



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 ▲

9

СЕНТЯБРЬ 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. EWAI (ЕГИПЕТ)
ВЕРЕЩАГИН В. И.	СОКОЛОВ В. А.	GARTEN VICTORIA (ГЕРМАНИЯ)
ВОРОНИНА О. Б.	СОСКОВЕЦ О. Н.	JASEK SZCZERBA (ПОЛЬША)
ГОРБАНЕНКО В. М.	СТОЛИН А. М.	MARTYNYENKO 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. Гагарик, 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](mailto:ogneupor@imet.ru), [ognemet@misis.ru](mailto:ognemet@misis.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 30.09.21. Формат 60x84 1/8.  
Бумага мелованная.  
Цифровая печать. Усл. печ. л. 8,75.  
Заказ

## ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

**Исагулов А. З., Кашчев И. Д., Сидорина Е. А., Земляной К. Г.** Поведение шамотной футеровки коксогозовой вагранки при плавке чугуна с использованием лома анодов электролизного производства. Часть 1.....3

## ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

**Давыдов С. Я., Апакашев Р. А., Валиев Н. Г., Кутенёв А. А., Евсеев Н. А.** Активный контроль состояния защиты теплоизоляции трубопроводов.....9

## ТЕПЛОТЕХНИКА

**Дзюзер В. Я.** Анализ энергоэффективности варочного бассейна стекловаренной печи.....13

## НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

*Обзорная статья*

**Пивинский Ю. Е., Дякин П. В.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 11. Коллоидно-химический аспект технологии.....20

**Суворов Д. С., Юдин А. Г., Хайдаров Б. Б., Лысов Д. В., Кузнецов Д. В.** Синтез и исследование добавки оксида алюминия для огнеупорных композиционных материалов.....35

**Чжэн Ли, Дянли Ку, Дзидзя Ли, Сюйдун Луо, Юйсян Гуо, Чуньсинь Ванг, Юань Ли.** Влияние технологических процессов плавки на микроструктуру плавленного оксида магния...41

**Шевченко В. Я., Перевислов С. Н.** Микроструктура и свойства композиционных материалов алмаз–карбид кремния.....48

**Комоликов Ю. И., Черных С. Е., Кашчев И. Д., Костин В. Н.** Дефектоскопия трубчатых огнеупорных изделий методом теплового контроля.....55

**Соков В. Н.** Ячеистый вибропневмоуплотненный корунд. Часть 2. Особенности физико-механических процессов вибрационной обработки глиноземо-пенополистирольных масс.....58

**Кузин В. В., Григорьев С. Н., Козочкин М. П., Федоров С. Ю., Волосова М. А.** Взаимосвязь виброакустического сигнала с износом керамической детали при фрикционном взаимодействии со стальным диском...62

**Abstracts**.....69

## REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

**Isagulov A. Z., Kashcheev I. D., Sidorina E. A., Zemlyanoy K. G.** Behavior of the fireclay lining of a coke oven gas cupola when melting cast iron using anode breakage in electrolysis production. Part 1.....3

## MANUFACTURING AND EQUIPMENT

**Davydov S. Ya., Apakashev R. A., Valiev N. G., Kutenev A. A., Evseev N. A.** Active monitoring of protection status thermal insulation of pipelines.....9

## HEAT ENGINEERING

**Dzyuzer V. Ya.** Analysis of the energy efficiency of the melting tank of a glass furnace.....13

## SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

*Review article*

**Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V.** Cement-free refractory concretes. Part 11. Colloidal-chemical aspect of technology.....20

**Suvorov D. S., Yudin A. G., Khaidarov B. B., Lysov D. V., Kuznetsov D. V.** Synthesis and research of aluminum oxide additives for refractory composite materials.....35

**Zhen Li, Dianli Qu, Jijia Li, Xudong Luo, Yuxiang Guo, Chunxin Wang, Yuan Li.** Effect of different electrofusion processes on microstructure of fused magnesia.....41

**Shevchenko V. Ya., Perevislov S. N.** Microstructure and properties of composite materials diamond–silicon carbide.....48

**Komolikov Yu. I., Chernykh S. E., Kashcheev I. D., Kostin V. N.** Flaw detection of tubular refractory products by the method of thermal testing.....55

**Sokov V. N.** Cellular vibro pneumatic compacted corundum. Part 2. Features of physical and mechanical processes of vibration treatment of alumina-foam polystyrene mixtures.....58

**Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Kozochkin M. P., Fedorov S. Yu., Volosova M. A.** The correlation of the vibroacoustic signal with the wear of a ceramic part during frictional interaction with a steel disc.....62

**Abstracts**.....69

Д. т. н. **А. З. Исагулов**<sup>2</sup>, д. т. н. **И. Д. Кашеев**<sup>1</sup>, **Е. А. Сидорина**<sup>2</sup> (✉),  
К. т. н. **К. Г. Земляной**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Уральский федеральный университет»,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Карагандинский технический университет,  
г. Караганда, Республика Казахстан

УДК 666.762.1:669.183.576

## ПОВЕДЕНИЕ ШАМОТНОЙ ФУТЕРОВКИ КОКСОГАЗОВОЙ ВАГРАНКИ ПРИ ПЛАВКЕ ЧУГУНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛОМА АНОДОВ ЭЛЕКТРОЛИЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА. Часть 1

Исследованы образцы шамотного огнеупора после службы в шахте и горне коксогазовой вагранки при плавке чугуна со сфероидальным графитом с использованием в качестве восстановителя углеродистых отходов электролизного производства алюминия. Установлено, что в процессе службы изделия приобретают четко выраженный зональный характер. Изделия после службы в шахте имеют сложный характер уплотнения, связанный с глубиной проникновения летучих компонентов шихты. Огнеупоры после службы в горне коксогазовой вагранки содержат оплавленную корочку рабочей зоны, образовавшуюся на контакте с расплавом чугуна; рабочую зону, образовавшуюся вследствие пропитки расплавом чугуна и/или шлака; наименее измененную переходную и пропитанную (малоизмененную) зоны, структура которых мало отличается от структуры исходного огнеупора.

**Ключевые слова:** вагранка, чугун с шаровидным графитом (ЧШГ), шамот, углеродный лом электролизного производства, структура огнеупора.

**В**ажными аспектами повышения конкурентоспособности металлургии и машиностроения являются увеличение стойкости тепловых агрегатов и вовлечение в производство нетрадиционных более дешевых энергоресурсов, хотя эти факторы зачастую противоречат друг другу. Один из примеров производства, на котором наиболее ярко проявляются противоречия между технологическими (срок кампании теплового агрегата) и экономическими (стоимость исходных материалов и энергоресурсов) факторами, — производство высокопрочного чугуна с шаровидным графитом (ЧШГ). В последние годы установилось мнение, что высокопрочный ЧШГ, который можно подвергать пластической деформации, будет конкурентным не только со сталью, но и с легкими, менее технологичными и значительно более дорогими сплавами на основе алюминия, магния и титана [1–10].

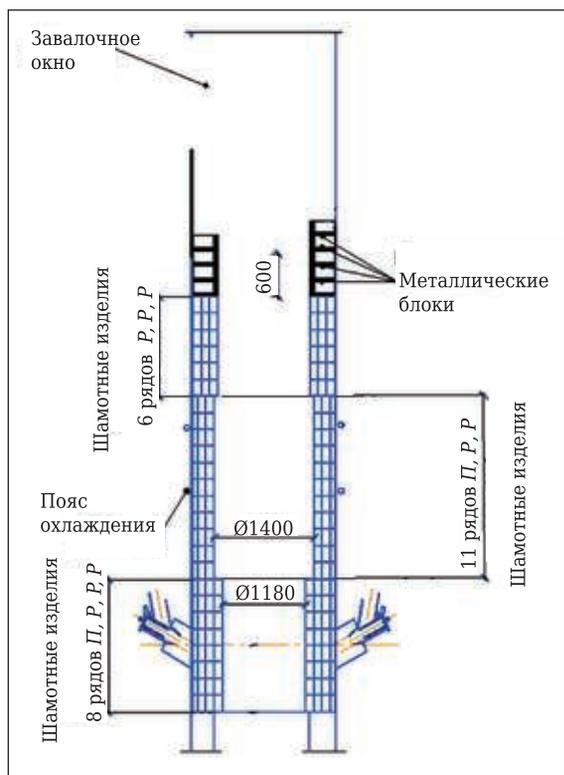
Доля ЧШГ в общем объеме производства литых заготовок в развитых странах от 35 до 47 %. Основным плавильным агрегатом чугу-

нолитейного производства в настоящее время является коксовая или коксогазовая вагранка, с помощью которой выплавляется до 40 % всего жидкого чугуна. Ее отличают [11–13]: простота конструкции, возможность обеспечения относительно простыми способами заданной удельной производительности по жидкому металлу — до 100–150 т/(м<sup>2</sup>·сут), высокая степень использования тепла (до 60–70 %), относительная простота управления тепловым и газодинамическим режимами, низкий уровень эксплуатационных затрат, слабая зависимость технико-экономических показателей от вида исходного сырья, сниженный суммарный объем вредных выбросов.

Схема футеровки коксогазовой вагранки показана на рис. 1. В водоохлаждаемой зоне, за исключением горна, футеровка отсутствует, не охлаждаемая водой зона цилиндрической шахты вагранки имеет футеровку толщиной 180–350 мм. Техническая характеристика коксогазовой вагранки приведена ниже:

Номинальная производительность, т/ч.....	10
Объем шахты, загружаемой шихтой, м <sup>3</sup> .....	9
Расход, м <sup>3</sup> /ч:	
природного газа (макс.).....	250–400
воздуха.....	10000
Количество газовых горелок.....	6
Производительность одной горелки (макс.), м <sup>3</sup> /ч....	150
Давление природного газа, кгс/см <sup>2</sup> .....	0,4

✉  
Е. А. Сидорина  
E-mail: elena.sidorina.78@mail.ru



**Рис. 1.** Схема футеровки коксогоазовой вагранки: П — изделия прямые шамотные ваграночные № 3 марки ШБ; Р — клин ребровой ваграночный шамотный № 2 марки ШБ

Длительность кампании вагранки и, следовательно, экономика ее работы, а также качество выплавляемого металла определяются стойкостью футеровки. Футеровка вагранки подвергается одновременному воздействию высоких температур (до 1600 °С), химической коррозии и эрозии металлургическими шлаками, флюсами и печной атмосферой, а также истиранию и ударам загружаемой шихты. Поэтому футеровка вагранки должна обладать высокими огнеупорностью, химической и термической стойкостью, механической прочностью и плотностью при относительно низкой стоимости. С учетом такого набора требований, в условиях ваграночной плавки наибольшее распространение получила футеровка из шамотных изделий, являющихся наиболее дешевым и химически нейтральным материалом.

Плавка чугуна происходит за счет энергии сгорания газа и углеродсодержащего компонента шихты, который одновременно формирует условия для дренажа и сбора получаемых расплавов, обеспечивает равномерное газораспределение по сечению агрегата, создает восстановительную среду в шахте и участвует в образовании чугуна. Традиционно в качестве углеродсодержащего компонента выступают кокс (металлургический, доменный, нефтяной, синтетический), антрацит (термоантрацит, ли-

тейный, обычный) [11]. При этом в настоящее время на станции отгрузки стоимость кокса составляет 177–179 \$/т [14], а стоимость антрацита 33–37 \$/т [15]. Замена кокса более дешевым топливом позволит улучшить технико-экономические показатели работы вагранок.

Расширение использования вторичного сырья, в том числе углеродсодержащего, является важным фактором эффективности всего металлургического производства [16–20]. Ежегодно образуется до 1500 т отходов углеродистой футеровки и до 25 тыс. т огарков обожженных анодов [21] с минимальным содержанием углерода от 85 мас. %, загрязненных вредными веществами криолит-глиноземного расплава. Присутствие в отходах щелочных катионов (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) и фтора не позволяет складировать их на шламовых полях из-за негативного влияния на окружающую среду. Наиболее простой и эффективный способ утилизации таких отходов — использование их в качестве топлива взамен дорогого и дефицитного кокса в металлургической промышленности; фтористые и щелочные соли отходов обеспечат также разжижение металлургического шлака, с экономией при этом на флюоритовых модификаторах шлака [22–27].

Присутствие в составе плавильной шихты щелочных катионов и аниона фтора может существенно осложнить условия службы футеровки коксогоазовой чугунолитейной вагранки. Оценке разрушающих факторов, воздействующих на футеровку коксогоазовой вагранки при производстве ЧШГ с использованием в качестве топлива углеродсодержащих отходов алюминиевой промышленности, а также разработке огнеупоров для повышения стойкости футеровки вагранки посвящена настоящая работа.

Для получения жидкого чугуна на предприятии используется чугунный лом с повышенным (до 30 %) содержанием доменного шлака и других неметаллических включений, что снижает выход металла и повышает выход ваграночного шлака. Исходный металл поступает от Нижнетагильского металлургического комбината, который производит чугун с повышенным содержанием титана и ванадия. Эти компоненты в условиях ваграночной плавки способны образовывать карбиды, оксикарбиды, нитриды и оксинитриды, резко повышающие вязкость шлакового расплава.

Для офлюсования ваграночной шихты используют известняк удовлетворительного качества как по химическому, так и по гранулометрическому составу. Дозирование компонентов шихты осуществляется объемным методом. Для отопления чугунолитейной вагранки используют электродный лом электролизных ванн алюминиевой промышленности. Эти компоненты имеют нестабильный гранулометриче-

ский состав, который формируется в результате дробления. Расход твердого топлива около 200 кг/т чугуна. Усредненный химический состав электродного лома электролизных ванн, мас. %: С 62,0, NaF 12,0, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,0, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 13,0, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 3,5, CaF<sub>2</sub> 3,0, SiO<sub>2</sub> 3,0. Значительное количество фтористых соединений, солей натрия и оксидов алюминия при относительно высоких температурах в шахте вагранки легкоплавких соединений из компонентов шихты и футеровки. Кроме того, соединения фтора являются очень сильными окислителями компонентов ваграночной шихты (углерод, железо, ферросплавы, оксиды некоторых металлов, входящих в состав футеровки). Таким образом, использование в качестве углеродсодержащего компонента отходов электролизного производства алюминия увеличивает расход твердого топлива на получение чугуна, выбрасывая избыток углерода в виде монооксида углерода в отходящие газы. На существующей вагранке это выражается в образовании потока газов с высоким содержанием СО и воспламенением его в надслоевом пространстве.

Присутствие соединений натрия способствует образованию легкоплавких соединений с компонентами футеровки. При этом их температура плавления резко снижается до 800–1000 °С и даже ниже. Происходит оплавление футеровки с увеличением выхода шлака. Это хорошо видно по количеству шлаковой фазы на желобе и его химическому составу. При этом в вагранке наблюдается увеличение толщины зоны оплавления футеровки от уровня высоких температур и фурменной зоны на 1,2–1,5 м.

Присутствие фтористых соединений в углеродистом компоненте шихты сопровождается интенсификацией процессов окисления углерода и металла. Углерод превращается в монооксид углерода с увеличением удельного расхода топлива, а железо — в шлаковую компоненту. При этом содержание оксидов железа резко повышается. Если при нормальном ходе ваграночной плавки содержание оксидов железа составляет в худшем случае 0,5–1,0 %, то в реальных условиях их содержание повышается до 17–20 %. Кампания футеровки вагранки составляет 5–7 сут, из которых на 2–3 сут включается водяное охлаждение, и вагранка работает фактически в гарнисажном режиме.

В настоящей работе исследовали шамотный огнеупор марки ШБ производства ООО «Огнеупор» (г. Магнитогорск) из зон шахты (над фурмами) и горна до и после службы в течение одной кампании в коксогазовой вагранке при производстве ЧШГ.

Химический состав материалов определяли на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре ARL QUANT'X (Thermo Scientific, США) с применением программы UniQUANT

(Rh K<sub>α</sub>-излучение, мощность трубки 50 Вт, диапазон напряжения 4–50 кВ с шагом 1 кВ, диапазон тока 0–1,98 мА с шагом 0,02 мА, детектор Si(Li), энергетическое разрешение 150 эВ).

Изменения фазового состава и массы при нагревании и температуру плавления определяли термогравиметрическим методом с помощью дифференциального сканирующего дериватографа STA 449 F3 Jupiter (Netzsch-Gerätebau GmbH) с использованием программного пакета Proteus Analysis 5,2 по DIN 51004:1994. Погрешность метода при определении температуры плавления ±3 %.

Фазовый состав определяли методом РФА на дифрактометре с вращающимся анодом MiniFlex 600 (Cu K<sub>α</sub>-излучение, λ = 1,541862 Å, интервал съемки 3,00–60,00 град, шаг сканирования 0,02 град) фирмы Rigaku – Carl Zeiss (Япония) с программами управления и сбора данных MiniFlex Guidance и пакетом обработки данных PDXL Basic. Дифракционные максимумы идентифицировали с использованием банка данных JSPDS. Полуколичественную оценку содержания фаз проводили с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio) по методу Чанга (Chung) [28].

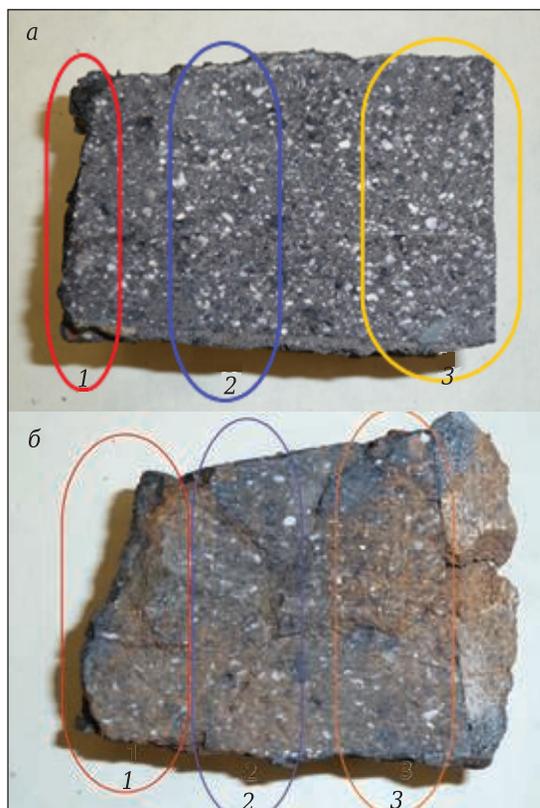
Кажущуюся плотность, открытую пористость и водопоглощение (по керосину) определяли согласно ГОСТ 2409–2014 «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения».

Петрографические исследования и исследование химического состава отдельных элементов структуры проводили на растровом электронном микроскопе JSM 6390LA (JEOL, Япония) с вольфрамовым катодом и системой регистрации характеристического рентгеновского излучения. Условия съемки: 20 кВ, SEI, BES, рабочее состояние 11 мм.

Петрографические исследования огнеупорных изделий проведены в отраженном свете на микроскопах МИМ-8 и МИН-8. Из каждой зоны изделий (рис. 2) были вырезаны образцы, поверхность которых была отполирована с помощью алмазного микропорошка на этиловом спирте для устранения окисления их бескислородной части.

Изделие после службы в шахте (рис. 3, а) науглерожено на всю глубину, на его рабочей поверхности имеется оплавленная кромка. Геометрия изделия на нерабочих гранях практически сохранилась, рабочая кромка изношена равномерно. Расплав присутствует также на боковых поверхностях изделия, что указывает на проникновение компонентов расплава или газовой фазы в швы между изделиями. Механического разрушения образца не наблюдается.

