Наибольшими значениями $\sigma_{ср}$ и s в системе № 1 характеризуются поверхности C5 и C6 соответственно, наименьшими — поверхность C4. Наибольшие значения $\sigma_{ср}$ и s выше, чем наименьшие, соответственно в 1,7 и 2,3 раза.

Распределение σ_i в КТ поверхностей C1–C6 ПС керамики системы № 2 показано на рис. 4, б. Установлено, что в поверхности C1 $\sigma_{ср} = 605,8$ МПа при $s = 166,5$, в поверхности C2 $\sigma_{ср} = 750,6$ МПа при $s = 171,7$, в поверхности C3 $\sigma_{ср} = 697,3$ МПа при $s = 185,7$, в поверхности C4 $\sigma_{ср} = 537,2$ МПа при $s = 117,2$, в поверхности C5 $\sigma_{ср} = 926,3$ МПа при $s = 310,3$, в поверхности C6 $\sigma_{ср} = 811,6$ МПа при $s = 334,2$. Наибольшими значениями $\sigma_{ср}$ и s в системе № 2 характеризуются поверхности C5 и C6 соответственно, наименьшими — поверхность C4. Наибольшие значения $\sigma_{ср}$ и s выше, чем наименьшие, соответственно в 1,7 и 2,9 раза.

Распределение σ_i в КТ поверхностей C1–C6 ПС керамики системы № 3 показано на рис. 4, в. Установлено, что в поверхности C1 $\sigma_{ср} = 500,9$ МПа при $s = 148,4$, в поверхности C2 $\sigma_{ср} = 609,4$ МПа при $s = 201,9$, в поверхности C3 $\sigma_{ср} = 570,8$ МПа при $s = 202,6$, в поверхности C4 $\sigma_{ср} = 465,1$ МПа при $s = 129,6$, в поверхности C5 $\sigma_{ср} = 798,8$ МПа при $s = 229,9$, в поверхности C6 $\sigma_{ср} = 924,7$ МПа при $s = 234,8$. Наибольшими значениями $\sigma_{ср}$ и s в системе № 3 характеризуется поверхность C6, наименьшими — поверхность C4. Наибольшие значения $\sigma_{ср}$ и s выше, чем наименьшие, соответственно в 2 и 1,8 раза.

Распределение σ_i в КТ поверхностей C1–C6 ПС керамики системы № 4 показано на рис. 4, г. Установлено, что в поверхности C1 $\sigma_{ср} = 527,9$ МПа при $s = 151,5$, в поверхности C2 $\sigma_{ср} = 612,7$ МПа при $s = 158,5$, в поверхности C3 $\sigma_{ср} = 576$ МПа при $s = 171,7$, в поверхности C4 $\sigma_{ср} = 460,7$ МПа при $s = 108,6$, в поверхности C5 $\sigma_{ср} = 807,3$ МПа при $s = 281$, в поверхности C6 $\sigma_{ср} = 885,7$ МПа

Библиографический список

1. Кузин, В. В. Силовой анализ напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя Al_2O_3 -TiC-керамики с покрытиями AlN и TiN / В. В. Кузин, М. А. Волосова, М. Ю. Федоров // Новые огнеупоры. — 2021. — № 6. — С. 64–69.
2. Кузин, В. В. Тепловой анализ напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя

при $s = 240,2$. Наибольшими значениями $\sigma_{ср}$ и s в системе № 4 характеризуются поверхности C6 и C5 соответственно, наименьшими — поверхность C4. Наибольшие значения $\sigma_{ср}$ и s выше, чем наименьшие, соответственно в 1,9 и 2,6 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен комбинированный анализ напряженно-деформированного состояния ПС Al_2O_3 -TiC-керамики с покрытиями AlN и TiN. Установлено, что при одновременном действии сосредоточенной силы, распределенной силовой нагрузки и теплового потока нулевая точка ПС не изменяет первоначального положения, а точки, равноудаленные от нее, упруго перемещаются с характерными признаками выдавливания. Наибольшие напряжения зафиксированы в локальных объемах покрытия и зерна, находящихся на траектории действия сосредоточенной силы и в локальных объемах границы керамика – покрытие.