Изделие после службы в горне (рис. 3, б) имеет неправильную геометрию, особенно с рабочей поверхности, на которой присутствует



**Рис. 2.** Зоны, образовавшиеся в изделиях после службы: *а* — в шахте вагранки; *б* — в горне вагранки; 1 — рабочая зона; 2 — пропитанная (измененная зона); 3 — наименее измененная зона

оплавленная корочка толщиной до 5 мм. Изделие рассечено внутренними трещинами, образовавшимися вследствие механического воздействия. Внутри изделия и по швам с соседними изделиями наблюдаются выплавки и уплотненные зоны. Физико-химические свойства шамотных образцов после службы по зонам изделия приведены в таблице.

Из таблицы видно, что:

- исходные изделия по физико-химическим свойствам соответствуют требованиям сертификата и ГОСТ 3272–2002;
- структура изделий после службы в вагранке приобретает зональный характер. При этом



**Рис. 3.** Шамотный огнеупор (в разрезе) после службы в шахте (*а*) и горне (*б*) вагранки

рабочая зона уплотняется в большей степени, переходная в несколько меньшей, а наименее измененная зона имеет более плотную структуру, чем переходная, по толщине футеровки (градиенту температур) и по концентрации летучих составляющих в «холодной» части футеровки вследствие снижения температуры из-за отбора тепла водяным наружным охлаждением;

- изделия после службы в шахте вагранки имеют более плотное строение, чем после службы в горне, из-за присутствия в составе плавильной шихты летучих компонентов, являющихся более сильными активаторами спекания для алюмосиликатных огнеупоров, чем оксиды железа и

**Физико-химические свойства шамотных образцов после службы**

Образец	Открытая пористость, %	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>
До службы (образцы № 1)	22,0	10,2	2,23
После службы в шахте (образцы № 3):			
корочка рабочей зоны	11,0	4,6	2,43
рабочая зона	13,5	6,0	2,25
переходная зона	16,0	8,1	2,23
пропитанная зона	11,0	7,0	2,29
После службы в горне (образцы № 2):			
корочка рабочей зоны	14,5	6,2	2,35
рабочая зона	16,5	7,6	2,34
переходная зона	19,8	10,0	2,25
пропитанная зона	17,0	8,6	2,26

металлическое железо, которые являются основными компонентами рабочего пространства горна. Следует отметить также более равномерную структуру изделий, расположенную за оплавленной корочкой рабочей зоны. Это указывает на равномерность воздействия спекающих факторов на огнеупор по всей толщине футеровки;

– изделия после службы в горне вагранки имеют четко выраженную оплавленную корочку

рабочей зоны, образовавшуюся на контакте с расплавом чугуна; рабочую зону, образовавшуюся вследствие проникновения расплава чугуна и/или шлака в огнеупор; наименее измененную переходную и пропитанную зоны, структура которых мало отличается от структуры исходного огнеупора, хотя спекающий фактор в шахте печи влияет на плотность огнеупора и в футеровке горна.

### Библиографический список

- Григорьев, В. М.** Чугун остается перспективным сплавом для тормозных колодок / В. М. Григорьев, Я. В. Жатченко // Транспорт Азиатско-Тихоокеанского региона. — 2016. — № 1 (6). — С. 12–15.
- Kolokoltsev, V. M.** Structure feature and properties of high-alloy white irons / V. M. Kolokoltsev, E. V. Petrochenko // Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University. — 2013. — № 5 (45). — P. 5–8.
- Sain, P. K.** Microstructure aspects of a newly developed, low cost, corrosion-resistant white cast iron / P. K. Sain, C. P. Sharma, A. K. Bhargava // Journal Metallurgical and Materials Transactions A. — 2013. — Vol. 44F. — P. 1665–1671.
- Yoganandh, J.** Wear behavior of nickel-based high alloy white cast iron under mining conditions using orthogonal array / J. Yoganandh, S. Natarjan, S. P. Kumaresh Babu // Erosive. Journal of Materials Engineering and Performance. — 2013. — Vol. 22, № 9. — P. 2534–2540.
- Abbasi-Khazaei, B.** A novel process in semi-solid metal casting / B. Abbasi-Khazaei, S. Ghaderi // J. Mater. Technol. — 2012. — Vol. 28, № 10. — P. 946–950.
- Кобозев, М. А.** Показатели относительной износостойкости основных пар трения серийных и модернизированных вакуумных насосов пластинчатого типа / М. А. Кобозев, Н. А. Марьин, Р. В. Павлюк [и др.] // Научное обозрение. — 2016. — № 22. — С. 95–99.
- Костылева, Л. В.** Повышение износостойкости почвообрабатывающих рабочих органов за счет структурирования высокоуглеродистых сплавов / Л. В. Костылева, Д. С. Гапич, В. А. Моторин [и др.] // Изв. Нижневолж. агроуниверситетского комплекса: наука и высшее профессиональное образование. — 2018. — № 3 (51). — С. 283–291.
- Афанасьев, В. К.** Некоторые итоги и перспективы развития нелегированного высокопрочного чугуна / В. К. Афанасьев, М. В. Попова, А. П. Черныш [и др.] // Металлургия машиностроения. — 2020. — № 4. — С. 11–16.
- Афанасьев, В. К.** Доменный чугун — металл будущего / В. К. Афанасьев, С. А. Гладышев, Л. А. Годик [и др.]; под науч. ред. В. К. Афанасьева. — Кемерово : Кузбассвузиздат, 2005. — 343 с.
- Трухов, А. П.** Технология литейного производства: литье в песчаные формы : учебник для вузов / А. П. Трухов, Ю. А. Сорокин, М. Ю. Ершов [и др.]; под ред. А. П. Трухова. — М. : ИЦ «Академия», 2005. — 528 с.
- Матюхин, В. И.** Расчет и проектирование ваграночного комплекса плавки чугуна / В. И. Матюхин, А. В. Матюхина. — Екатеринбург : ФГАОУ ВО УрФУ, 2015. — 364 с.
- Черный, А. А.** Газовые вагранки и энергосберегающие процессы плавки в них чугуна : уч. пособие / А. А. Черный. — Пенза : Пензен. гос. ун-т, 2009. — 40 с.
- Сухарчук, Ю. С.** Плавка чугуна в вагранках / Ю. С. Захарчук, А. Л. Юдин. — М. : Машиностроение, 1989. — 143 с.
- Металлургический бюллетень. Электронный ресурс. Режим доступа : [https://www.metaltorg.ru/metal\\_catalog/metallurgicheskoye\\_syrye\\_i\\_polufabrikaty\\_koks/coke/](https://www.metaltorg.ru/metal_catalog/metallurgicheskoye_syrye_i_polufabrikaty_koks/coke/). Дата посещения 01.03.2021.
- Металлургический бюллетень. Электронный ресурс. Режим доступа : [https://www.metaltorg.ru/metal\\_catalog/metallurgicheskoye\\_syrye\\_i\\_polufabrikaty\\_koksuyushchiysya\\_ugol/koksuyushchiysya\\_ugol/](https://www.metaltorg.ru/metal_catalog/metallurgicheskoye_syrye_i_polufabrikaty_koksuyushchiysya_ugol/koksuyushchiysya_ugol/). Дата посещения 01.03.2021.
- Ибраева, О. Т.** Повышение экологической чистоты и снижение ресурсоемкости металлургического производства / О. Т. Ибраева, И. К. Ибраев // Science Time. — 2014. — № 10. — С. 146–159.
- Ибраев, И. К.** Об изучении влияния различных углеродосодержащих видов топлива на агломерационный процесс / И. К. Ибраев, О. Артыбеков, А. А. Артыбекова // Технология производства металлов и вторичных материалов. — 2011. — Т. 19, № 1. — С. 45–52.
- Ибраев, И. К.** Основные направления использования отходов флотации каменного угля в металлургическом производстве / И. К. Ибраев, О. Т. Ибраева, А. З. Исагулов // Тр. инновационного евразийского ун-та. — 2006. — Т. 24, № 2/3. — С. 48–54.
- Ибраев, И. К.** Исследование и разработка технологии утилизации углеродосодержащих шламов в металлургическом производстве / И. К. Ибраев, О. Т. Ибраева // Международный научный журнал SCIENCE TIME. — 2014. — Вып. № 5. — С. 72–90.
- Ибраев, И. К.** Использование отходов обогащения углей в металлургическом производстве / И. К. Ибраев, О. Т. Ибраева // Тр. конгресса с международным участием и элементами школы молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» (Техноген-2014), Екатеринбург, 2–6 июня 2014 г. — С. 359–362.
- Бажин, В. Ю.** Утилизация техногенных отходов электролизного производства алюминия / В. Ю. Бажин, А. А. Власов, Р. К. Патрин // Безопасность жизнедеятельности. — 2010. — № 9. — С. 18–21.
- Патрин, Р. К.** Перспективы пирометаллургической переработки техногенных отходов алюминиевого производства / Р. К. Патрин, В. М. Сизяков, В. Ю. Бажин // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 2013. — № 6. — С. 61–63.

23. **Иванков, С. И.** Запатентованные технологические решения переработки и утилизации многотоннажных отходов алюминиевого производства / *С. И. Иванков, А. В. Троицкий* // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. — 2020. — № 3. — С. 38–102.

24. **Головных, Н. В.** Упрочнение технологических материалов и рециклинг отходов футеровки электролизеров алюминиевого производства / *Н. В. Головных* // Экология промышленного производства. — 2010. — № 4. — С. 47–52.

25. **Ермиенко, А. В.** Проблемы отходов производства и потребления на Казахстанском электролизном заводе (г. Павлодар) / *А. В. Ермиенко* // Аграрный вестник Урала. — 2009. — № 3 (57). — С. 95–97.

26. **Баранов, А. Н.** Рециклинг и утилизация фтор-углеродсодержащих отходов алюминиевого производства / *А. Н. Баранов, Н. В. Немчинова, В. В. Аникин* [и др.] // Вестник ИргТУ. — 2012. — Т. 61, № 2. — С. 63–70.

27. **Терентьев, В. Г.** Производство алюминия / *В. Г. Терентьев, Р. М. Школьников, И. С. Гринберг* [и др.]. — СПб. : МАНЭБ, 2001. — 348 с.

28. **Hubbard, C. R.** The reference intensity ratio for computer simulated powder patterns / *C. R. Hubbard, E. H. Evans, D. K. Smith* // J. Appl. Cryst. — 1976. — Vol. 169, № 9. — P. 169–174. ■

Получено 27.04.21

© А. З. Исагулов, И. Д. Кащеев,  
Е. А. Сидорина, К. Г. Земляной, 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](http://www.graphene-tambov.ru)

Д. т. н. С. Я. Давыдов (✉), д. х. н. Р. А. Апакашев, д. т. н. Н. Г. Валиев,  
А. А. Кутенёв, Н. А. Евсеев

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,  
Екатеринбург, Россия

УДК 621.644.07:658.562.64

## АКТИВНЫЙ КОНТРОЛЬ СОСТОЯНИЯ ЗАЩИТЫ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ ТРУБОПРОВОДОВ

Рассмотрены температурные режимы транзитных трубопроводов перемещения пара и горячей воды. Предложено новое устройство теплоизоляции высокотемпературных трубопроводов с изогнутым по спирали шлангом. Самый эффективный контроль — это визуальный осмотр при проведении плановых технических осмотров с целью своевременного выявления дефектов герметичности. Прозрачная теплоизоляция позволяет визуально контролировать состояние защищаемого трубопровода без демонтажа теплоизоляции. Предложены критериальное уравнение подобия конвективной теплоотдачи изогнутого по спирали шланга, заполненного воздухом, и уравнение снижения температуры охлаждающего агента.

**Ключевые слова:** магистральные трубопроводы, теплоизоляция, прозрачный спиралевидный шланг.

**В** настоящее время на территории Российской Федерации протяженность водопроводных и тепловых сетей составляет 270 тыс. км. Эксплуатируется более 250 тыс. км трубопроводов нефтегазового комплекса. Магистральные конструкции (рис. 1) относятся к транзитным трубопроводам, у них отсутствуют ответвления. По ним пар и вода перемещаются от источника до распределительной системы. Температура в трубопроводах может находиться в пределах от 90 до 150 градусов при сечении труб 525–1020 мм<sup>2</sup> (Какие бывают трубопроводы пара и горячей воды, их особенности и правила монтажа. <https://trubaspec.com/dlya-otopleniya/kakie-byvayut-truboprovody-para-i-goryachey-vody-ikh-osobennosti-i-pravila-montazha.html>). В свою очередь, распределительные системы предназначены для перемещения тепла от магистральных конструкций к потребителям — в квартиры и дома. Диаметр этих трубопроводов не превышает 525 мм, допустимая температура для них 85–110 градусов.

При столь внушительных объемах трубопроводной инфраструктуры и ее существенном износе остро встает вопрос корректного определения и анализа рисков наступления предельного состояния, ведущего к выходу оборудования из строя или его разрушению. Трубопроводы подвержены воздействию агрессивных коррозион-



Рис. 1. Прокладка магистральных трубопроводов

ных сред и нуждаются в постоянном контроле теплоизоляционного покрытия. Старая тепло-гидроизоляционная защита (см. рис. 1) трубопроводов (отечественная минеральная вата с наружным покрытием металлическим листом, асбоцементной коркой по металлической сетке или стеклотканью) со временем выходит из строя и становится малоэффективной. При эксплуатации новой теплоизоляции основной причиной выхода ее из строя является увлажнение теплоизоляционного покрытия или возникновение в его структуре несплошностей [1].

В некоторых случаях скорость коррозии теплопроводов может превышать 1 мм/год, что приводит к выходу из строя отдельных участков теплопроводов уже через 5–7 лет. Другим возможным источником потери функциональности теплоизоляции является ее намокание вслед-

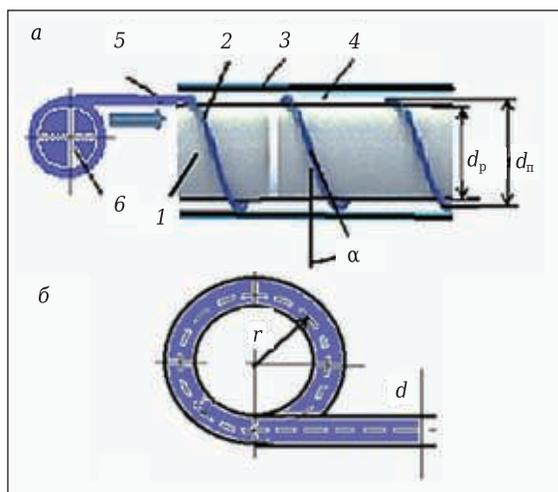


С. Я. Давыдов  
E-mail: davidovtrans@mail.ru

ствии коррозионного разрушения внутренней поверхности металла трубопровода. Коррозионный износ приводит к возникновению микропротечек, выявление которых на первоначальном этапе в ходе визуального осмотра маловероятно.

Риск разрушения оборудования и трубопроводов в процессе их эксплуатации и возникающие при этом вероятные аварийные ситуации ставят перед современной наукой актуальные задачи, связанные с точной идентификацией причин этих разрушений. При определении главных причин повреждения оборудования и оценке их значимости специалист должен провести комплексный анализ всех возможных деградационных процессов, в том числе: коррозии, усталости металла, превышения рабочего давления, износа, эрозии, перегрева, дефектов изготовления и монтажа, отклонения от технических условий на материал объекта, несовершенства конструкции, отклонения от проектных условий эксплуатации и т. п. [2, 3].

Значительная часть затрат времени и сил персонала, обслуживающего теплоизоляционные покрытия трубопроводов, тратится на то, чтобы планово или срочно произвести осмотр и ревизию, чтобы убедиться в исправности оборудования для уменьшения потерь технологического тепла или поддержания стабильного температурного режима. Применяемые с этой целью традиционные теплоизоляционные материалы, как правило, непрозрачны в видимом для человека оптическом диапазоне и закрывают от прямого обзора защищаемую теплоизоляцией поверхность, затрудняя контроль. Естественным желанием видеть «насквозь» продиктовано предложение о применении теплоизоляции всех элементов оборудования, подвергающихся осмотру.



**Рис. 2.** Устройство теплоизоляции трубопроводов (а):  $\alpha$  — угол подъема спиралевидного шланга 2;  $d_n$  — наружный диаметр спиралевидного шланга;  $d_p$  — диаметр стенки трубопровода; б — элемент изогнутого шланга-змеевика;  $d$  — диаметр спиралевидного шланга;  $r$  — радиус изгиба шланга; остальные обозначения — в тексте

Таким образом, появляется возможность сэкономить на сохранении материальных ценностей, рабочей среды, уменьшении трудоемкости и создании комфортных условий работы обслуживающего персонала.

Предлагаемая авторами настоящей статьи разработка относится к теплоизоляционным покрытиям трубопроводов и может быть использована в машиностроении, железнодорожном транспорте, огнеупорной отрасли, а также в промышленности строительных материалов для изготовления теплоизоляции трубопроводов и другого оборудования цилиндрического сечения любой конфигурации. Задачи разработки: эффективный контроль оборудования (трубопроводов, баков, котлов и т. д.) и периодическое наблюдение за его состоянием (наличие протечек, в том числе в резьбовых соединениях, возможность появления будущих свищей в местах сварки стенки и т. д.); проведение плановых технических осмотров для своевременного выявления дефектов герметичности; регулирование теплового режима для охлаждения поверхности трубопроводов; уменьшение затрат на устранение последствий протечки, упрощение контроля.

На рис. 2 схематично показано разработанное авторами настоящей статьи устройство теплоизоляции трубопроводов [4, 5], которое содержит поверхность трубопровода 1 или иного объекта цилиндрической формы, нуждающегося в теплоизоляции. Прозрачный шланг 2 намотан по спирали на наружную поверхность трубопровода 1 с определенным шагом и углом  $\alpha$  навивки. Полость прозрачного шланга заполнена сжатым агентом, например воздухом или водой. Поверх прозрачного шланга 2 смонтирован покрывной материал в виде тонкостенного прозрачного цилиндра 3. Между цилиндрической поверхностью трубопровода и тонкостенным съемным прозрачным цилиндром 3 создается пространство (зазор) 4 спиралевидной формы. Полость прозрачного шланга 2 соединена патрубком 5 с источником б сжатого агента, например воздуха или жидкости.

Намотанный по спирали с достаточным шагом прозрачный гибкий шланг 2 позволяет своим наружным диаметром создавать необходимый зазор (воздушную камеру) между наружной поверхностью трубопровода 1 и прозрачным цилиндром 3. Прозрачный цилиндр 3, опираясь на спираль шланга 2, создает необходимый воздушный зазор 4, позволяющий контролировать целостность (фактическое состояние) поверхности трубы без демонтажа теплоизоляции.

Предлагаемое устройство позволяет:

- защитить трубопровод 1 от температурного перегрева, изменения охлаждения или нагрева;
- стабилизировать заданный температурный режим контролируемой теплопередачи в окружающую среду благодаря воздушному зазору 4 спиралевидной формы;

– контролировать всю поверхность трубопровода для выявления потенциальных признаков негерметичности;

– вносить необходимые изменения в параметры температуры защищаемого трубопровода за счет подачи в спиралевидный шланг 2 источником 5 сжатого агента заданного температурного градиента.

Дополнительная периодическая подача в спиралевидный зазор 4 осушенного воздуха и пропускание через слой влагопоглощающего материала, например силикагеля, позволяет исключить отпотевание и конденсацию влаги на наружной поверхности трубопровода 1 и внутренней поверхности прозрачного цилиндра 3. Этим обеспечивается оптическая прозрачность для визуального и инструментального (фото- и видео-) контроля.

За счет изменения шага навивки прозрачного шланга 2 можно изменять коэффициент температурных изменений в зависимости от длины трубопровода 1. Гибкость шланга 2 позволяет сдвигать его витки вдоль поверхности трубопровода в сторону от места ремонта (в том числе сварочных работ), после выполнения которых спираль шланга занимает свое место. При сдвиге витков гибкого шланга 2 вдоль поверхности трубопровода 1 в сторону от места ремонта происходит изменение угла  $\alpha$  подъема витков спиралевидного шланга и его диаметра  $d_n$ . С учетом этих изменений необходимо предусмотреть зазор между диаметром  $d_n$  и стенкой покрытия 3.

Поскольку полимерные материалы имеют увеличенный по сравнению с металлами коэффициент линейного удлинения, то при проектировании систем отопления, холодного и горячего водоснабжения производят расчет удлинений или укорочений гибких шлангов при возникающих перепадах температур. Проектирование и монтаж необходимо выполнять так, чтобы гибкий шланг мог свободно двигаться в пределах величины расчетного расширения.

Изменение длины спиралевидного гибкого шланга при изменении его температуры рассчитывается по формуле

$$\Delta L = \alpha_t L \Delta t,$$

где  $\Delta L$  — изменение длины гибкого шланга при его нагреве или охлаждении;  $\alpha_t$  — коэффициент теплового расширения, мм/(м·°С);  $L$  — расчетная длина гибкого шланга;  $\Delta t$  — разница температуры гибкого шланга при монтаже и эксплуатации, °С. Величину температурных изменений длины гибкого шланга можно также определить по таблицам (Компенсация линейного расширения. <http://xn-43-dlc6as.xn-p1ai/upload/iblock/c32/c32a538eb0b255843352bdf791a37c38.pdf>).

В качестве гибкого материала можно использовать полипропиленовые трубы для горячей воды, имеющие следующие преимущества:

– длительный срок эксплуатации (около 50 лет), связанный с высокой прочностью полипропиленовых шлангов и характерной для них химической стойкостью. Например, в отличие от металла полипропилен не подвергается воздействию содержащихся в воде кислотных-щелочных веществ и абсолютно устойчив к коррозии;

– низкая теплопроводность полипропиленовых сокращает потерю тепла при транспортировке воды, высокая износоустойчивость;

– морозостойкость. При замерзании полипропиленовые шланги способны полностью восстановить первоначальную форму после оттаивания среды;

– простота монтажа — одно из важных достоинств полипропиленовых труб для горячей воды;

– полипропиленовые шланги производятся из экологически чистого нетоксичного материала, не причиняют вред окружающей среде и никак не влияют на теплоноситель (не меняют химический состав воды);

– полипропиленовые шланги не теряют твердости до +140 °С. При нагреве выше этого значения полипропилен может размякаться, но при снижении температурной нагрузки полностью восстанавливается.

Расчет гидравлических потерь шлангов заключается в определении потерь напора (или давления), направленного на преодоление гидравлических сопротивлений, возникающих в шлангах. Величина удельной потери напора на трение  $h_{тр}$ , мм/м, определяется по формуле Дарси – Вейсбаха (Проектирование ППП (полипропиленовых) трубопроводов марки «FD». [https://stroyamat.msk.ru/sites/default/files/fd-plast\\_proektirovanie\\_polipropilenovyh\\_truboprovodov\\_marki\\_fd.pdf](https://stroyamat.msk.ru/sites/default/files/fd-plast_proektirovanie_polipropilenovyh_truboprovodov_marki_fd.pdf)):

$$h_{тр} = \lambda l W^2 / (2gd),$$

где  $\lambda$  — коэффициент сопротивления по длине шланга;  $l$  — длина шланга, м;  $W$  — скорость течения охлаждаемого агента, м/с;  $g$  — ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $d$  — расчетный (внутренний) диаметр шланга, м (см. рис. 2, б).

К отличительным особенностям полипропиленовых можно отнести: высокую стойкость к многократным изгибам и истиранию, повышенную стойкость к воздействию ПАВ, ударную вязкость 5–12 кДж/м<sup>2</sup>, морозостойкость при отрицательных температурах. Относительное удлинение при разрыве более 500 %. Полипропилен получил наибольшее распространение в системах холодного и горячего водоснабжения внутренней и наружной канализации.

Для фиксации подозрительных зон, близких к аварийным участкам, предлагается на прозрачную теплоизоляцию наклеивать цветные метки для обзора при планировании ремонтно-восстановительных работ. Ремонт трубопроводов благодаря локализации будущих мест повреж-

дения становится в большей степени предупреждающим, поскольку потенциальный свищ выдает себя изменением окраски поверхности. Во всех зонах возможных протечек предлагается наносить пятно индикатора или приклеивать разрезное кольцо из пропитанного реактивом негорючего материала, изменяющего цвет при любом нарушении герметичности трубопровода и его элементов в местах стыков. В этом случае упрощаются поиск и фотофиксация отклонений от нормы и, соответственно, облегчается контроль, экономится время на ремонт.

Для определения среднего по длине коэффициента теплоотдачи при развитом турбулентном движении ( $Re > 10000$ ) (см. рис. 2) академик М. А. Михеев рекомендует для охлаждающего агента (воздуха) следующее критериальное уравнение подобия конвективной теплоотдачи (<https://thepresentation.ru/fizika/teplomassoobmen-vynuzhdennaya-konveksiya-v-trubah-i-kanalah#slides-7>):

$$Nu = 0,018Re^{0,8}\varepsilon,$$

где  $Nu$  — критерий Нуссельта (теплообмена), характеризующий интенсивность теплообмена на границе стенки и воздуха [5, 6],  $Nu = \beta \cdot d/\lambda$ ;  $\beta$  — коэффициент теплоотдачи, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $d$  — диаметр спиралевидного шланга, м;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности воздуха, Вт/(м·К);  $Re$  — критерий Рейнольдса, определяющий соотношение сил инерции и вязкости в потоке воздуха [6, 7],  $Re = W_b \cdot d/\nu$ , где  $W_b$  — скорость движения воздуха, м/с;  $\nu$  — кинематическая вязкость, м<sup>2</sup>/с;  $\varepsilon$  — поправочный коэффициент на изгиб спиралевидного шланга (В спиралевидном шланге (змеевике) влияние изгиба на интенсификацию теплоотдачи распространяется на весь змеевик. <https://thepresentation.ru/img/thumbs/093e017f490a81fca645213278b3069e-800x.jpg>):

$$\varepsilon = 1 + 1,8d/r,$$

где  $d$  — внутренний диаметр спиралевидного шланга;  $r$  — радиус спирали (см. рис. 2, б, рис. 3).

При турбулентном течении воздуха в изогнутых спиралевидных шлангах (см. рис. 3) вследствие центробежного эффекта в поперечном сечении шланга возникает вторичная циркуляция,

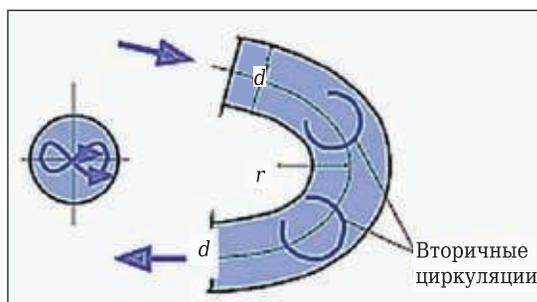


Рис. 3. Теплоотдача в изогнутых шлангах

куляция, наличие которой приводит к увеличению коэффициента теплоотдачи  $\beta$ .

Снижение температуры  $\Delta t_{0w}$  воздуха, К, в соответствии с уравнением Клапейрона [6] получим в виде

$$\Delta t_{0w} = \frac{W_{co}^2}{2R \cdot \text{tg}^2 \alpha},$$

где  $W_{co}$  — средняя скорость движения воздуха, м/с;  $R$  — универсальная газовая постоянная, м<sup>2</sup>/(с<sup>2</sup>·К);  $\alpha$  — угол подъема спирали шланга, рад.

Термоаэродинамический эффект теплоотдачи от вращения воздуха по спирали увеличивается с ростом его окружной скорости, т. е. с уменьшением угла  $\alpha$ . Намотка на трубопровод спиралевидного шланга с подъемом спирали под углом  $\alpha$  в пределах  $15^\circ \leq \alpha \leq 30^\circ$  позволяет защитить стенки трубопровода от перегрева горячим материалом за счет снижения температуры его поверхности на 14 % [6]. Таким образом, прозрачная теплоизоляция позволяет визуальнo контролировать состояние защищаемого трубопровода без ее демонтажа. Особенность предложенной активной теплозащиты стенок трубопровода заключается в том, что охлаждающий агент движется по венту вокруг их поверхностей за счет термовихревого эффекта «торнадо».

#### Библиографический список

1. Журавлев, Д. Б. Локализация повреждений изоляционных покрытий трубопроводов / Д. Б. Журавлев, А. В. Жуков, Д. Г. Давыдова // ТехНадзор. — 2014. — № 3 (88). — С. 84–86. <http://strategnk.ru/about/stati/statya1/lokalizaciya-povrezhdeniy-izolyacionnyh-pokrytiy-truboprovodo/1>.
2. Давыдов, С. Я. Энергосберегающее оборудование для транспортировки сыпучих материалов: исследование, разработка, производство / С. Я. Давыдов. — Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2007. — 317 с.
3. Давыдов, С. Я. Энергосберегающее оборудование пневматического транспорта вчера, сегодня, завтра: теория, расчет, исследования, производство / С. Я. Давыдов, А. Н. Семин. — М. : Фонд развития и поддержки молодежи «Кадровый резерв», 2016. — 472 с.
4. Пат. 204896 Российская Федерация. Устройство теплоизоляции высокотемпературных трубопроводов / Давыдов С. Я., Угольников А. В., Макаров В. Н., Макаров Н. В. ; заявитель Угольников А. В. — № 2021102406 ; заявл. 02.02.2021 ; опубл. 17.06.2021, Бюл. № 17.
5. Заявка 2021108138 Российская Федерация. Устройство для теплоизоляционного покрытия трубопроводов / Давыдов С. Я., Кожушко Г. Г., Евсеев Н. А. ; заявитель ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет» ; опубл. 26.03.2021. Решение о выдаче патента 22.07.2021.
6. Орлов, М. Е. Теоретические основы теплотехники. Теплообмен : уч. пособие / М. Е. Орлов. — Ульяновск : Ульяновский гос. техн. ун-т, 2013. — 204 с.
7. Лойцянский, Л. Г. Механика жидкости и газа / Л. Г. Лойцянский. — М. : Наука, 2003. — 736 с. ■

Получено 16.04.21

© С. Я. Давыдов, Р. А. Апкашев, Н. Г. Валиев, А. А. Кутенёв, Н. А. Евсеев, 2021 г.

УДК 621.311.22:666.1.031.2/6

**АНАЛИЗ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ВАРОЧНОГО  
БАСЕЙНА СТЕКЛОВАРЕННОЙ ПЕЧИ**

Рассмотрено влияние теоретических затрат теплоты на стекловарение и потерь теплоты в окружающую среду на энергоэффективность варочного бассейна стекловаренной печи. Показано, что основным способом повышения энергоэффективности варочного бассейна является снижение потерь теплоты в окружающую среду. Разработана новая конструкция футеровки ванны, пригодная для варки всех марок тарного стекла. Ее применение в производстве зеленого и бесцветного стекла обеспечивает снижение потерь теплоты до 3,91 и 4,16 % соответственно от предельно низкого удельного энергопотребления 3,8 МДж/кг стекла.

**Ключевые слова:** стекловаренная печь, варочный бассейн, конструкция футеровки, энергоэффективность, тепловой поток, коэффициент теплопередачи.

**В** международной практике энергоэффективность стекловаренных печей характеризуют удельным расходом теплоты на варку 1 кг стекла:

$$q_{\text{уд}} = \frac{BQ_{\text{н}}^{\text{р}}}{P_{\text{п}}},$$

где  $q_{\text{уд}}$  — удельный расход теплоты кДж/кг;  $B$  — расход топлива, м<sup>3</sup>/с;  $Q_{\text{н}}^{\text{р}}$  — теплотворная способность газа, кДж/м<sup>3</sup>;  $P_{\text{п}}$  — производительность печи, кг/с.

При варке тарного стекла средний уровень энергопотребления составляет 4,6–5,0 МДж/кг. Наиболее эффективные печи имеют  $q_{\text{уд}} = 4,25$  МДж/кг. В то же время технически достижимое значение  $q_{\text{уд}}$  приближается к 3,8 МДж/кг [1, 2]. Мировой объем производства стеклянной тары превышает 60 млн т/год, поэтому снижение  $q_{\text{уд}}$  до технически возможного уровня является важнейшей задачей стекольной промышленности. Ее актуальность обусловлена не только уменьшением производственных затрат, но и значительным снижением выбросов диоксида углерода в окружающую среду. Понятно, что минимизация удельного энергопотребления представляется комплексной задачей, решение которой предусматривает оптимизацию процессов генерации и регенерации (в регенераторе) теплоты, а также ее эффективное использование в технологических целях. Последнее неразрыв-

но связано с повышением энергоэффективности печных ограждений [3–6].

В стекловаренной печи выделяют зону генерации теплоты (рабочее пространство) и зону технологического процесса (варочный бассейн). Выделенные зоны ограждены от окружающей среды футеровкой и разделены поверхностью ванны, температура нагрева которой зависит от организации внешнего теплообмена и определяется величиной результирующего теплового потока на поверхность стекломассы. Если энергетика процесса стекловарения является основным и необходимым условием для его протекания, то количество энергии, передаваемой в ванну через ее поверхность, должно соответствовать стокам теплоты в варочном бассейне. К их числу относят затраты теплоты на технологический процесс стекловарения и потери теплоты в окружающую среду через футеровку ванны [5].

Многостадийность процесса стекловарения предопределяет условное разделение варочного бассейна на зоны варки и осветления (рис. 1). В зоне варки плавление шихты, загружаемой на поверхность стекломассы, завершается образованием первичного расплава. Дегазация вновь сваренной стекломассы происходит в зоне осветления. Суммарный расход энергии на испарение влаги, эндотермические реакции стеклообразования, нагрев продуктов дегазации шихты (20–1500 °С) и нагрев стекломассы до температуры плавления (20–1400 °С) относят к теоретическим (минимальным) затратам теплоты на стекловарение. Величина теоретических затрат зависит от химического состава стекла и сырьевых материалов, влажности шихты (0–4 %), доли стеклобоя в суммарной массе шихты и боя (0–100 %) и других параметров [3, 4, 7–9]. В российском стандарте [10] теоретические затраты



В. Я. Дзюзер

E-mail: vdzuzer@yandex.ru

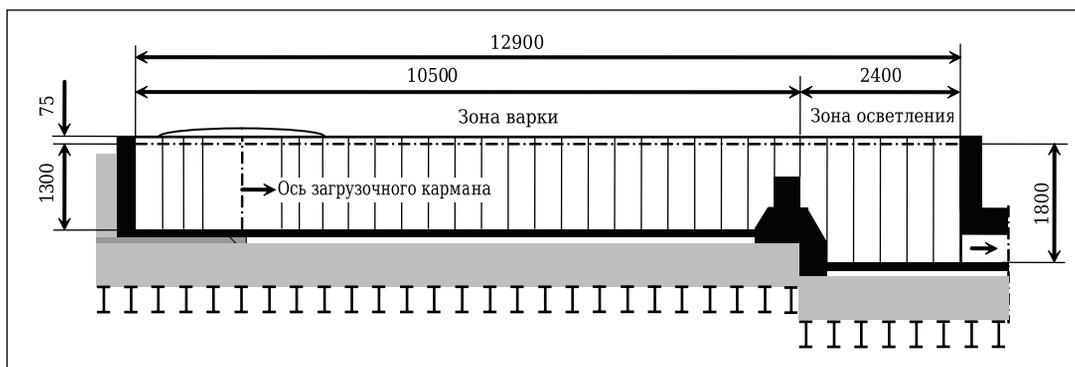


Рис. 1. Схема продольного разреза варочного бассейна стекловаренной печи производительностью 280 т/сут с подковообразным пламенем

энергии на варку тарного стекла регламентируют величиной 2740 кДж/кг.

Наибольшее влияние на теоретические затраты теплоты оказывает содержание стеклобоя. Показано [11], что минимальные затраты теплоты на плавление шихты без стеклобоя составляют 2671 кДж/кг стекла. При варке стекла из 100 %-ного стеклобоя теоретический расход энергии уменьшается до 1886 кДж/кг, что обусловлено исключением затрат теплоты на эндотермические реакции и нагрев продуктов дегазации шихты. Типичная структура теоретических затрат теплоты на плавление сухой шихты без стеклобоя включает расход энергии на эндотермические реакции (487 кДж/кг), нагрев продуктов дегазации шихты (289 кДж/кг) и плавление стекломассы (1760 кДж/кг) [12]. Как правило, теоретический расход теплоты нормируют к 50 %-ному содержанию боя и принимают равным 2275 кДж/кг [13].

Следует отметить, что теоретические затраты теплоты, определяемые технологией стекловарения, относятся к «несжигаемому» стокам энергии в ванне. Поэтому их не рассматривают в качестве способа повышения энергоэффективности варки стекла. В то же время конструкция футеровки ванны, задаваемая проектом печи, значительно влияет на энергетику зоны технологического процесса. Энергоэффективность футеровки ванны оценивают потерями теплоты в окружающую среду, отнесенными к производительности печи. Например, в публикации [3] рассмотрена имитационная модель стекловаренной печи производительностью 100 т/сут с удельным расходом теплоты 3,830 МДж/кг. В структуре энергопотребления печи суммарные потери теплоты через футеровку ванны равны 191,6 кДж/кг, что составляет 5 % от  $q_{\text{уд}} = 3,830$  МДж/кг. Следует отметить, что прикладная ценность приведенных данных не является очевидной, поскольку они получены на модели, существенно отличающейся от промышленных стекловаренных печей; это замечание относится к глубине ванны (1 м), заниженной на 30–40 %, и к составу

ее футеровки. Несмотря на избыточную (25–30 %) толщину дна ванны (1,025 м), его конструкция не гарантирует коррозионную стойкость пода к воздействию расплавленных капель металла и стекломассы. Еще более проблематичными представляются данные, приведенные в публикации [14]. В математической модели стекловаренной печи производительностью 200 т/сут потери через футеровку ванны заданы 1,6 МВт, что соответствует 691,2 кДж/кг. Многократно завышенные потери теплоты свидетельствуют о некорректном выборе прототипа модели в части энергоэффективности кладки ванны.