Выявлено существенное влияние покрытий AlN и TiN на характер изменения σ_i в поверхностях C1–C6, формирующих ПС Al_2O_3 -TiC-керамики. Наиболее благоприятное напряженно-деформированное состояние под действием комбинированной нагрузки формируется в ПС керамики с покрытием TiN (системы № 3 и 4) Для этих систем фиксировали наименьшие значения показателей $\sigma_{макс}$, $\Delta\sigma_i$, M_e , $\sigma_{ср}$ и s в поверхностях C1–C5. В поверхности C6 для систем № 3 и 4 фиксировали наименьшие значения $\sigma_{макс}$, $\Delta\sigma_i$ и s .

Наименее благоприятное напряженно-деформированное состояние создается в ПС керамики системы № 1, что подтверждается наибольшими значениями $\sigma_{макс}$, $\Delta\sigma_i$, M_e , $\sigma_{ср}$ и s в поверхностях C2, C3 и C4. В поверхностях C1 и C5 наибольшие значения аналогичных показателей отмечены у керамики системы № 2. Установлено, что у этих систем в поверхности C6 зафиксированы наименьшие значения M_e и $\sigma_{ср}$. Выявлено также образование микроструктурных концентраторов напряжений на границе покрытий AlN и TiN с исходной керамикой.

Настоящая работа финансируется в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 0707-2020-0025.

Al_2O_3 -TiC-керамики с покрытиями AlN и TiN / В. В. Кузин, М. А. Волосова, М. Ю. Федоров // Новые огнеупоры. — 2021. — № 7. — С. 57–62.

3. Kuzin, Valery V. A new generation of ceramic tools / Valery V. Kuzin, Sergey N. Grigor'ev, David R. Burton [et al.] // Proc. of the 10th International Conference

on Manufacturing Research ICMR-2012. — 2012. — P. 523–528.

4. **Kuzin, V. V.** Basic framework for computer-aided engineering of polished ceramic surface layers / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. A. Volosova // *Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 61, № 3. — P. 349–354.

Кузин, В. В. Основы компьютерной инженерии поверхностного слоя шлифованной керамики / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // *Новые огнеупоры.* — 2020. — № 6. — С. 64–69.

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

Получено 24.07.21

© В. В. Кузин, М. А. Волосова,
М. Ю. Федоров, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

METALFORUM 2021 — Международная выставка по металлургии, литью и металлообработке



ITM
INDUSTRY EUROPE
31.08-3.09.2021
INDUSTRY
AT DIGITAL AGE
Польша, г. Познань

Профили выставки Metalforum:

- добыча и переработка руд черных и цветных металлов;
- сырье металлургического производства — руды и концентраты, лом, отходы и шлаки;
- машины и оборудование для металлургии — плавильные, отжиговые печи, литейные ковши и др.;
- прессы и экструдеры, молоты и печи для термообработки;
- оборудование для производства труб и проволоки, листа и фольги;
- материалы и добавки — огнеупоры, смеси, стержни, опоки;
- машины и оборудование для очистки и снятия напряжений в отливках;
- машины и оборудование для порошковой металлургии, конвейеры, питатели и др.;
- металлы (чугун, сталь, цветные металлы), сплавы черных и цветных металлов и изделия из них;
- чугунные и стальные трубы;
- проволока, пружины, кабели, цепи;
- продукция порошковой металлургии;
- металлоконструкции для промышленности и строительства;
- ножи, ножницы, пилы, отвертки, сверла и другой ручной и производственный инструмент;
- утилизация лома и отходов металлургического производства;
- научно-исследовательские разработки, услуги, программное обеспечение и др.

www.itm-europe.pl/en



2-й научно-технический семинар «ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ»

В Москве, в Российском технологическом университете (МИРЭА) 26 июня 2021 г. состоялся 2-й научно-технический семинар «Перспективные керамические материалы и технологии изделий из них», организованный лабораторией керамических и композиционных материалов МИРЭА. Руководитель семинара — к. т. н. В. П. Тарасовский.