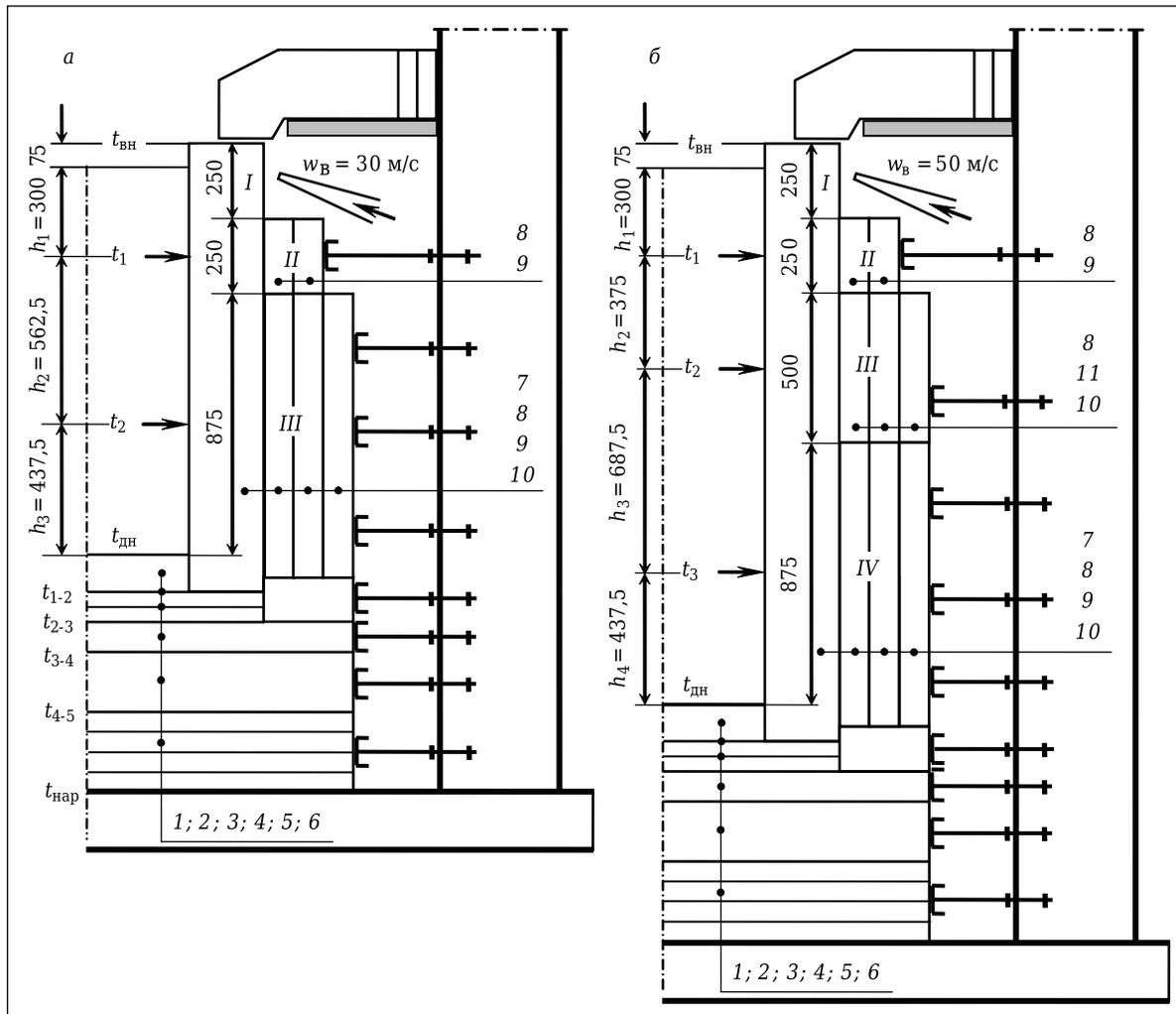
Рассмотрим современную футеровку варочного бассейна (рис. 2, 3) стекловаренной печи производительностью 280 т/сут. Печь предназначена для варки всех марок тарного стекла. Площадь ванны 109,65 м<sup>2</sup> (12,9×8,5 м), глубина стекла в зонах варки и осветления 1,3 и 1,8 м соответственно (см. рис. 1). Расчет тепловых потерь в окружающую среду выполнен для зеленого и бесцветного ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0,05$  %) стекла. Эффективную теплопроводность  $\lambda_{\text{эфф}}$  стекол определяют по уравнениям  $\lambda_{\text{эфф}} = 1,1298 - 0,5 \cdot 10^{-3}t + 6,0 \cdot 10^{-6}t^2$  и  $\lambda_{\text{эфф}} = 213,18 - 449,23 \cdot 10^{-3}t + 292 \cdot 10^{-6}t^2$  Вт/(м<sup>2</sup>·К) соответственно, где  $t$  — температура, °С.

Применительно к условиям стекловаренной печи расчет потерь теплоты в окружающую среду выполняют по одномерному уравнению стационарной теплопроводности при смешанной постановке граничных условий I и III рода:

$$q = K(t_{\text{вн}} - t_{\text{окр}}), \quad (1)$$

где  $q$  — плотность теплового потока, Вт/м<sup>2</sup>;  $K$  — коэффициент теплопередачи, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $t_{\text{вн}}$  — температура внутренней поверхности, на которой задано граничное условие I рода, °С;  $t_{\text{окр}}$  — температура окружающей среды (граничное условие III рода), равная 30 °С.

При расчете теплопередачи через дно ванны  $t_{\text{вн}}$  — средняя температура поверхности стекломассы в зонах варки и осветления 1369,1 и 1415,3 °С соответственно [5]. При расчете теплопередачи через стены ванны  $t_{\text{вн}}$  — температура стекла на



**Рис. 2.** Расчетная схема и конструкция футеровки варочного бассейна: *а* --- зона варки; *б* --- зона освещения; I-IV --- расчетные участки; толщина изделий в поз. 1-11: 120, 5, 2×50, 100, 200, 260, 250, 100, 100, 100 и 100 мм соответственно

контакте с кладкой, которую принимают равной  $t_1$ ,  $t_2$  и  $t_3$  (см. рис. 2) и определяют при расчете потерь теплоты через ванну (табл. 1). Для этого в зонах варки и освещения выделяют три и четыре слоя стекла соответственно.

При расчете теплопередачи через ванну

$$K = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{h_i}{\lambda_{эфф}} + \sum_{j=1}^m \frac{\delta_j}{\lambda_j} + \frac{1}{\alpha_{нар}}} \quad (2)$$

где  $h_i$  — толщина  $i$ -го слоя стекломассы, м;  $\delta_j$  — толщина  $j$ -го слоя кладки, м;  $\lambda_j$  — теплопроводность  $j$ -го слоя кладки Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $\alpha_{нар}$  — коэффициент теплоотдачи от наружной поверхности кладки, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $n$  — число слоев стекломассы;  $m$  — число слоев кладки.

Величину, обратную коэффициенту теплопередачи ( $R = 1/K$ , м<sup>2</sup>·К/Вт), называют термическим сопротивлением. В формуле (2) первое слагаемое в знаменателе — термическое сопротивление стекломассы. При расчете теплопередачи через стены ванны оно из формулы (2) исключается.

При естественном охлаждении наружной поверхности кладки

$$\alpha_{нар} = k_{п} \sqrt[4]{t_{нар} - t_{окр}} + \frac{C_0 \varepsilon_{п}}{t_{нар} - t_{окр}} \left[ \left( \frac{T_{нар}}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_{окр}}{100} \right)^4 \right] \quad (3)$$

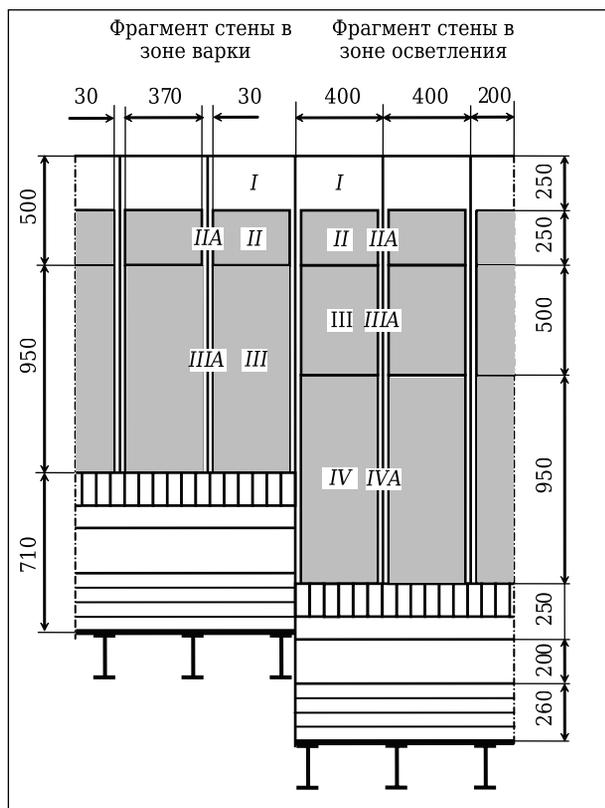
где  $k_{п}$  — коэффициент, учитывающий положение поверхности и направление теплоотдачи в пространстве: для боковых стен и дна ванны  $k_{п}$  составляет 2,4 и 1,6 соответственно;  $C_0$  — коэффициент излучения абсолютно черного тела,  $C_0 = 5,67$  Вт/(м<sup>2</sup>·К<sup>4</sup>);  $\varepsilon_{п}$  — степень черноты наружной поверхности футеровки (принимается  $\varepsilon_{п} = 0,8$ );  $t_{нар}$  — температура наружной поверхности кладки, °С;  $T$  — температура, К.

Принудительное охлаждение наружной поверхности кладки характеризуется выражением

$$\alpha_{нар} = (9,5 + 0,07t_{нар})(1 + 0,2w_{в}), \quad (4)$$

где  $w_{в}$  — скорость охлаждающего воздуха, м/с.

При конструировании кладки варочного бассейна учитывают ее долговечность, безопасность, энергоэффективность, технологичность



**Рис. 3.** Фрагмент боковой стены варочного бассейна: I --- поверхность с принудительным воздушным охлаждением; II-IV --- теплоизолированные поверхности; IIA-IVA --- поверхности с естественным охлаждением

монтажа и условия службы. Сформулированные требования учтены при разработке конструкции футеровки дна и стен ванны, показанной на рис. 2 и 3. Характеристика используемых материалов приведена в табл. 2. Позиции изделий в табл. 2 и на рис. 2 идентичны друг другу.

Выбор плавленолитых алюмоцирконийсиликатных (AZS) огнеупоров для контакта с расплавом стекла (см. рис. 2, поз. 1 и 7) обусловлен 10-летней плановой кампанией печи и удельным съемом стекломассы 2,55 т/(м<sup>2</sup>·сут) [15]. Толщина полнотелой (без усадочной раковины) донной плитки (AZS-33 FC) равна 120 мм, что соответствует условиям ее службы. Стены ванны выполнены палисадными брусками с редуцированной

**Таблица 1. Результаты расчета теплопередачи через ванну**

Параметр*1	Зона варки		Зона освещения	
	зеленое стекло	бесцветное стекло	зеленое стекло	бесцветное стекло
$t_{вн}, ^\circ\text{C}$	1369,1	1369,1	1415,3	1415,3
$t_1, ^\circ\text{C}$	1339,0	1366,4	1387,1	1412,8
$t_2, ^\circ\text{C}$	1278,9	1361,2	1350,3	1409,6
$t_3, ^\circ\text{C}$	—	—	1277,5	1403,6
$t_{дн}, ^\circ\text{C}$	1228,3	1357,2	1226,8	1399,8
$t_{1-2}, ^\circ\text{C}$	1199,9	1329,1	1198,4	1372,0
$t_{2-3}, ^\circ\text{C}$	1117,5	1235,6	1116,2	1275,0
$t_{3-4}, ^\circ\text{C}$	1077,6	1192,0	1076,3	1230,3
$t_{4-5}, ^\circ\text{C}$	907,2	1000,3	906,2	1031,4
$t_{нар}, ^\circ\text{C}$	120,4	129,6	120,3	132,7
$q, \text{Вт/м}^2$	1148,9	1312,4	1147,1	1368,3
$K, \text{Вт/(м}^2\cdot\text{K)}$	0,96	0,99	0,96	1,00
$F, \text{м}^2$	94,63*2	94,63*2	20,4	20,4
$Q, \text{кВт}$	108,72	124,19	23,40	27,91

\*1  $F$  — площадь поверхности дна в зоне;  $Q$  — потери теплоты через дно зоны.

\*2 С учетом площади двух загрузочных карманов; обозначение температур показано на рис. 2.

заливочной раковиной (AZS-41 RC) с типичной толщиной 250 мм. Высота брусков в зонах варки и освещения 1,5 и 2,0 м соответственно. На уровне контакта с поверхностью стекломассы верхняя часть брусков (250 мм) не изолируется. Для уменьшения скорости коррозии она охлаждается плоскими струями воздуха. В зонах варки и освещения скорость воздуха 30 и 50 м/с, расход 1,0 и 1,5 м<sup>3</sup>/м длины стены соответственно [16]. Приведенные параметры воздуха обеспечивают эффективное охлаждение наружной поверхности брусков: в зонах варки и освещения  $\alpha_{нар}$  составляет 144,6 и 203,2 Вт/(м<sup>2</sup>·K) соответственно.

Проблема безопасности дна ванны, обусловленная загрязнением стеклослойа металлическими включениями, хорошо известна [17]. Направленная вниз вертикальная ячеистая коррозия AZS-плитки может привести к проникновению расплава металла и стекла в нижние слои кладки дна, выполненные донным брусом и теплоизоляционным кирпичом (см. рис. 2, поз. 5 и 6). Для защиты шамотных изделий от коррозии и разрушения в футеровке дна предусмотрены четыре слоя безопасности. Первый слой выполня-

**Таблица 2. Характеристика изделий, используемых в футеровке ванны (см. рис. 2)**

Позиция	Изделие	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Теплопроводность, Вт/(м·K)
1	Плитка AZS-33 FC (33 % ZrO <sub>2</sub> )	3700	$7,37 - 9,26 \cdot 10^{-3}t + 5,92 \cdot 10^{-6}t^2$
2	Мертель — зерно < 0,5 мм (30 % ZrO <sub>2</sub> )	3100	—
3	Смесь — зерно < 5 мм (30 % ZrO <sub>2</sub> )	3200	$1,9 - 0,9 \cdot 10^{-3}t + 0,4 \cdot 10^{-6}t^2$
4	Плитка — 600×500×100 мм (31 % ZrO <sub>2</sub> , 48 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3200	$4,5 - 3,78 \cdot 10^{-3}t + 2,1 \cdot 10^{-6}t^2$
5	Брус — 1000×500×200 мм (44 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2200	$1,15 + 0,2 \cdot 10^{-3}t$
6	Кирпич теплоизоляционный (37 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 10 МПа)	1150	$0,22 + 0,375 \cdot 10^{-3}t - 0,125 \cdot 10^{-6}t^2$
7	Брус AZS-41 RC (41 % ZrO <sub>2</sub> )	3900	$4,5 - 2,3 \cdot 10^{-3}t + 1,93 \cdot 10^{-6}t^2$
	Плитка теплоизоляционная:		
8	с 67 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900	$0,28 + 0,1 \cdot 10^{-3}t$
9	с 37 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	$0,1 + 0,1 \cdot 10^{-3}t$
10	волокнистая	290	$0,042 + 0,165 \cdot 10^{-3}t$
11	с 52 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800	$0,23 + 0,1 \cdot 10^{-3}t$

ют мултициркониевой плиткой толщиной 100 мм (см. рис. 2, поз. 4). В кладке дна использована крупноформатная плитка ERMOLD 300 фирмы SEFPRO (Франция). Изготовленная методом вибролитья из плавнелитых AZS-зерен, она имеет высокую коррозионную стойкость к расплаву стекла, воздействию пара и тепловому шоку. Ее очевидным достоинством является незначительное термическое расширение. Плиты ERMOLD 300 укладывают без температурных швов. Они создают плотную основу для монолитной футеровки (см. рис. 2, поз. 3), выполняемой крупнозернистой мултициркониевой смесью, затворяемой водой и затвердевающей в течение 30 мин при температуре окружающей среды. Этот слой футеровки рассматривают в качестве основного способа защиты кладки дна от проникновения расплава металла. Следует отметить, что безопасность дна будет обеспечена при условии, что в процессе первичного нагрева печи монолитная структура этого слоя не будет нарушена в результате термического расширения нижерасположенных слоев кладки из формованных огнеупоров. Для сохранения целостности монолитной футеровки фирма SEFPRO предложила двухслойную (по 50 мм) заливку дна крупнозернистой смесью. В этом случае для верхнего слоя, защищенного нижним слоем от перемещения формованных изделий во время нагрева печи, создаются условия для свободного термического расширения и сохранения целостности монолитной плиты. Верхний слой безопасности (5 мм) выполняется водным раствором мелкозернистого мултициркониевого мертеля (см. рис. 2, поз. 2). После затвердевания на него укладывают AZS-плитку. Общая толщина кладки дна ванны 785 мм.

При конструировании теплоизоляции стен ванны учитывают особенности коррозии огнеупорной кладки [15]. Для уменьшения износа брусьев по швам примыкания в холодной футеровке предусмотрен разрыв шириной 30 мм. На рис. 3 неизолированные фрагменты поверхности стен обозначены с индексом (например, ПА). Теплопередача через эти участки происходит при естественном теплообмене на наружной поверхности стен.

Ниже принудительно охлаждаемого участка стены (250 мм) устанавливают съемную теплоизоляцию высотой 250 и толщиной 200 мм (см. рис. 2, 3). Известно, что в результате вертикальной ячеистой коррозии в огнеупоре на границе раздела трех фаз (газ — расплав — огнеупор) образуется коррозионная полость. Интенсивное растворение AZS-огнеупора наблюдается также на участке стены, расположенном ниже поверхности стекломассы, на глубине до 350 мм. В процессе эксплуатации печи при достижении критической толщины огнеупора в коррозионной полости (20–25 мм) съемную теплоизоляцию

снимают и на ее место устанавливают защитную плитку (AZS-33 FC) высотой 500 и толщиной 75 или 100 мм. Тем самым создают условия для продления срока службы стен ванны. Незначительный износ остальной части палисадного бруса (~50 мм) позволяет увеличить толщину холодной футеровки до 300 мм. Следует отметить, что унификация типоразмеров теплоизоляционных плит обеспечивает технологичность кладки холодной футеровки стен ванны.

Выполним оценку энергоэффективности футеровки варочного бассейна. Рассмотрим теплопередачу через дно ванны. Расчетная схема показана на рис. 2, результаты расчета приведены в табл. 1. При конструировании варочного бассейна, предназначенного для варки всех марок тарных стекол, состав футеровки адаптируют к эффективной теплопроводности окрашенного (оптически плотного) стекла. Требование к футеровке формализуют температурой стекла на дне ванны при граничных условиях естественной конвекции: для зеленого стекла  $t_{\text{дн}} \geq 1200$  °С, что соответствует динамической вязкости 102 Па·с, при которой стекло находится в текучем состоянии. Понятно, что при переходе к варке прозрачного стекла температура на дне ванны будет существенно выше. Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что при  $K \leq 1,0$  Вт/(м<sup>2</sup>·К) рассмотренная структура кладки обеспечивает температуру зеленого стекла на дне ванны, превышающую ее минимально допустимое значение. Следовательно, термическое сопротивление энергоэффективной структуры футеровки дна ванны должно соответствовать условию:  $R \geq 1,0$  м<sup>2</sup>·К/Вт. Этот вывод, во-первых, согласуется с данными публикаций [5, 17], в которых термическое сопротивление кладки дна для зеленого стекла принято равным 0,98 и 1,0 м<sup>2</sup>·К/Вт соответственно. Во-вторых, вывод не подтверждает обоснованность задания коэффициента теплопередачи  $K$  для дна ванны в работах, описанных в публикациях [14] и [18]: 5 и 3,89 Вт/(м<sup>2</sup>·К) соответственно. В подтверждение последнего рассмотрим следующий пример.

Данные, приведенные в публикации [18], позволяют рассчитать параметры теплопередачи через дно ванны при  $K = 3,89$  Вт/(м<sup>2</sup>·К). Эффективная теплопроводность стекла представлена выражением  $\lambda_{\text{эфф}} = 213,0 - 0,3698T + 1,658 \cdot 10^{-4}T^2$  Вт/(м<sup>2</sup>·К). При средней температуре поверхности стекломассы 1369,1 °С температура придонного слоя расплава составляет 1270,7 °С, а плотность теплового потока в окружающую среду 4828,2 Вт/м<sup>2</sup>. Столь высокий уровень потерь теплоты через дно ванны является недопустимым для стекловаренных печей, что свидетельствует о некорректном задании параметра  $K$ . Для сравнения: при  $K = 1,0$  Вт/(м<sup>2</sup>·К) придонная температура стекла равна 1354,0 °С, а тепловой поток составляет 1324,1 Вт/м<sup>2</sup>. Данные параметры в

большей мере соответствуют практике работы стекловаренных печей.

В целом потери теплоты через дно ванны (зеленое / бесцветное стекло) составляют 132,12 / 152,10 кВт (см. табл. 1), или 40,77 и 46,93 кДж/кг соответственно. Расчет потерь теплоты через стенки варочного бассейна является более сложной процедурой. На наружной поверхности палисадного бруса выделяют участки, теплопередача через которые определяется различными граничными условиями (см. рис. 3). Для получения объективной информации расчет потерь теплоты выполняют для 1-го метра длины стен в зонах варки и освещения. При этом в зоне освещения выделяют длину (1,4 м) вертикальной стенки протока, которая не изолируется. Верхнюю часть стенки (1,4×0,25 м) охлаждают воздухом ( $w_v = 50$  м/с). Расчет теплопередачи через остальную часть стенки (1,4×0,925 м) выполняют при граничных условиях естественной конвекции. Потери теплоты для зеленого и бесцветного стекла через неизолированную стенку протока составляют 26,034 и 27,214 кВт соответственно.

Параметры теплопередачи через выделенные участки стен на длине 1 м приведены в табл. 3 и 4. Длина стен (с учетом карманов) в зоне варки равна 35,118 м. Потери теплоты через стены в зоне варки для зеленого и бесцветного стекла составляют 235,045 и 240,362 кВт соответственно. В зоне освещения длина теплоизолированной стены 11,9 м. Потери теплоты через стены в зоне освещения 94,906 и 98,795 кВт соответственно

для зеленого и бесцветного стекла. Общие потери теплоты через стены ванны для зеленого и бесцветного стекла составляют 355,99 и 366,37 кВт, или 109,85 и 113,05 кДж/кг соответственно.

Таким образом, абсолютные потери теплоты через футеровку варочного бассейна для зеленого и бесцветного стекла равны 488,11 и 518,47 кВт соответственно, а в расчете на 1 кг сваренного стекла 150,6 и 160,0 кДж/кг, или 3,91 и 4,16 % от 3,8 МДж/кг соответственно.

Результаты расчета, приведенные в табл. 3 и 4, позволяют определить средневзвешенные параметры теплопередачи через стены ванны. К этим параметрам относят  $\bar{q}$  — среднюю плотность теплового потока,  $t_{cp}$  — среднюю температуру внутренней поверхности стенки и  $\bar{K}$  — средний коэффициент теплопередачи.

Высокая плотность теплового потока через боковые стенки (табл. 5) в значительной степени определяется потерями теплоты через участок бруса с принудительным воздушным охлаждением. Вторыми по величине являются потери теплоты через разрывы в холодной футеровке. Обе статьи потерь теплоты технологически обуслов-

Таблица 5. Усредненные параметры теплопередачи через боковую стенку ванны

Параметр	Зона варки		Зона освещения	
	зеленое стекло	бесцветное стекло	зеленое стекло	бесцветное стекло
$\bar{q}$ , Вт/м <sup>2</sup>	4867,6	4977,7	4253,5	4427,8
$t_{cp}$ , °С	1298,7	1363,2	1321,0	1407,6
$\bar{K}$ , Вт/(м <sup>2</sup> ·К)	3,84	3,73	3,29	3,21

Таблица 3. Результаты расчета теплопередачи через боковую стенку ванны длиной 1 м в зоне варки (зеленое/бесцветное стекло)

Параметр	Расчетный участок				
	I	II	IIA	III	IIIA
$t_{вн}$ , °С	1369,1	1339,0/1366,4	1339,0/1366,4	1278,9/1361,2	1278,9/1361,2
$t_{1-2}$ , °С	—	1272,5/1299,1	—	1242,6/1223,1	—
$t_{2-3}$ , °С	—	946,8/966,2	—	1071,1/1138,1	—
$t_{3-4}$ , °С	—	—	—	712,6/755,2	—
$t_{нар}$ , °С	159,4	115,4/117,2	423,9/429,3	82,3/86,4	411,6/428,3
$q$ , Вт/м <sup>2</sup>	18724,7	1273,3/1309,2	14541,2/14959,0	678,3/745,5	13651,4/14879,8
$F$ , м <sup>2</sup>	0,25	0,23125	0,01875	0,809375	0,065625
$Q$ , Вт	4681,2	294,4/302,8	272,6/280,5	549,0/603,4	895,8/976,5
$Q_{\Sigma}$ , Вт			6693,0/6844,4		

Таблица 4. Результаты расчета теплопередачи через боковую стенку ванны длиной 1 м в зоне освещения (зеленое / бесцветное стекло)

Параметр*	Расчетный участок						
	I	II	IIA	III	IIIA	IV	IVA
$t_{вн}$ , °С	1415,3	1387,1/1412,8	1387,1/1412,8	1350,3/1409,6	1350,3/1409,6	1277,5/1403,6	1277,5/1403,6
$t_{1-2}$ , °С	—	1319,2/1344,2	—	1305,8/1359,2	—	1241,2/1364,6	—
$t_{2-3}$ , °С	—	980,8/999,0	—	1090,1/1108,8	—	1070,0/1172,6	—
$t_{3-4}$ , °С	—	—	—	825,3/798,3	—	711,9	—
$t_{нар}$ , °С	128,2	118,5/120,2	434,0/439,2	93,3/101,6	426,1/438,5	82,2/88,5	411,3/437,3
$q$ , Вт/м <sup>2</sup>	19946,4	1336,6/1370,9	15271,4/15674,2	862,6/1010,3	14713,0/15623,7	677,2/781,2	13631,0/15529,2
$F$ , м <sup>2</sup>	0,25	0,23125	0,01875	0,4625	0,0375	0,809375	0,065625
$Q$ , Вт	4986,6	309,1/317,0	286,3/293,9	399,0/467,3	551,7/585,9	548,1/632,3	894,5/1019,1
$Q_{\Sigma}$ , Вт				7975,3/8302,1			

\*  $F$  — площадь выделенной поверхности (см. рис. 3);  $Q$  — потери теплоты через выделенную поверхность;  $Q_{\Sigma}$  — общие потери теплоты на 1 м длины стенки.

лены и не подлежат сокращению. Низкие потери теплоты через теплоизолированные участки бруса свидетельствует об эффективности использованной теплоизоляции. Как следствие, средние значения коэффициента теплопередачи в зонах варки и осветления для зеленого и бесцветного стекла характеризуются относительно низкими значениями (см. табл. 3 и 4). В целом для стен варочного бассейна средневзвешенный коэффициент теплопередачи для зеленого и бесцветного стекла равен 3,66 и 3,56 Вт/(м<sup>2</sup>·К) соответственно; эти значения сопоставимы с представленными в публикации [5]:  $K = 3,57$  Вт/(м<sup>2</sup>·К). В то же время они значительно ниже, чем принятые в публикациях [14] и [18]: 5 и 5,57 Вт/(м<sup>2</sup>·К) соответственно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Энергоэффективность варочного бассейна определяют теоретические затраты теплоты на стекловарение и потери теплоты в окружающую среду. Первые из них относят к «несжимаемым»

## Библиографический список

1. **Beerkens, R.** Energy efficiency benchmarking of glass furnaces / R. Beerkens, H. Limpt, G. Jacobs // Glass Science and Technology. — 2004. — Vol. 77, № 2. — P. 47–57.
2. **Beerkens, R.** Energy efficiency benchmarking of glass furnaces / R. Beerkens, H. Limpt // 62th conference on glass problems : Ceramic Engineering and Science Proceedings. — 2008. — Vol. 23, № 1. — P. 93–105.
3. **Sardeshpande, V.** Model based energy benchmarking for glass furnace / V. Sardeshpande, U. Gaitonde, R. Banerjee // Energy Conversion and Management. — 2007. — Vol. 48, № 10. — P. 2718–2738.
4. **Beerkens, R.** Energy balances of glass furnaces: parameters determining energy consumption of glass melt processes / R. Beerkens // Ceramic Engineering and Science Proceedings. — 2008. — Vol. 28, № 1. — P. 102–116.
5. **Дзюзер, В. Я.** Проектирование энергоэффективных стекловаренных печей / В. Я. Дзюзер, В. С. Швыдкий. — М. : Теплотехник, 2009. — 340 с.
6. **Beerkens, R.** Energy saving options for glass furnaces and recovery of heat from their flue gases and experiences with batch and cullet pre-heaters applied in the glass industry / R. Beerkens // 69th conference on glass problems: ceramic engineering and science proceedings. — 2009. — Vol. 30, № 1. — P. 143–162.
7. **Madvate, C.** Calculation of the theoretical energy requirement for melting technical silicate glasses / C. Madvate // J. Am. Ceram Soc. — 1998. — Vol. 81, № 12. — P. 3300–3306.
8. **Verheijen, O.** Thermal and chemical behavior of glass forming batches / O. Verheijen. — Eindhoven : Technische Universiteit Eindhoven, 2003. — 209 p.
9. **Дзюзер, В. Я.** Теоретические затраты теплоты на стекловарение / В. Я. Дзюзер, В. С. Швыдкий, Е. Б. Садыков // Стекло и керамика. — 2012. — № 7. — С. 3–5.
10. **ГОСТ Р 56828.28–2017.** Наилучшие доступные технологии. Производство стекла. Аспекты повышения энергетической эффективности. — М. : Стандартинформ, 2019.
11. **Trier, W.** Glass furnace: design construction and operation / W. Trier. — Sheffield : Society of Glass Technology, 1987. — 285 p.
12. **Beerkens, R.** Advanced heating techniques for glass melting / R. Beerkens, J. Schaaf. — Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2002. — 44 p.
13. **Beerkens, R. G. C.** Energy efficiency benchmarking of glass furnaces / R. G. C. Beerkens, H. Limpt // Proceedings of 62nd Conference on Glass Problems, University of Illinois Urbana-Campaign, United States, 16–17 October 2001.
14. **Khoshmanesh, K.** Reduction of fuel consumption in an industrial glass melting furnace / K. Khoshmanesh, A. Z. Kouzani, S. Nahavandi, A. Abbasi // Conference Paper : TENCON 2007 – 2007 IEEE Region 10 Conference.
15. **Dzyuzer, V. Ya.** Use of refractories in the melting tank of a high-production-capacity glass melting furnace / V. Ya. Dzyuzer // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 59, № 5. — P. 435–440.
16. **Дзюзер, В. Я.** Служба огнеупоров в варочном бассейне высокопроизводительной стекловаренной печи / В. Я. Дзюзер // Новые огнеупоры. — 2018. — № 9. — С. 3–9.
17. **Дзюзер, В. Я.** Анализ параметров качества плавнелитых AZS-огнеупоров для стекловаренных печей / В. Я. Дзюзер // Новые огнеупоры. — 2021. — № 4. — С. 3–9.
18. **Moreau, R.** Verschleiß von Wannenböden Technische Gegenmaßnahmen / R. Moreau // Fachberichte: Sprechsaal. — 1986. — Bd. 119, № 8. — S. 696–701.
19. **Pilon, L.** Three-dimensional flow and thermal structures in glass melting furnaces. Part I. Effects of the heat flux distribution / L. Pilon, G. Zhao, R. Viskanta // Glass Science and Technology. — 2002. — Vol. 75, № 2. — P. 55–68. ■

Получено 04.08 21

© В. Я. Дзюзер, 2021 г.

УДК 666.974.2:666.76

## БЕСЦЕМЕНТНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ.

### Часть 11. Коллоидно-химический аспект технологии\*

С позиций коллоидной химии дисперсных систем рассмотрены механизмы взаимодействия между частицами и агрегативная устойчивость суспензий как матричных систем БЦОБ. При рассмотрении седиментационной устойчивости показано, что значительное ее увеличение или достижение полной седиментационной устойчивости достигается высокой концентрацией суспензий, их повышенной полидисперсностью, а также стабилизацией. Предложены критерии оценки эффективности применения дефлокулянтов в технологии БЦОБ и приведена сопоставительная оценка их разжижающего эффекта применительно к ВКВС боксита. Отмечено существенное преимущество для дефлокулянтов композиционного (органоминерального) состава по сравнению с традиционными. Показан стабилизирующий эффект применения высокодисперсного кварцевого стекла при получении ВКВС на основе боксита и корунда. Охарактеризовано влияние сушки материалов на основе ВКВС на их структурообразование.

**Ключевые слова:** бесцементные огнеупорные бетоны (БЦОБ), керамобетоны, ВКВС, матричная система, агрегативная и седиментационная устойчивость, дефлокулянты, межфазная поверхность, ионный потенциал (ИП), наночастицы, гетеростабилизация.

Одна из основных технологических задач в производстве и применении бесцементных огнеупорных бетонов (БЦОБ) состоит в получении исходных формовочных систем с минимальным содержанием дисперсионной среды (воды с добавками разжижителей или регуляторов реотехнологических свойств смеси) с одновременным обеспечением требуемых формовочных характеристик [1–6].

Если анализировать вяжущую (матричную) систему огнеупорных бетонов как основного потребителя жидкости [7–14], то ее расход определяется следующими факторами. В самом общем случае для превращения сухого порошка в суспензию или мокромолотого материала в ВКВС требуется некоторое количество жидкости, необходимой для образования адсорбционного монослоя, создания граничного сольватного слоя определенной толщины, заполнения пустот между частицами с их граничными сольватными оболочками при полной их дезагрегации в условиях наиболее плотной упаковки. Если в

этом аспекте рассматривать бетонную смесь, то дополнительными статьями расхода жидкости является фактор ее связывания в ориентированных граничных оболочках на поверхности зерен заполнителей [1–4, 15, 16].

В настоящей статье на конкретных примерах рассмотрены некоторые наиболее важные с точки зрения технологии огнеупорных бетонов вопросы коллоидной химии. Имея в качестве объектов исследования реальные вещества и материалы, современная коллоидная химия является пограничной областью знания, которая объединяет физическую химию и физику поверхностных явлений и дисперсных систем [17–22]. С точки зрения коллоидной химии формовочные системы для получения новых огнеупорных бетонов могут характеризоваться как предельно концентрированные дисперсные системы с исключительно высокой степенью полидисперсности.

#### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ И АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СУСПЕНЗИЙ КАК МАТРИЧНЫХ СИСТЕМ БЦОБ

Обобщая анализ основных коллоидно-химических и реологических закономерностей поведения бетонных смесей, следует отметить, что для каждой конкретной системы параметры технологического процесса могут существенно различаться. Однако общим остается положение, что свойства материала при этом «синтезируются» в течение всего технологического цикла с момента возникновения поверхности раздела между фазами до завершения формирования структуры с прочны-

\* Продолжение. Части 1–10 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 9 и 11 за 2019 г., № 1, 3, 7 и 9 за 2020 г., № 1, 5, 6 и 8 за 2021 г.



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

ми необратимо разрушающимися контактами. В связи с этим процесс формирования структуры требует непрерывного физико-химического управления структурно-реологическими свойствами бетонных смесей. Одна из общих задач технологии огнеупорных бетонов состоит в предельно возможном уменьшении влажности исходных формовочных систем.

Содержание разных форм связи воды в бетонной смеси в исключительной степени определяет физико-механические и эксплуатационные характеристики огнеупорного бетона. В связи с этим их регулирование является одной из основных технологических задач. К примеру, эффективное управление свойствами бетонной смеси может основываться на физико-химическом факторе за счет изменения природы поверхности твердой фазы и ослабления взаимодействия между частицами. Технологически это достигается введением электролитов-разжижителей, ПАВ или добавок, регулирующих скорость твердения, и т. д.

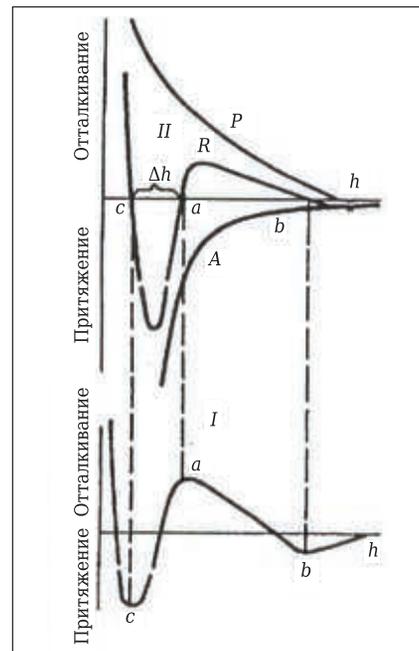
Поскольку реотехнологические характеристики бетонных смесей оцениваются преимущественно свойствами их матричной системы, необходимы анализ и учет факторов, определяющих их агрегативную устойчивость. Между тем следует отметить, что одним из сложных и недостаточно разработанных вопросов коллоидной химии является взаимосвязь между интенсивностью взаимодействия дисперсных частиц как между собой, так и со средой и их агрегативной устойчивостью [16–22].

Известно, что между частицами действуют как силы притяжения, обуславливающие их сближение и коагуляцию, так и силы отталкивания, приводящие к стабилизации дисперсной системы. К числу первых относятся силы Ван-дер-Ваальса – Лондона, силы притяжения постоянных диполей, а также диполей, возникающих при поляризации двойных ионных слоев. В растворах электролитов проявляются силы ионно-электростатического происхождения, возникающие при перекрытии двойных слоев и вызывающие отталкивание частиц одинаковой природы.

В развитие физической теории устойчивости коллоидных систем (теория ДЛФО) введено [19, 21] представление о структурной составляющей расклинивающего давления, связанной с перекрытием граничных слоев жидкости, окружающей взаимодействующие частицы. Считается, что структура слоев жидкости вблизи поверхности раздела отличается от структуры объемной жидкости и в случае лиофильных поверхностей такие структурные изменения распространяются на значительные (до десятков нанометров) расстояния от твердой поверхности [16–21]. Граничные слои жидкости оказывают сопротивление как сближению, так и разделению частиц (структурный фактор).