На семинаре присутствовали сотрудники научно-исследовательских институтов, институтов РАН, научно-исследовательских и научно-технических центров, кафедр вузов, представители промышленных предприятий и компаний: АО «НИИГрафит», Москва; ИФТТ РАН, г. Черноголовка; НИЦ «Курчатовский институт» — ИРЕА, Москва; ООО «НТЦ «Бакор», г. Щербинка, Москва; МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва; Гжельский государственный университет; РХТУ имени Д. И. Менделеева, Москва; МАИ (НИУ), Москва; ЗАО «Электроизолятор», пос. Электроизолятор Московской обл.; ЗАО «Керамика», г. Дедовск Московской обл.; ЗАО «Фарфоровый завод», пос. Вербилки Московской

обл.; ООО «Дельта», г. Зеленоград; ООО «НПК «ТехноМ», Москва; ООО «Ламберти Рус», Москва; ООО «СокТрейд Ко.», Москва; ИП «Паршакин Владимир Иванович», с. Речицы Раменского р-на Московской обл.; Инжиниринговая компания ООО «Проектный офис», Москва; ЗАО «Неохим» (ИРЕА), Москва. Всего 30 человек. Дистанционно в работе семинара приняли участие 125 человек из разных регионов России и стран СНГ.

Информационная поддержка — журналы «Новые огнеупоры» (Web of Science), «Стекло и керамика» (Scopus), «Техника и технология силикатов» (ВАК).

Ниже представлены аннотации пяти докладов, прозвучавших на семинаре.

«Получение сцинтилляционной керамики на основе сложных оксидов со структурой граната» (П. В. Карпюк, НИЦ «Курчатовский институт» — ИРЕА)

Неорганические сцинтилляторы находят широкое применение в областях детектирования разных ионизирующих излучений. Наиболее распространенной формой неорганических сцинтилляторов на данный момент является монокристалл, однако все больший интерес представляют керамические сцинтилляторы. Это связано с возможностью варьирования состава таких материалов в более широких пределах, большей гибкостью при формировании изделий, а также с удешевлением технологии получения некоторых форм изделий, например пластин толщиной порядка единиц миллиметров.

Важный параметр сцинтилляционной керамики — ее оптическая прозрачность, поскольку от нее зависит эффективность выхода света сцинтилляций из материала и, следовательно, возможность его измерения. Для получения керамики высокой прозрачности используют два основных подхода или их комбинацию: введение спекающих добавок и горячее изостатическое прессование (HIP). В первом случае основным препятствием является негативное влияние наиболее широко применяемых спекающих добавок (например, SiO_2 и MgO) на люминесцентные и

сцинтилляционные свойства материалов, во втором — высокая себестоимость получаемой керамики из-за использования сложного и энергоемкого оборудования.

Цель проведенной работы — исследование и оптимизация каждой стадии процесса получения керамики методом свободного спекания (conventional sintering) без введения дополнительных спекающих добавок и без использования HIP для достижения высокой пропускающей способности (получения прозрачного или полупрозрачного материала). Основные объекты исследования — составы $\text{Y}_{2,97}\text{Ce}_{0,03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG:Ce) и $\text{Gd}_{1,485}\text{Y}_{1,485}\text{Ce}_{0,03}\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (GYAGG:Ce). Прекурсоры получали методом обратного совместного осаждения из смесового азотнокислого раствора заданного состава водным раствором гидрокарбоната аммония. Путем варьирования температуры термообработки были найдены оптимальные условия формирования целевой фазы граната и микроструктуры порошка. Дальнейший подбор условий помола в планетарной мельнице в водной среде с использованием корундовых помольных тел позволил разработать методику измельчения агломератов, формирующихся при термообработке осадка, до среднего размера 300–400 нм. Основными методами формирования были одноосное прессование и шликерное литье. При этом для шликерного литья использовали суспензии с

объемным наполнением более 50 %, а керамические образцы, получаемые из отлитых заготовок, демонстрировали наиболее высокую плотность и пропускающую способность. Спекание керамики проводили в разной среде (воздух, кислород, вакуум) от 1600 °С.

Основной результат проведенной работы на данный момент — получение керамических образцов плотностью более 9 % с пропускающей способностью 40–50 % (от $\lambda = 450$ нм) при толщине образца 1 мм. Полученные образцы демонстрируют сопоставимые сцинтилляционные характеристики по сравнению с монокристаллическими образцами сравнения состава GAGG:Ce при возбуждении сцинтилляции альфа-частицами (5,5 МэВ) и гамма-квантами (662 кэВ). Световой ход лучших образцов при возбуждении гамма-квантами составил до $4 \cdot 10^4$ фотонов на 1 МэВ поглощенной энергии.

«Влияние биообработки на технологию и свойства традиционной керамики» (А. Н. Чернышов, ЗАО «Фарфоровый завод»)

Биологическая обработка глинистых материалов и керамических масс (ГКМ) — один из способов улучшения их технологических свойств, удаление примесей, повышение качества полуфабриката и готовых изделий. При пассивном вылеживании ГКМ, содержащих естественную микрофлору (ценоз), и при интенсификации биообработки силикатными бактериями в водной среде (*Bacillus mucilaginosus*) происходят дезагрегация, диспергирование частиц минералов, их растворение с увеличением доли коллоидов, синтез новых биогенных минералов, удаление примесей растворимого железа. Известны пять способов биоактивации (биообработки) ГКМ, которые обеспечивают улучшение технологических свойств ГКМ, удаление примесей, повышение качества полуфабриката и готовых изделий. Значительную роль в изменении структуры и свойств ГКМ играют продукты жизнедеятельности бактерий: органические кислоты, экзополисахариды и другие метаболиты.

Традиционные (пассивные) способы биоактивации ГКМ разного состава и назначения используют на ряде предприятий по производству фарфора и керамики в России и за рубежом.

«Золь-гель синтез мезопористых систем на основе CeZrO_2 для каталитического применения» (Н. Н. Гаврилова, РХТУ имени Д. И. Менделеева)

Рассматривается золь-гель синтез твердых растворов CeZrO_2 , базирующийся на использовании золей — устойчивых дисперсий наночастиц. Исследованы особенности фазообразования и формирования пористой структуры ксерогелей в процессе их термообработки. Установлено, что образование твердых растворов происходит при

достаточно низких температурах (450–600 °С). Фазовый состав $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ при $x = 0,5 \div 0,9$ представлен твердым раствором кубической модификации, а при более низком содержании CeO_2 ($x = 0,2$) — смесью кубической и тетрагональной модификаций. Показано, что ксерогели $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ относятся к материалам с корпускулярной пористой структурой. Преобладающие размеры пор образцов принадлежат к области мезопор и составляют от 3 до 20 нм в зависимости от состава. Удельная поверхность и объем пор зависят как от содержания ZrO_2 , так и от температуры получения образцов. Показано влияние агрегативной устойчивости золей на пористую структуру твердых растворов CeZrO_2 , полученных на их основе.

Синтезированные золи CeZrO_2 использованы для получения нанесенных и мембранных катализаторов, испытанных в разных реакциях.

«Технологические аспекты получения пористых керамических локализаторов методом электрофореза» (С. А. Ситников, МАИ)

Доклад посвящен отработке технологии электрофореза для создания мембран (локализаторов) из пористой керамики на основе нитрида кремния. Мембраны применяются для разделения областей ячейки с электролитом на две зоны (анодную, включающую до 90–95 % объема ячейки, и катодную, содержащую остальную область). Мембраны, получаемые путем подбора материала, структуры и формы пор, а также параметров работы ячейки (величина протока, плотность и вид электролита, напряжение на электродах, высота столба электролита в анодной зоне, расстояние зазора от локализатора до катода и пр.), позволяют работать на спадающей ветви вольт-амперной характеристики ячейки или даже в режиме «плато».

Использование локализаторов в экспериментах с электролитами при напряжении 1–100 кВ приводит к ускорению положительных ионов электролита и внедрению их в кристаллическую структуру катода. В таких экспериментах образуются достаточно экзотические островковые пленки (титан – алюминий, титан – литий, алюминий – галлий, железо – свинец и др.). Такие пленки могут значительно отличаться от металловедческих, химических и других пленок характеристиками металлов, их составляющих.

Другой важной возможностью применения указанного процесса является то, что он позволяет бомбардировать катод протонами малых энергий (50 эВ – 10 кэВ). Эта возможность кроме изучения атомных и ядерно-физических процессов обеспечивает создание твердых растворов водорода в кристаллических структурах катодов из разных металлов, двойных, тройных и полиинтерметаллидов. Рассматриваемый процесс позволяет создавать метастабильные гидриды металлов без применения давления и высоких температур, которые необходимы, например, для получения сте-

хиометрических гидридов никеля, железа, меди и пр. Как правило, это представляет непростую задачу с учетом высокой подвижности водорода в междокристаллических структурах металлов, создания и поддержания таких условий, а также исследования образцов в таком состоянии.

Правильно организованные пористые непроницаемые мембраны изменяют свойства обыкновенной электролизной ячейки существенно, превращая ее и в инструмент исследования, и в технологический элемент производства новых наукоемких продуктов.