На основе исследований водных дисперсных систем кристаллического и аморфного  $\text{SiO}_2$  [1–4, 16, 20, 22] показано, что структурная составляющая энергии взаимодействия частиц определяется природой вещества и в значительной степени зависит от pH, температуры, концентрации и типа электролита. Кроме того, для ряда реальных дисперсных систем устойчивость может обеспечиваться за счет адсорбции на межфазной границе полимеров и ПАВ.

Для ионно-стабилизированных дисперсных систем, к которым относятся практически все водные матричные системы для огнеупорных бетонов, типичная зависимость энергии взаимодействия частиц от расстояния между их поверхностями показана на рис. 1. В основе механизма коагуляции и устойчивости дисперсных систем по теории ДЛФО лежит рассмотрение суммарного действия сил разной природы (см. рис. 1). Величину этих сил в функции расстояния между частицами  $h$  выражают графически, где силы притяжения  $A$  имеют отрицательное значение, а силы отталкивания  $P$  — положительное. Результирующая составляющая этих сил показана кривой  $R = P - A$ . С видом силовой кривой связана энергетическая функция взаимодействия частиц (см. рис. 1, II), которая в самом общем случае имеет два потенциальных минимума (ямы)  $b$  и  $c$  и энергетический барьер  $a$ . При коагуляции и агрегации происходит



**Рис. 1.** Суммарная силовая (I) и потенциальные (II) кривые взаимодействия между тонкодисперсными частицами в воде: A — кривая сил притяжения; P — кривая сил отталкивания; R — результирующая кривая сил притяжения и отталкивания; c — первый потенциальный минимум; b — второй потенциальный минимум; a — энергетический барьер сил отталкивания; h — расстояние между частицами

фиксация частиц на расстояниях, соответствующих первой  $s$  или второй потенциальной яме  $b$ . В соответствии с данными [19–21] процессы, связанные с взаимодействием частиц во втором потенциальном минимуме, принято называть *агрегацией*, а с их фиксацией в первом минимуме — *коагуляцией*. Возможность фиксации частиц в первом потенциальном минимуме ограничивается наличием энергетического барьера  $a$ , существование которого является важнейшим стабилизирующим фактором дисперсных систем. Величина последнего зависит от размера и формы частиц, их поверхностного потенциала, состава дисперсионной среды.

При получении БЦОБ разных составов в качестве одного из компонентов их матричной системы часто применяют кремнеземистые материалы: высокодисперсный плавный кварц, микрокремнезем, кремнезоли [1–14]. В этой связи целесообразно рассмотреть диаграмму парного взаимодействия частиц  $\text{SiO}_2$  разного диаметра, диспергированных в среде с переменным рН, рассчитанную и построенную ранее [16, 20]. Результаты расчетов представлены в виде диаграммы (рис. 2), на которой в зависимости от рН (или силы поверхностного потенциала) и отношения размеров частиц  $r_1 = 1$  мкм и частиц других размеров  $r_2$  отмечены области, соответствующие разным по устойчивости состояниям системы (области I–IV). Диаграмма построена в соответствии с рекомендациями [20]: потенциал поверхности частиц  $\epsilon$  принимался равным  $\zeta$ -потенциалу и вычислялся из соотношения  $\epsilon = -13,2 (\text{pH}-2)$  мВ; постоянную молекулярного взаимодействия  $A$  принимали равной  $1 \cdot 10^{-19}$  Дж; ионная сила раствора соответствовала дебаев-

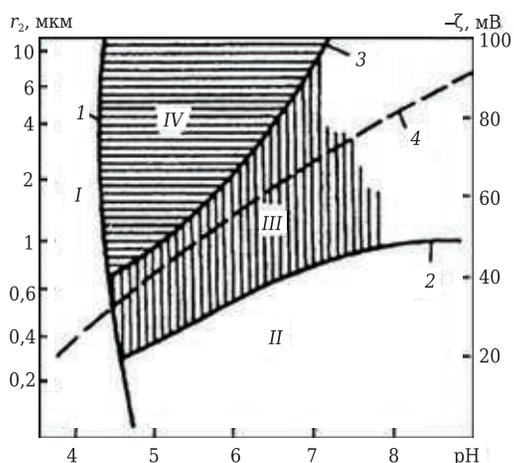
скому радиусу экранирования  $1/\kappa = 5$  нм. Ионы гидроксила в данном случае являются потенциалоопределяющими, и с ростом рН увеличивается поверхностный потенциал. В соответствии с экспериментальными данными [22]  $\zeta$ -потенциал частиц твердой фазы суспензий  $\text{SiO}_2$  по мере роста их рН растет (см. рис. 2, кривая 4). Как следует из диаграммы, для слабо заряженных частиц всех размеров (область I) характерно отсутствие препятствий взаимному сближению. Увеличение заряда частиц в относительно узком диапазоне рН приводит к появлению потенциального барьера отталкивания, максимум которого соответствует сближению микрообъектов до расстояния 5 нм. Коагуляционное взаимодействие, связанное с преодолением потенциального барьера, вне границ области I маловероятно.

В то же время относительно высокое содержание электролитов обуславливает возникновение дальнего потенциального минимума, способствующего взаимной фиксации частиц с сохранением жидкой прослойки. При  $\text{pH} = 4,5 \div 5,0$  этот минимум соответствует зазору 25–27 нм. Вероятность нахождения во втором минимуме снижается по мере уменьшения размеров взаимодействующих микрообъектов (области II, III, IV). В области щелочных сред координата минимума смещается к 40 нм с одновременным снижением его глубины в 2,5 раза, что приводит к уменьшению прочности взаимной фиксации частиц и облегчает их отрыв при течении системы.

Ввиду высокой полидисперсности формовочных систем важное значение для получения огнеупорных бетонов [1–4] приобретает вопрос о взаимодействии частиц с существенно различающимися размерами. В частности, с точки зрения процессов структурообразования огнеупорных бетонов и их прочностных свойств (в свежесформованном состоянии) представляет интерес схема взаимодействия мелких и крупных частиц [20]. Показано, что из мелких частиц, находящихся в молекулярном поле крупных, может возникнуть жесткая решетка повышенной прочности. В этом случае крупные частицы армируют систему мелких, которые, в свою очередь, играют роль связующих элементов.

### СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

Следует отметить, что кроме агрегативной устойчивости важнейшей коллоидно-химической и технологической характеристикой многообразных дисперсных систем литевой консистенции является их седиментационная устойчивость [1, 22–25]. Показано [1, 16], что значительное увеличение или достижение условий полной устойчивости к расслаиванию возможно при повышенной концентрации суспензий и высокой степени полидисперсности частиц их твердой фазы. Важным при этом является также присутствие в ча-



**Рис. 2.** Диаграмма взаимодействия частиц радиусом  $r_1 = 1$  мкм с частицами других размеров  $r_2$  при изменении рН ВКВС плавного кварца: I — область преимущественной коагуляции в первом минимуме, высота потенциального барьера менее  $8 \cdot 10^{-20}$  Дж; II–IV — области дальней агрегации, потенциальный барьер  $> 8 \cdot 10^{-20}$  Дж, глубина второго минимума  $< 4 \cdot 10^{-20}$  Дж [1, 16–18] (II),  $1 \cdot 10^{-20}$  Дж (III),  $> 8 \cdot 10^{-20}$  Дж (IV); 1–3 — границы между областями; 4 — зависимость  $\zeta$ -потенциала от рН ВКВС

стицах твердой фазы наночастиц. Кроме того, экспериментально установлено, что седиментационная устойчивость суспензий кварцевого стекла существенно возрастает после их разжижения и стабилизации. Так, при изучении суспензий кварцевого стекла [26] установлено, что их стабилизация механическим перемешиванием увеличивает седиментационную устойчивость. Учитывая, что вязкость стабилизированной суспензии существенно ниже, чем у исходной, возникает вопрос о механизме этого эффекта: ведь снижение вязкости должно приводить к увеличению скорости осаждения. Этот эффект, очевидно, обусловлен тем, что в процессе стабилизации существенно увеличивается агрегативная устойчивость суспензий, характеризующаяся величиной электрокинетического  $\zeta$ -потенциала частиц их твердой фазы. Известно, что он является одним из важнейших параметров двойного электрического слоя (ДЭС), обуславливающего эффект отталкивания частиц, что и определяет седиментационную устойчивость суспензий.

Известно, что осаждаемость может быть связана как с агрегативной, так и с кинетической неустойчивостью. Осаждаемость ВКВС крайне нежелательна, так как может приводить к ряду отрицательных технологических последствий, например к неравномерности фракционного состава и свойств материала по его объему. С учетом того что ВКВС характеризуются полидисперсным составом и, как правило, содержат значительную долю относительно крупных частиц (например, 30–100 мкм), склонность таких систем к осаждению (по сравнению с тонкодисперсными) усиливается.

При исследованиях седиментационной устойчивости ВКВС кварцевого стекла [23, 24] впервые было установлено, что закономерности осаждения крупных фракций в полидисперсных суспензиях определяются плотностью и вязкостью не жидкой фазы, как это считалось ранее (по уравнению Стокса), а непосредственно суспензии в соответствии с уравнением

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2(\rho_s - \rho_d)g}{K_s \eta_d}, \quad (1)$$

где  $v$  — скорость осаждения частиц в полидисперсных суспензиях;  $r$  — радиус частиц;  $\rho_s$  и  $\rho_d$  — соответственно плотность частиц и суспензии;  $g$  — ускорение свободного падения;  $K_s$  — структурный фактор;  $\eta_d$  — вязкость суспензии.

На рис. 3 по данным [23] показана зависимость логарифма скорости осаждения фракций кварцевого стекла в ВКВС того же состава от их гидравлически эквивалентного диаметра. Зависимость рассчитана по уравнению Стокса, по уравнению (1) без учета структурного фактора  $K_s$  и по экспериментальным данным. Видно, что разница между кривыми 2 и 3 увеличивается по мере уменьшения размера частиц, т. е. факти-

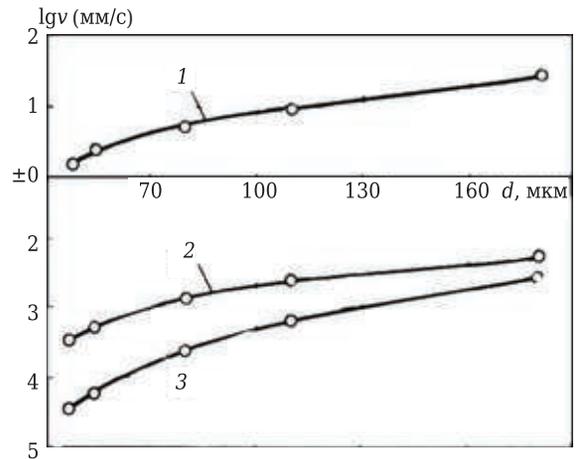
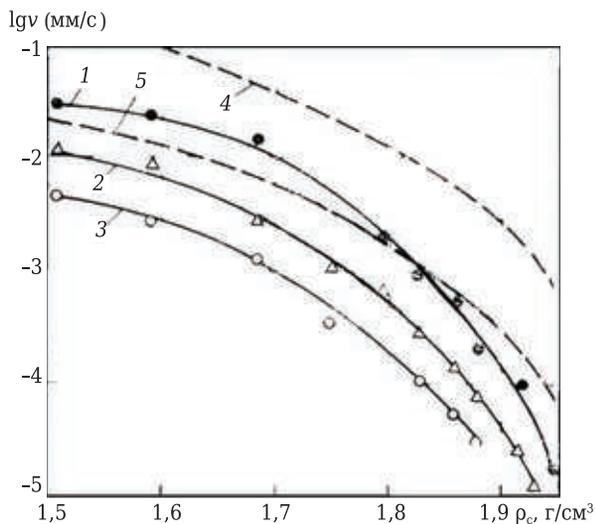


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости осаждения  $\lg v$  частиц от их диаметра  $d$  в ВКВС кварцевого стекла ( $C_v = 0,72$ ): 1 — рассчитанная по уравнению Стокса; 2 — по уравнению без учета структурного фактора; 3 — экспериментальные данные

ческая седиментационная устойчивость последовательно улучшается по сравнению с расчетной. С учетом этой разницы в уравнении (1), а также структурного фактора ( $K_s = 2 \div 10$ ) экспериментальные и расчетные показатели совпадают. В данном случае при равной концентрации суспензии и переменной дисперсности крупных фракций структурный фактор  $K_s$  (фактор стесненности осаждения) определяется размерами частиц. Из сопоставления кривых рис. 3 следует, что разница между расчетной скоростью по Стоксу и реальной достигает нескольких порядков.

Существенным фактором, определяющим седиментационные свойства ВКВС, является их реологическая характеристика. Осаждаемость оценивается прежде всего той величиной вязкости, которая присуща системе при низких напряжениях сдвига. Последнее обусловлено тем, что даже самые крупные частицы (до нескольких миллиметров) развивают в суспензии при осаждении незначительные напряжения сдвига, поэтому суспензии с ньютоновским или дилатантным характером поведения при прочих равных условиях менее седиментационно устойчивы, чем тиксотропные.

На рис. 4 показаны зависимость скорости осаждения разных фракций среднезернистой ВКВС кварцевого стекла от ее плотности (кривые 1–3), а также расчетные по формуле (1) скорости осаждения для фракций 63 и 160 мкм. Экспериментально полученные и рассчитанные по формуле (1) скорости осаждения крупных частиц существенно различаются. Еще меньшие скорости осаждения частиц, чем следует из формулы (1), вероятно, обусловлены следующим. При стесненном падении частиц становится существенным восходящий поток жидкости, вытесняемый оседающими частицами; происходят многочис-



**Рис. 4.** Зависимость  $lgv$  (мм/с) частиц разных размеров от плотности суспензии кварцевого стекла  $\rho_c$ : 1 — размер частиц 315 мкм; 2 — 160 мкм; 3 — 63 мкм; 4 — рассчитанная по формуле (1) скорость осаждения частиц размером 160 мкм; 5 — то же частиц размером 63 мкм

ленные соударения осаждающихся частиц. В результате этих изменчивых и сложных воздействий извилистость пути частицы возрастает. Еще большее влияние оказывает тот факт, что суспензия по мере осаждения частиц существенно сгущается и, таким образом, оказывает постепенно возрастающее сопротивление. Кроме того, собственная вязкость суспензии в процессе эксперимента, продолжающегося от 5–8 до 80–200 ч, может существенно повышаться (явление загустевания). Наконец, наблюдаемая разница частично обусловлена тем, что гидравлически эквивалентный диаметр зерен оказывается меньше, чем ситовый [24].

Седиментационная устойчивость суспензий может повышаться также их частичной коагуляцией или введением тонкодисперсных добавок. Коагуляция высококонцентрированных суспензий приводит к увеличению кинетической устойчивости, что достигается образованием пространственной сетки (коагуляционной структуры), прочность которой достаточна для удержания системы в устойчивом состоянии. Показано [24], что полная седиментационная устойчивость высококонцентрированных полидисперсных керамических суспензий, в том числе содержащих зернистый наполнитель, достигается в том случае, если напряжения сдвига, развиваемые максимальной по размеру частицей, не превосходят ее статический предел текучести  $P_{кр}$ . Расчет величины  $P_{кр}$  при этом производится по формуле

$$P_{кр} = \frac{0,3d_{max}(\rho_1 - \rho_0)}{6}, \quad (2)$$

где  $d_{max}$  — максимальный (по диаметру) размер частиц;  $\rho_1$  и  $\rho_0$  — соответственно плотность твердой фазы и суспензии.

### ОБ ЭФФЕКТЕ АУТОСТАБИЛИЗАЦИИ ВКВС. ДЕФЛОКУЛЯНТЫ И КРИТЕРИИ ИХ ЭФФЕКТИВНОСТИ

Процесс разжижения (дефлокуляции) как необходимый элемент получения литых БЦОБ достаточно широко присутствует в технологии не только традиционных фарфоро-фаянсовых изделий, но и технической керамики. При этом, как правило, экспериментальным путем определяются оптимальный «литейный» интервал значений pH шликера и состав разжижающих добавок. Добавки существенно различаются по составу и pH соответствующих растворов или суспензий. Так, pH самых распространенных в технологии получения БЦОБ добавок жидкого стекла составляет 11–12, триполифосфата натрия (ТПФ) 8,5–9,3, полиэлектролита марки Darvan 7,9–8,1, поликарбоксилатного эфира Castament FS-20 4,3–4,6, лимонной кислоты 1–2, диспергирующих (дефлокулирующих) глиноземов в пределах 6–8.

Применительно к получению ВКВС разного состава как матричных систем керамобетонов аспекты регулирования их реотехнологических свойств, в том числе введением разжижающих или модифицирующих добавок, изучены достаточно основательно [1–4, 27–35]. Из обобщающих данных, приведенных в таблице, очевиден не только широкий спектр изученных дефлокулянтов, используемых в технологии как БЦОБ, так и ВКВС и керамобетонов, но и функциональное многообразие их применения. Общим для них является то, что все они используются применительно к реализации рассмотренных принципов оптимального разжижения и реотехнологического соответствия.

При производстве кварцевой керамики и керамобетонов на основе ВКВС из высокочистых исходных материалов ( $SiO_2 > 99\%$ ) подобные добавки, как правило, не вводятся, а оптимальный интервал pH (4,5–6) достигается за счет образования в системе кремниевой кислоты и «наработки» в процессе мокрого измельчения стабилизирующих наночастиц [1–3, 36–39]. Кроме того, первые ВКВС на основе чистого (99,2%  $SiO_2$ ) кварцевого песка были получены без разжижающих добавок, а их pH на конечной стадии мокрого измельчения находился в пределах 4,3–4,6 [16, с. 442]. При этом ВКВС характеризовались предельно высоким значением  $C_V$  (0,70–0,75), а пористость отливки на их основе находилась в пределах 11,5–14%. В этом случае также реализован тот же механизм стабилизации, что и в производстве ВКВС на основе аморфного  $SiO_2$ . Вполне вероятно, что немаловажную роль при этом играет и процесс аморфизации поверхности частиц кристаллического  $SiO_2$ .

Не менее существенна стабилизирующая роль высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС) в технологии получения и применения

Типы и состав дефлокулянтов, используемых при получении БЦОБ [1–4, 27–35]

Дефлокулянт	Состав, %		Содержание добавки, %	Производитель
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	органический компонент		
Диспергирующий глинозем марки:				
ADS	76	20,0	1–3	Фирма Alcoa
ADW1	80	18,0	1–3	
M-ADS1	91	7,0	1–3	
M-ADW1	96	2,7	1–3	
<i>Бинарные смеси вышеуказанных добавок</i>				
Комплексные органоминеральные разжижители КОМП-1, КОМП-2	ТПФ (67–80 %) + пластификатор СБ-5 на резорцинофурфурольной основе (20–33 %)		0,05–0,2	Опытная лабораторная разработка
Разжижитель С-3	На основе сульфированных нафталиноформальдегидных соединений (анионоактивные ПАВ)		0,1–0,3	Отечественное производство
Castament FS-10, Castament FS-20	Органические на основе поликарбоксилатных эфиров		0,1–0,2	Фирма SKW Polymers GmbH, Германия
Dollaflux SP, Dollaflux B	Органоминеральные на основе щелочных силикатов и гуминовых кислот, pH раствора > 12		0,1–0,2	Фирма Zimmer und Schwarz GmbH, Германия
Giessfix 162, Giessfix ZS	На основе щелочных силикатов, pH раствора > 12		0,1–0,2	То же
Reotan	На основе полиакрилата натрия		0,02–0,05	ООО «Ламберти-Рус», Россия

ВКВС на основе боксита [2–4, 10–13]. Следует отметить, что бесцементные корундовые бетоны на кремнезольной связке также получают, как правило, без применения дефлокулянтов [12, 13].