«Вакуум при изготовлении формуемой керамической массы» (Е. Б. Бендовский, МГУ имени М. В. Ломоносова)

Изготовление чего-либо — это непрерывная череда последовательных шагов. При этом бес-

смысленно говорить о важности или приоритете того или иного шага. Каждый настоящий шаг невозможен без предыдущего, а последующий без настоящего. Все сказанное в полной мере касается изготовления «конденсированного» тела из твердых неорганических соединений, а тем более нужной формы и с нужными свойствами, что в обиходе чаще называют «керамикой». Вместе с тем возможное изменение очередности технологических приемов заметно сказывается на качестве конечного материала.

В работе экспериментально показано, как изменение последовательности технологических приемов вакуумирования материала при изготовлении литейных составов (шликеров) влияет на свойства образцов керамики разного состава и строения.

* * *

Длительность одного доклада не более 20 мин. На вопросы и дискуссии по докладу отведено 10 мин. В обсуждении докладов и в дискуссиях приняли участие около 20 человек. В настоящее время прорабатывается вопрос о возможности участия наших коллег в работе семинара с докладами дистанционно.

В заключение участники семинара поблагодарили организаторов за предоставленную возможность встретиться специалистам из разных отраслей науки и промышленности для поиска партнеров для совместной работы. Следующий семинар планируется провести 28 октября 2021 г. Из пяти докладов три доклада уже забронированы:

1. «Комбинированный электрохимический зольгель метод для нанесения покрытий углерод-

ного волокна» (С. Н. Галышев, ИФТТ РАН, г. Черноголовка).

2. «Свойства порошково-полимерных смесей для инъекционного формования заготовок деталей из хромомolibденовой стали» (А. Н. Муронов, ИКТИ РАН, Москва).

3. «Синтез металлооксидных композитов восстановительным разложением сложных оксидов» (С. А. Малышев, МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва).

Названия тем докладов будут уточняться. Приглашаем Вас принять участие в работе семинара с докладом. ■

Получено 08.06.21

© В. П. Тарасовский, 2021 г.
(МИРЭА, ceram-oxide2021@mail.ru,
телефон 8-916-401-75-23)



ABSTRACTS

UDC 669.054.82:628.477.6(574)

Processing of waste slag of non-ferrous metallurgy for the purpose of its complex utilization as a secondary mineral raw material

Kolesnikov A. S., Serikbaev B. E., Zolkin A. L., Kenzhibaeva G. S., Isaev G. I., Botabaev N. E., Shapalov Sh. K., Kolesnikova O. G., Iztleuov G. M., Suigenbayeva A. Zh., Kutzhanova A. N., Asylbekova D. D., Ashirbaev Kh. A., Alchinbaeva O. Z., Kolesnikova V. A. // *New Refractories*. — 2021. — No 8. — P. 3–9.

This article provides an overview of the methods of processing slag from melting is given, different approaches and attempts of scientists from a number of countries aimed at processing such slags are considered. In the course of the review it was found that a huge number of the following methods and methods of processing from waelz slag, there is not a single option that has sufficient complexity of processing, and that at the moment are in the dumps toxins from waelz never found its use as a secondary raw material. The elemental chemical composition of the slag from melting, which is represented by compounds of calcium, silicon, iron, aluminum, carbon and heavy non-ferrous metals in the form of zinc and lead, is determined. Thus, it is established that for many years, the slags from waelz that have not found their application and are in the dump at the moment continue to have a polluting effect on the environment. Ill. 1. Ref. 63.

Key words: technogenic waste, slag dump from waelz, iron-containing additive, portland cement clinker.

UDC 666.7;66.041.3-65

Nonlinear heating system of modular-trigger and platform furnaces for firing bulk materials

Nizhegorodov A. I. // *New Refractories*. — 2021. — No 8. — P. 10–17.

The design of the suspended nonlinear heating system of modular-trigger and platform furnaces for firing vermiculite and other bulk materials is considered. Previously, the design of linear heating systems did not provide homogeneous heating of thermographed materials, the material in the clutch zones suffered sufficient thermal energy. In addition, overheating of the central zone increased the frequency of the impact of the heaters themselves, which affected the reliability of the furnace. The use of a nonlinear heating system has changed this distribution to the opposite. The power of the intuboxic heater exceeded the power of the central 1,2–1,36 times depending on the ratio of the diameters of thin and thick (diameter of 4 mm) of the heaters. At the same time, not only their electrical power increased, but the heat radiation streams, falling onto the surface of the supply, which led to an increase in the temperature of the material being processed. The obtained values of the temperature of the vermiculite grains in the fitted zones of the firing module exceed the temperature of the vermiculite in the central zone by 26 %, while it is sufficient for high-quality material intimidation. Due to the use of nonlinear heating system, temperatures were redistributed on heated surfaces in favor of relatively cold previously intuition zones: the heat picture has changed to the opposite, that is, the cold cloth zones have become relatively hot. Ill. 8. Ref. 14.

Key words: nonlinear heating system, modular-trigger furnace, platform furnace, vermiculite, inhomogeneous temperature distribution, relative electrical power, relative temperature.

UDC 666.974.2:666.76

Cement-free refractory concretes. Part 10. Rheological aspect of technology

Pivinskii Yu. E. // *New Refractories*. — 2021. — No 8. — P. 18–33.

The features of the rheological behavior of CFRC matrix systems are considered as highly concentrated dispersed systems. They are characterized by a dilatative, thixotropic and thixotropic-dilatant nature of the flow, depending on the composition, concentration, dispersion, and a number of other factors. The equation of the concentration dependence of the viscosity of suspensions (Pivinskii equation) is proposed. It is shown that the determining factor is the content of a kinetically free dispersion medium in them. The effect of the content of grain aggregate on the rheological properties of foundry systems is characterized. The significant effect of polydispersity of the particles of the solid phase and the temperature on the rheological properties of the HCBS with the dilatant nature of the flow is shown. The data on the effect of defloculation and stabilization of matrix systems on their rheological properties, which determine the reeterological properties of molding systems to obtain CFRC. Ill. 13. Ref. 50.

Key words: cement-free refractory concretes (CFRC), ceramic concrete, HCBS, matrix system, aggregates, polydispersity, rheological properties, dilatania, thixotropy, Pivinskii equation, the principle of speech technological conformity (STC principle).

UDC 548.735.182:[52-334.2+532.64

Effect of graphite microstructure on their physical parameters and wettability properties

Sułkowski B., Boczkal G., Pałka P., Mrówka-Nowotnik G. // *New Refractories*. — 2021. — No 8. — P. 34–39.

To produce castings of titanium, nickel, zinc, copper and many other metal alloys, graphite molds can be used. Using graphite molds has many advantages which are no lubricate or coating layers are needed, high cooling rate, easy of production of complicated shapes. However, for good quality of castings there is needed a good quality of graphite with high mechanical properties and good heat transfer coefficient. Because of no room for manipulating of chemical composite of graphite molds, the most important factor influencing the properties of the molds is their production process. Thus, in the present study mechanical properties of two different type of graphite were investigated. There was graphite produced by different technological processes. One of the processes was a typical graphite production process from the isotropic coke, the second process was an electrolytic method production. Investigations included mechanical tests as well as the structure observations by scanning electron microscope. Chemical analysis was determined by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy method additionally, phase analysis using the XRD method was performed. Mechanical properties were obtained by compression tests

and three points banding tests at room temperature. It was found that the porosity of a graphite is the key parameter for good its mechanical properties. In addition, it was found that the mechanical anisotropy of graphite is the effect of the production method where the size and distribution of pores play an important role. Ill. 7. Ref. 9.

Key words: graphite, mechanical properties, molds.

UDC 669:621.1

Analysis of methods for heating the lining of high-temperature aggregates

Prikhod'ko E. V. // New Refractories. — 2021. — No 8. — P. 40–44.

An analysis of the methods of increasing the temperature of the lining during its drying and heating is given. Three options for increasing the temperature are considered: the maximum possible heating rate at first and its further decrease, the average heating rate, and the minimum heating rate at first and further acceleration to the maximum. It is shown that in order to preserve the resulting temperature stresses, no higher than the strength limit of the material is more efficient, the heating option with the highest possible speed first and its further decline. Ill. 4. Ref. 11.

Key words: drying and heating lining, high-temperature aggregates (HTA), temperature increase rate.

UDC 666.792.22:544.022.535]:666.76-127)

Cellular vibro pneumatic compacted corundum. Part 1. Features of the use of vibropressing when obtaining highly phase refractories based on a spherical burning additive

Sokov V. N. // New Refractories. — 2021. — No 8. — P. 45–48.