При анализе закономерностей стабилизации ВКВС кремнеземистого и алюмосиликатного составов было высказано предположение [2, с. 66, 40], что в процессе их мокрого измельчения и последующего механического перемешивания протекает своеобразная *аутостабилизация* системы. Аутостабилизация состоит в том, что разжижение суспензий и улучшение других их коллоидно-химических характеристик достигаются за счет образующегося при помолке и стабилизации коллоидного компонента (наночастиц) и одновременного активирования поверхности частиц твердой фазы, обладающей повышенным химическим сродством к коллоидному компоненту.

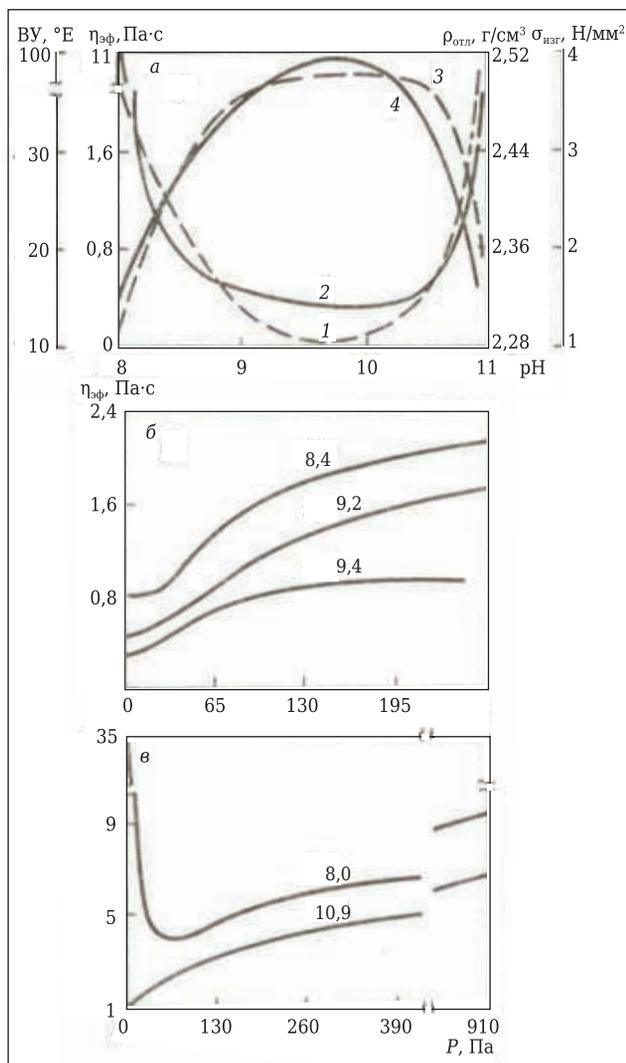
В технологии получения и применения ВКВС вопросы регулирования их реотехнологических свойств достаточно широко изучены на суспензиях кремнеземистого и высокоглиноземистого составов [1–4, 16]. При этом регулирование реологических свойств и стабилизация ВКВС осуществлялись как по реологическому принципу (метод механического перемешивания), так и по коллоидно-химическому (введение модификаторов — дефлокулянтов или разжижающих добавок). Максимальный эффект при этом достигался сочетанием реологического и коллоидно-химического принципов (смешанный принцип). Если для относительно простых по составу однокомпонентных ВКВС кремнеземистого состава максимальный эффект их разжижения достигается перемешиванием [1–4], то для высокоглиноземистых — введением дефлокулянтов в сочетании с перемешиванием [1–4]. В частности,

отмечено [3, 27–38], что механизм разжижения и стабилизации ВКВС в системах боксит – ВДКС, корунд – ВДКС, а также на основе высокоглиноземистого шамота весьма сложен и многогранен.

Сложность изучения подобных систем обусловлена как составом их минеральной фазы, так и дисперсионной среды. При этом исключительное влияние на реотехнологические свойства ВКВС оказывают присутствующие в жидкой фазе *кремниевые, алюмокремниевые кислоты*, а также *нанодисперсные частицы* твердой фазы, «нарабатываемые» в них в процессе мокрого измельчения и последующей стабилизации при перемешивании. В ВКВС, содержащих как корунд, так и SiO<sub>2</sub>, наночастицы кремнезема адсорбируются на поверхности более крупных частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, создавая вокруг них своеобразный «ореол» и обеспечивая тем самым эффект *гетеростабилизации* [3, 27, 34]. Поэтому представляется вполне обоснованным введение нами понятия о «*механизме наностабилизации*» разнородных (смешанных) суспензий. Предполагается, что этот механизм благоприятно сочетается с другими, определяемыми присутствием в ВКВС разжижающих добавок дефлокулянтов, в том числе композиционного состава, например органоминеральных [36, 37, 41]. В итоге достигается *синергетический эффект*, усиливающий влияние каждого из имеющих в системе компонентов.

Для оценки степени разжижения и стабилизации суспензий (или матричных систем бетонов) характерным и удобным показателем является не только их вязкость, но и плотность или пористость полученных на их основе отливок. Показатели  $P_{отл}$  являются специфическими признаками, характеризующими различие между агрегативно устойчивыми и коагулированными

(неустойчивыми) суспензиями. В технологии получения ВКВС высокоглиноземистых составов рассмотренный механизм стабилизации по реологическому принципу (перемешивание) успешно сочетается с коллоидно-химическим. В качестве примера на рис. 5 показано влияние pH на реотехнологические свойства ВКВС муллитового состава [1, 2]. Из рис. 5, а следует, что в интервале значений pH 8–11, которые регулировали добавками раствора жидкого стекла, минимальные значения вязкости как условной ВУ (кривая 1), так и эффективной  $\eta_{эф}$  при  $P = 6,5$  Па (кривая 2) отмечаются в области pH 9–10. При этих же pH наблюдаются и максимальные значения плотности  $\rho_{отл}$  и предела прочности при изгибе  $\sigma_{изг}$  отливок (кривые 3, 4). Как следует из рис. 5, в зависимости от pH характер реологических кривых существенно изменяется от тиксотропно-



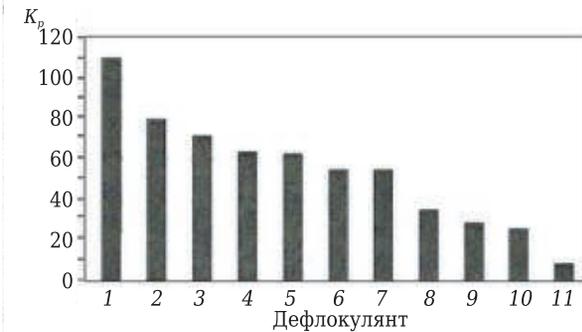
**Рис. 5.** Влияние pH на свойства предварительно стабилизированной механическим перемешиванием суспензии на основе муллитового шамота с  $C_V = 0,72$ : а — влияние pH на ВУ (1),  $\eta_{эф}$  (2) при  $P = 6,5$  Па,  $\rho_{отл}$  (3) и  $\sigma_{изг}$  (4); б, в — реологические кривые суспензий при разном pH (указан на кривых)

дилатантного (pH = 8,0) до дилатантного, который наиболее существенно выражен при pH = 10,9. Минимальные показатели вязкости при всех значениях  $P$  отмечаются у ВКВС при pH = 9,2÷9,4. При этих же значениях pH наблюдаются максимальные  $\rho_{отл}$  и  $\sigma_{изг}$  отливок (см. рис. 5, а).

До самого последнего времени в области применения разнообразных литейных систем, используемых в технологии огнеупоров, отсутствуют общие критерии оценки эффективности используемых при этом дефлокулянтов. В связи с этим были не только предложены методы подобной оценки, но и проведена их апробация на примере суспензий разных составов с использованием многих типов разжижающих добавок [29, 30]. По аналогии с методикой, принятой в строительном бетоне [42], был предложен способ сравнения влажности равноподвижных (равновязких) суспензий для случаев, когда переменными факторами являются вид и количество вводимой добавки [29]. Классификационным признаком при этом принят относительный показатель уменьшения количества воды  $\Delta W_{отн}$ , %, соответствующий достижению равновязкости соответствующих суспензий. С учетом тиксотропно или тиксотропно-дилатантного характера течения изученных при этом систем их равновязкость оценивали при скорости сдвига  $\dot{\epsilon}$  3 и 9  $s^{-1}$  [29]. На основе обширных экспериментальных данных предложена классификация разжижающих добавок по их эффективности (по показателю  $\Delta W_{отн}$ ). При этом выделены четыре класса добавок с  $\Delta W_{отн}$ : класс I > 40 %, класс II 20–40 %, класс III 10–20 %, класс IV < 10 %. Следует отметить, что соответствующие значения  $\Delta W_{отн}$  аналогичных групп пластификаторов для строительных бетонов существенно ниже [42].

Кроме этого метода для оценки реологического эффекта разжижения (дефлокуляции) согласно [30] принят критерий разжижения  $K_p$ , характеризующий средний показатель кратности снижения эффективной вязкости ВКВС с разжижающей добавкой по сравнению с исходной при тех же значениях  $\dot{\epsilon}$  (3 и 9  $s^{-1}$ ). С учетом тиксотропного или тиксотропно-дилатантного характера течения изученных [30] систем коэффициент  $K_p$  характеризует прежде всего степень разрушения тиксотропной структуры суспензий под влиянием дефлокулянтов. В публикации [31] на примере ВКВС боксита с тиксотропным характером течения приведены результаты сопоставительных исследований разных дефлокулянтов, вводимых в оптимальных количествах. Обобщающие данные этих исследований показаны на рис. 6; из гистограмм виден исключительно широкий интервал значений  $K_p$ : от 109,5 для добавки Giessfix (1) до 8,5 для диспергирующего глинозема ADS3 (11).

При получении суспензий и бетонных смесей весьма важным фактором является расход



**Рис. 6.** Критерии разжижения  $K_p$  ВКВС боксита с применением добавок: 1 — Giessfix 162; 2 — M-ADS1; 3 — Dollaflux SP; 4 — M-ADS1+M-ADW1; 5 — КОМП; 6, 7 — Giessfix ZS; 8 — ADW1; 9 — Dollaflux B; 10 — Castament; 11 — ADS3

разжижающих (стабилизирующих) добавок. Вполне очевидно, что стремятся к введению минимальных добавок, в особенности тех, которые содержат щелочные компоненты. Расход добавок оценивают как в массовых процентах, так и в миллиграммах на  $1 \text{ м}^2$  поверхности частиц твердой фазы [43–45]. Например, применительно к разжижению суспензий  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [43] полиэлектролитами марок Darvan и Polimin их оптимальное содержание составляет 0,03–0,04 и 0,3–0,4 % соответственно. Согласно [36, 37] ориентировочные значения расхода комплексной добавки составляют 0,4–0,5  $\text{мг/м}^2$ , а с учетом жидкого стекла 0,5–0,65  $\text{мг/м}^2$ . Такой же уровень расхода добавок разжижающих полиэлектролитов отмечается для суспензий  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [43, 44].

### ДЕФЛОКУЛЯНТЫ КОМПОЗИЦИОННОГО СОСТАВА И СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Практика керамических производств, основанных на применении шликерного литья, показывает, что максимальный эффект разжижения литейных систем достигается при использовании для этой цели нескольких видов разжижающих добавок. В частности, при получении шликеров для фарфоро-фаянсового производства весьма эффективны композиционные добавки из традиционного жидкого стекла и реотана (натриевая соль полиакриловой кислоты).

В настоящее время в производстве новых огнеупорных бетонов доминирует тенденция применения не столько виброналивных бетонов, сколько саморастекающихся или литых [2–8]. В связи с этим особое внимание уделяется разработке и освоению новых видов дефлокулянтов, которые характеризуются, как правило, сложным (композиционным) составом и существенно большей эффективностью по сравнению с традиционными.

Применительно к производству многих типов неформованных огнеупоров весьма перспективными и широко востребованными (в

том числе и в РФ) являются производимые фирмой Almatis, Германия, так называемые диспергирующие (дефлокулирующие) глиноземы семейства ADS и ADW [3, 29, 30]. Они многофункциональны и характеризуются композиционным органоминеральным составом в отличие от традиционных разжижающих добавок из небольшого количества фосфатов, лимонной кислоты, цитрата натрия, органических добавок и т. д. Вследствие того что суммарное содержание этих добавок, как правило, не превышает 0,2 %, часто возникали проблемы их равномерного распределения в сухих бетонных смесях при смешивании.

Отличие диспергирующих глиноземов или аналогичных по области применения добавок зарубежных производителей марок Silubit, Lithorix или Zusoset и других состоит в том, что их основу (по массе) составляют высокодисперсные реактивные порошки соответствующего состава, содержащие, кроме того, несколько органических компонентов. Для диспергирующих глиноземов содержание этих компонентов варьируется в пределах 3–20 мас. %. Общее количество добавки, вводимой в бетонную смесь посредством диспергирующего глинозема, составляет 0,5–1,0 %. Таким образом, диспергирующий глинозем выступает в роли носителя комплексных органических разжижающих компонентов. Их применение позволяет увеличить общую массу добавки в 5–10 раз, что существенно упрощает задачу ее равномерного распределения в бетонной смеси. Кроме того, в этих добавках в зависимости от области применения и состава базового материала варьируется содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,1–1,4 %),  $\text{Ba}_2\text{O}_3$  (0,03–2,8 %),  $\text{CaO}$  (0,02–1,8 %). Из этого следует, что эти добавки кроме основного своего предназначения (дефлокуляции) как играют структурирующую ( $\text{CaO}$ ) роль, так и снижают температуру спекания или низкотемпературного упрочнения ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Для разных видов модификаторов этого класса показателю  $\Delta m_{\text{прк}}$  (1050 °C), которые существенно характеризуют содержание органических компонентов, находятся в пределах 2,7–20,0 %. Содержание полидисперсного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $d_{\text{min}}$  0,1 мкм,  $d_{\text{max}}$  20 мкм) составляет 76–96 % [3, 29, 30].

Как показано многими исследованиями, весьма эффективными и достаточно широко реализованными на практике являются пластификаторы семейства Castament, относящиеся к группе поликарбоксилатных эфиров и производимые в Германии (компания BASF). Они предназначены преимущественно для неформованных огнеупоров нового поколения, и прежде всего НЦОБ и БЦОБ [36, 37]. Составы модификаций этих пластификаторов (FS-10, FS-20, FS-30, FS-40, FS-60) подобраны и оптимизированы применительно к материалам разного состава, содержащим, например, различные виды глинозема, ВГЦ, микрокремнезема и т. д. Даже при

незначительных добавках (0,1–0,2 %) к корундовым низко- и бещементным бетонам возможно получение бетонов влажностью 4–4,5 %.

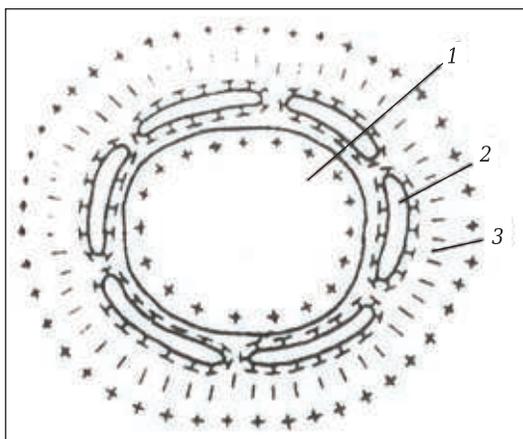
Эффективное сочетание двух разнородных добавок разжижителей было обнаружено при получении и исследовании смешанных ВКВС в системе электрокорунд – ВДКС [34, 35]. Если в процессе измельчения ВКВС оптимальный pH регулировали добавкой жидкого стекла, то в процессе стабилизации дополнительно вводили небольшую по массе (< 0,01 %) добавку лимонной кислоты. При этом пористость отливки была снижена от 20 до 17,5 %, а ее  $\sigma_{изг}$  повышен от 2,6 до 4,6 МПа. В этой системе значительный эффект был обнаружен при введении в состав ВКВС 1 %-ной добавки высокодисперсной часовой глины (содержание частиц размерами менее 1 мкм > 70 %). Глина способствовала повышению седиментационной устойчивости ВКВС, снижению пористости отливки на 1,5 % и увеличению на 40–50 % прочности материала после обжига [34, 35].

Для технологии получения высокоглиноземистых ВКВС и многочисленных материалов на их основе разработан и детально исследован [2, с. 511–530, 35–37] комплексный органоминеральный разжижитель КОМП (патент 2238921 РФ фирмы «Керамбет-Огнеупор»). Он получен оптимальным сочетанием ТПФ, традиционно применяемого в технологии высокоглиноземистых керамобетонов, и органического пластификатора СБ-3 или СБ-5 (см. таблицу). Основные закономерности и механизм разжижения ВКВС посредством добавок КОМП сформулированы в публикации [28]. При этом была отмечена сложность изученных систем, состоящая в том, что дисперсионная среда ВКВС смешанного состава (боксит + ВДКС) содержит «наработанные» в процессе мокрого помола кремниевые и алюмокремниевые кислоты, которые в значительной

степени кроме добавок жидкого стекла и КОМП определяют также реотехнологические свойства системы. Предположили, что при введении КОМП «имеет место сочетание электростатической стабилизации и полимерной (или стерической) стабилизации» [28]. Из ориентировочных расчетов предположили, что толщина полимерного покрова на частицах твердой фазы ВКВС составляет 4–6 нм, что соответствует 2–3 макромолекулам СБ-5.

Следует отметить, что большинство известных органических разжижающих добавок представляют собой анионные вещества коллоидного размера. Их молекулярная масса может колебаться в пределах от 500–1500 до 20000–50000 [46]. При введении они адсорбируются на поверхности частиц твердой фазы дисперсных систем. При этом на поверхности создается утолщенная оболочка со значительным отрицательным электрокинетическим потенциалом (рис. 7), что и обеспечивает эффект диспергации и разжижения. При введении добавок требуется интенсивное перемешивание или предварительная активация. Рассмотренный механизм обуславливает ограниченное время действия добавки, поскольку ее связывается на поверхности частиц и оказывается «встроенной» в структуру поверхностной оболочки. Повышенным по продолжительности эффектом характеризуются органоминеральные добавки, в частности порционное введение КОМП-1 и КОМП-2 на стадии мокрого измельчения приводило к существенному разжижению ВКВС боксита.