The study of a spherically burning supplement and methods of vibropressing alumina-foam polystyrene mixtures with low molding moisture ensure immediate raw flooring, the mechanization of the main technological converters, the elimination of cropping and grinding products. The peculiarities of the physico-mechanical processes of vibropressing molding masses on the easier-forming polystyrene foam, based on the features of the macro and microstructure of the burning additive are considered. Ill. 1. **Key words:** polystyrene foam, vibropressing, acoustic properties, vibration treatment, stress-strain state, sulphide alcohol bard (S.A.B.).

UDC 666.974.62

The effect of dispersants on the properties of low-cement concrete for the furnace of smelting of jewelry waste

Krasnyi B. L., Ikonnikov K. I., Galganova A. L. // New Refractories. — 2021. — No 8. — P. 49–52.

Melting in ceramic crucible is one of the stages of recycling jewelry production. Conceptivity of concrete mass plays an important role in molding a large-scale refractory crucible to vibration. The impact of a number of commercially available dispersants (CASTAment FS 10, MELFLUX 1641 F, peramin al 200, FF7 SPEZIAL and PC-1701) on the rheology of the low-cement concrete mass of corundo-mullite-zirconium composition and the physico-mechanical properties of the material are considered. The best results were obtained using the PC-1701 dispersant.

Key words: affinage, precious metals, low-cement concrete, unformed refractories, vibrating, dispersants.

UDC 666.774:628.4.038

Effect of nanotechnogenic high-alumina raw materials on the physical and mechanical parameters and phase composition of acid-resistant materials

Abdrakhimova E. S., Abdrakhimov V. Z. // New Refractories. — 2021. — No 8. — P. 53–60.

The use of nanotechnogenic high-alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 70\%$) raw materials of petrochemical production — the spent IM-2201 catalyst in the production of acid-resistant materials based on unenriched kaolin clay makes it possible to obtain products with high physical, mechanical and chemical parameters in the range of firing temperatures of 1250–1300 °C. Nanotechnogenic raw materials contribute to an increase in surface energy, which is the source of the sintering process. Studies have shown that in compositions based on unenriched kaolin clay and chamotte from it, which do not contain nanotechnogenic high-alumina raw materials, mainly mullite is formed, which mainly forms the operational properties of ceramic products. X-ray diffractometric analysis showed that the introduction of nanotechnogenic high-alumina raw materials into the compositions of ceramic masses contributes to the formation of corundum. IR spectroscopic analysis confirmed the data of X-ray studies. Corundum is characterized by high chemical resistance to acidic and alkaline reagents and gives acid-resistant materials high physical and mechanical properties. Ill. 4. Ref. 33. Tab. 5.

Key words: acid-resistant materials, nanotechnogenic raw materials, spent IM-2201 catalyst, unenriched kaolin clay.

UDC 553.688:66.092-977

Preparation of hollow spherical particles of ferrite strontium $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ by spray-pyrolysis

Khaidarov B. B., Yudin A. G., Suvorov D. S., Kuznetsov D. V., Lysov D. V., Muratov D. S., Burmistrov I. N. // New Refractories. — 2021. — No 8. — P. 62–65.

The article presents the synthesis of hollow nanostructured microspheres of ferrite strontium by spray-pyrolysis. The phase composition, morphology, dispersion of the microspheres obtained and the effect of synthesis parameters to the morphology and the dispersion of the material obtained are investigated. It has been established that in the process of synthesis by spray-pyrolysis method, hollow nanostructured microspheres are formed with dimensions in the range of 0,5–10,0 μm , the thickness of the microspheres of the microspheres is about 100 nm. Microspheres consist of particles of 10–20 nm. Ill. 4. Ref. 12. Tab. 1.

Key words: spray-pyrolysis, hollow nanostructured microspheres, ferrite strontium.

UDC 666.3:546.28'171].017:543.57+539.375

Combined analysis of stress-strain state of Al_2O_3 -TiC ceramics surface layer with AlN and TiN coatings

Kuzin V. V., Volosova M. A., Fedorov M. Yu. // New Refractories. — 2021. — No 8. — P. 66–71.

The influence of AlN and TiN coatings on the stress-strain state of the surface layer of Al_2O_3 -TiC ceramics under the influence of combined load is analyzed. The regularities of stress distribution and the location of microstructural stress concentrators in the structural elements forming the surface layer of this ceramic are established. Ill. 4. Ref. 5. Tab. 1.

Key words: Al_2O_3 -TiC ceramic, surface layer, coatings AlN и TiN, combined load, stress-strain state, stress intensity, microstructural stress concentrator.