В технологии прессованных высокоглиноземистых керамобетонов или набивных (вибропневмотрамбованных) масс для оптимизации процесса применяют не только разжижение исходных ВКВС, но и пластификацию масс на их основе [2–4, 41, 47–50]. В этом отношении весьма эффективными оказались разжижители КОМП, которые в сочетании с добавками традиционно применяемой для этой цели огнеупорной глины усиливают эффект пластификации, что следует, например, из экспериментальных данных [3, 41, 51]. Исследовали ВКВС на основе высокоглиноземистого шамота (75,5 %  $Al_2O_3$ ), обладающую при  $C_v = 0,71$  дилатантными свойствами ( $\eta_{эф}$  при  $\dot{\epsilon} = 1$  и  $400 \text{ с}^{-1}$  составляла 1,8 и 10 Па·с соответственно). Эффективность сочетания добавок КОМП и огнеупорной глины следует из рис. 8, 9. Как следует из рис. 8, кривая 1, ВКВС с добавкой 3 % огнеупорной глины при  $C_v = 0,69$  характеризовалась ярко выраженной тиксотропией ( $\eta_{эф}$  при  $\dot{\epsilon} = 1 \text{ с}^{-1}$  около 30 Па·с). Последующее введение глины в ВКВС, пластифицированную 0,02 % КОМП, привело к резкому (в 90–150 раз) снижению ее  $\eta_{эф}$  при  $\dot{\epsilon} < 9 \text{ с}^{-1}$ . Благодаря этому представилась возможность на основе этой ВКВС, подвергнутой комплексному модифицированию (добавки гли-



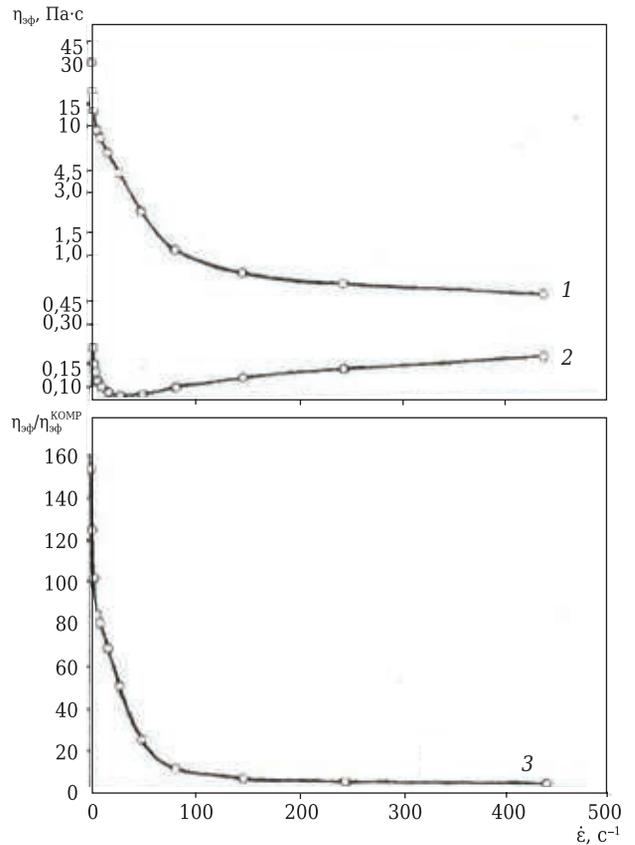
**Рис. 7.** Схема механизма действия полимерных разжижающих добавок: 1 — частица твердой фазы; 2 — органическая молекула коллоидного размера с отрицательным зарядом на поверхности (анионные группы); 3 — граничная водная оболочка

ны и КОМР), получить формовочные системы с огнеупорным наполнителем, отличающиеся пониженной влажностью и улучшенными реологическими свойствами.

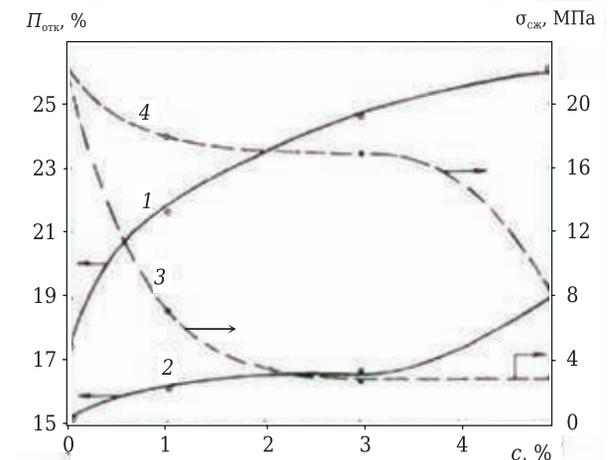
Как и в случае ВКВС боксита, эффект введения КОМР обусловлен тем, что в литейной системе достигается повышение объемной доли кинетически свободной жидкости  $C_{W_k}$  за счет эквивалентного уменьшения кинетически связанной жидкости  $C_{W_s}$ . Последнее обуславливает резкое уменьшение вязкости суспензии (при неизменной влажности) и пористости отливки, формируемой в пористой форме. Из рис. 9 следует, что пористость отливок из исходных ВКВС (без глины) при введении КОМР (см. рис. 9, кривая 2) снижается от 17,5 до 15 %. Значительно большая разница показателей наблюдается у отливок из смешанных суспензий (с добавками глины). Так, при введении 3 %-ной добавки глины разница в пористости достигает 8 % (46 отн. %). В свою очередь,  $\sigma_{сж}$  высушенных отливок определяется их пористостью, что также следует из рис. 9 (кривые 3, 4). Максимальная разница в показателях  $\sigma_{сж}$  между сравниваемыми системами также соответствует 3 %-ной добавке глины. При этом  $\sigma_{сж}$  отливок на основе суспензии с добавкой КОМР (см. рис. 9, кривая 4) почти в 6 раз выше, чем без нее (см. рис. 9, кривая 3). Технологический эффект введения комплексных пластифицирующей и разжижающей добавок состоял в том, что методом статического прессования под давлением 30 МПа был получен полуфабрикат пористостью 14–15 %, что значительно ниже обычных значений [51].

**ОБ ЭФФЕКТАХ МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ГЕТЕРОСТАБИЛИЗАЦИИ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВКВС СМЕШАННЫХ СОСТАВОВ**

Впервые были получены и изучены характеристики ВКВС композиционного состава в системе боксит – кварцевое стекло как матричные системы высокоглиноземистых керамобетонов [2–4, 27]. Как по реологическим, так и по технологическим показателям они существенно отличались от аналогичных ВКВС на основе боксита [2, 52]. Было установлено, что закономерности изменения этих свойств ВКВС композиционного состава в значительной степени могут быть объяснены с позиции изменения в процессе мокрого измельчения их кислотно-основных свойств, характеризующимся показателем ионного потенциала (ИП) [1–4, 10]. Для ВКВС боксита со сложным составом твердой фазы значение ИП из условия аддитивности рассчитывали по массовому или объемному соотношению компонентов. При этом значения ИП, рассчитанные по последнему методу, в зависимости от колебаний в химическом составе находились в пределах 60–63, т. е. на границе кислотно-амфотерной (60–85) и амфотерной (40–60) групп.



**Рис. 8.** Зависимость  $\eta_{эф}$  от  $\dot{\epsilon}$  для ВКВС высокоглиноземистого шамота с добавкой 3 % огнеупорной глины без введения (1) и с введением 0,02 % КОМР (2) и соотношение показателей  $\eta_{эф}$  (3) этих ВКВС при разных значениях  $\dot{\epsilon}$

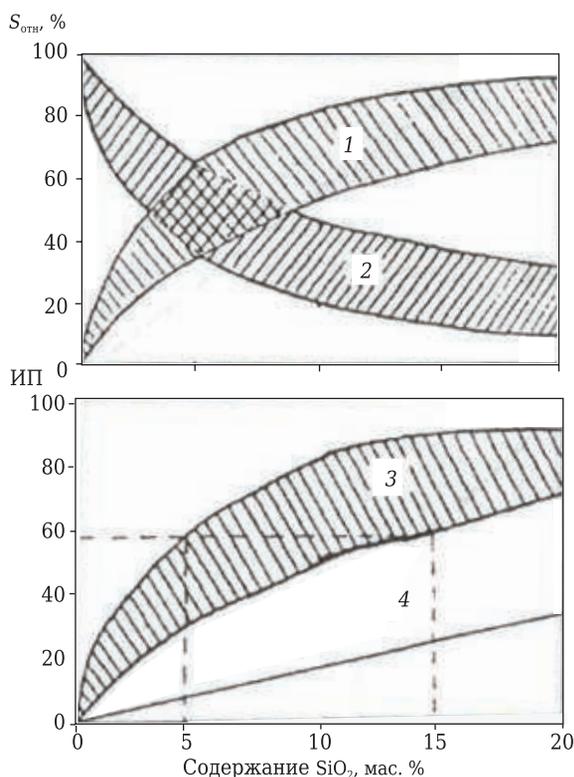


**Рис. 9.** Влияние содержания огнеупорной глины с в ВКВС высокоглиноземистого шамота на открытую пористость  $P_{отк}$  (1, 2) и предел прочности при сжатии  $\sigma_{сж}$  (3, 4) отливок, полученных из ВКВС без добавки (1, 3) и с оптимальным содержанием КОМР (2, 4)

Введение (или «наработка» при помол) ВДКС коренным образом изменяет кислотно-основные свойства смешанных суспензий. Это обусловлено тем, что реакции коллоидно-химического взаимодействия между твердой и жидкой фазами происходят на поверхности их раздела и поэтому

определяющим в этом процессе является уже не только объемное соотношение компонентов, но и величина межфазной поверхности. Дисперсность частиц ВДКС в смешанной суспензии существенно выше дисперсности частиц боксита, поэтому их удельный вклад в общую удельную поверхность непропорционален их массовой или объемной доле. Последнее проиллюстрировано на рис. 10, построенном из предположения, что удельная поверхность  $S_{уд}$  частиц  $SiO_2$  и боксита различается в 10–20 раз по ее массовой характеристике или в 6–12 раз по объемной. Например, верхняя кривая области 1 или нижняя кривая области 2 (см. рис. 10) отвечает условию, что  $S_{уд}$  ВДКС и боксита соответствует 15 и  $0,75 \text{ м}^2/\text{г}$  (или 33 и  $2,77 \text{ м}^2/\text{см}^3$ ) соответственно. Для нижней кривой области 1 или верхней кривой области 2 приняты соответствующие значения  $S_{уд}$ , равные 10 и  $1 \text{ м}^2/\text{г}$  (или 22 и  $3,7 \text{ м}^2/\text{см}^3$ ). В зависимости от дисперсности вводимого при помоле кварцевого стекла и условий мокрого помола соотношение дисперсности компонентов на конечной стадии, предположительно, находится в пределах, показанных на рис. 10.

Из всего рассмотренного очевидно, что наиболее объективная характеристика ИП для данного случая должна учитывать фактор удельной поверхности компонентов смешанной суспен-



**Рис. 10.** Влияние содержания ВДКС в ВКВС боксита на область значений относительной доли удельной поверхности  $S_{отн}$  твердой фазы, соответствующей ВДКС (область 1) и боксита (область 2), на значения ИП, рассчитанного с учетом  $S_{уд}$  (область 3) и по объемному содержанию компонентов в смешанной суспензии (прямая 4)

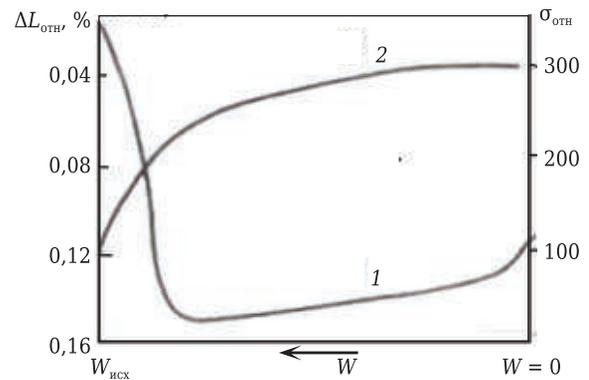
зии. С учетом этого на рис. 10 рассчитана область 3 значений ИП по удельному вкладу  $S_{уд}$  компонентов. Видна значительная разница между значениями ИП области 3 и рассчитанными по объемному содержанию компонентов (см. рис. 10, прямая 4). Из рис. 10 следует, что уже при содержании 5–15 мас. %, или 8–25 об. %, ВДКС (поскольку плотность ВДКС в 1,7 раза ниже плотности боксита) смешанные суспензии характеризуются ИП = 85, т. е. переходят в кислую группу ВКВС по принятой классификации [10]. В соответствии с общими закономерностями изменения свойств ВКВС и отливок на их основе в зависимости от ИП или группы ВКВС по классификации [1–4, 16] смешанные суспензии в системе боксит – ВДКС как кислые ВКВС характеризуются пониженной влажностью, повышенными значениями  $C_{v,cr}$  (пониженной пористостью) и механической прочностью (по сравнению с ВКВС боксита). Аналогичные закономерности изменения реотехнологических свойств были обнаружены в процессе получения ВКВС композиционного состава в системе корунд – ВДКС [34, 35].

По аналогии с суспензиями боксита закономерности изменения реотехнологических свойств в процессе получения и стабилизации ВКВС изучаемого состава в значительной мере могут быть объяснены с позиции изменения их кислотно-основных свойств, характеризующихся не только ИП, рассчитанным исходя из объемного соотношения компонентов (в данном случае ИП = 65), но и их дисперсностью. По аналогии с данными [2, 27] значительно более высокая степень дисперсности ВДКС, чем у корунда, коренным образом изменяет кислотно-основные свойства смешанных суспензий. Возможно, дисперсность частиц ВДКС в смешанной суспензии в 10–20 раз выше, чем у частиц корунда, поэтому их удельный вклад в общую удельную поверхность непропорционален их массовой или объемной доле. Характерной особенностью мокрого помола рассмотренных смешанных суспензий является значительное снижение их pH по мере измельчения, несмотря на введение щелочных разжижающих добавок. Это тоже свидетельствует об изменении кислотно-основных характеристик смешанных суспензий по мере увеличения  $S_{уд}$  частиц  $SiO_2$  их твердой фазы.

Исходя из данных, показанных на рис. 10, очевидно, что для смешанных суспензий при оценке ИП частиц твердой фазы необходимо учитывать фактор удельной поверхности каждого из компонентов. Поэтому можно предположить, что значение ИП с учетом этого фактора может увеличиваться от 65 до 80–85, т. е. в этом случае ВКВС уже находится на границе кислой (ИП =  $85 \div 100$ ) и кислотно-амфотерных групп. Именно этим и можно объяснить кажущуюся аномалию свойств полученных суспензий и отливок на их основе.

Однако исключительно высокая роль частиц ВДКС определяется не только этим обстоятельством, но и тем, что в рассматриваемых смешанных суспензиях как при мокром помоле, так и при стабилизации протекает их гетеростабилизация [35]. Косвенным подтверждением этого эффекта являются результаты работы [53], в которой были изучены свойства водных суспензий  $Al_2O_3$  и суспензий с использованием в качестве дисперсионной среды кремнезоля (аморфного  $SiO_2$ ). Для водных суспензий  $Al_2O_3$  в области кислых значений pH ( $\leq 6$ ) характерен положительный заряд  $\zeta$ -потенциала ( $\zeta = 30 \div 40$  мВ), для суспензий на кремнезоле характерен отрицательный  $\zeta$ -потенциал в области pH 4–10,5 ( $\zeta$  от -20 до -40 мВ). При этом седиментационный объем суспензии на кремнезоле в области pH 7–10 существенно ниже, чем у водных суспензий  $Al_2O_3$ , т. е. упаковка частиц твердой фазы в суспензиях на кремнезоле намного плотнее. По аналогии и вязкость суспензии на кремнезоле в этой области pH существенно ниже, чем у водных суспензий  $Al_2O_3$  аналогичной концентрации. Можно предположить, что по аналогии с данными [27] и с учетом того, что значительная доля частиц ВДКС в смешанной суспензии имеет наноразмерный уровень (10–100 нм), характерным для кремнезоля в рассматриваемом случае является механизм гетеростабилизации.

Дополнительным аргументом в пользу того, что в этом отношении эффективны именно наночастицы  $SiO_2$ , являются также исследования [54], при проведении которых изучали влияние добавок наночастиц кремнезоля разной дисперсности (5, 15, 25 и 300 нм) на показатели электрокинетического потенциала и вязкость водных суспензий глинозема (диаметр частиц 250 нм). Опыты проводили в интервале pH, в котором поверхностный заряд является положительным у  $Al_2O_3$  и отрицательным у  $SiO_2$ . У суспензий с малым диаметром частиц  $SiO_2$  изоэлектрическая точка, т. е. точка, соответствующая электронно-нейтральному заряду частиц, сдвигалась от pH 9 до 3 (в зависимости от диаметра частиц  $SiO_2$ ). При pH 9 (первичная изоэлектрическая точка) эти смешанные суспензии характеризовались низкой вязкостью и ньютоновским характером течения. В то же время при введении крупных частиц  $SiO_2$  (300 нм) вязкость была аномальной и высокой. Предполагается, что мелкие частицы  $SiO_2$  (<25 нм) адсорбируются на поверхности частиц  $Al_2O_3$ , создавая вокруг них своеобразный «ореол» и обеспечивая тем самым эффект гетеростабилизации. В связи с изложенным и с учетом обнаруженного эффекта значительного улучшения реотехнологических свойств суспензий представляется вполне обоснованным введение понятия



**Рис. 11.** Общий характер зависимостей относительных значений линейного изменения  $\Delta L_{отн}$  (1) и предела прочности при изгибе  $\sigma_{отн}$  (2) вязжущего на основе ВКВС кислото- и кислотно-амфотерного составов от влажности  $W$  в процессе сушки

о механизме «наностабилизации разнородных смешанных суспензий».

Следует отметить важную роль наночастиц или коллоидного компонента в ВКВС кислото- или кислотно-амфотерного состава на процесс их структурообразования в процессе сушки. Общий характер процесса структурообразования и упрочнения отливок на основе ВКВС кремнеземистого, алюмосиликатного и смешанного составов (содержащих ВДКС) показан на рис. 11. Прежде всего для этих вязжущих систем примечателен тот факт, что усадка отливок (вязжущего) проявляется только на первой стадии сушки (уменьшение влажности на 1–1,5 % при исходной 6–7 %). В дальнейшем наблюдается рост отливки, который составляет 10–20 % от значения предшествующей усадки [1–3]. По мере усадки на первой стадии обезвоживания существенно (в 2–2,5 раза) возрастает прочность вязжущего. Средние значения толщины поверхностной пленки на частицах, определяющей усадку, находятся в пределах 2–3 нм, т. е. порядка десяти мономолекулярных слоев жидкости. Дальнейшее обезвоживание не сопровождается существенным ростом прочности, что обусловлено, по всей видимости, напряжениями за счет сил, вызывающих рост отливок. Механизм роста отливки по мере дальнейшего обезвоживания связан с переходом порового геля (коллоидного компонента) в ксерогель. Рост отливки согласно [1–3, 16] обусловлен тем, что давление в обезвоживаемом геле может быть значительно более сильным, чем капиллярное. Синерезис геля (образование ксерогеля) приводит к коагуляционным эффектам в гелеобразных прослойках, исчезновению двойного электрического слоя и установлению непосредственных контактов между поверхностями частиц коллоидного компонента с возникновением водородных связей и трансформацией их в силосановые. Это сопровождается необратимыми структурными из-

менениями и придает керамическим вяжущим водостойкость. Из рис. 11, кривая 1, следует, что усадка на конечной стадии сушки не превышает 0,1 %. Следует отметить, что характерный для вяжущих на основе ВКВС рост при сушке наблюдался также у образцов из глин [47].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С позиций коллоидной химии рассмотрены механизмы взаимодействия между тонкодисперсными частицами в суспензиях как матричных систем БЦОБ. Охарактеризован механизм седиментационной устойчивости суспензий и показано влияние их концентрации и полидисперсности на скорость осаждения частиц. Предложено уравнение их осаждаемости, которое кардинально отличается от известного уравнения Стокса. Предложены критерии оценки эффективности применяемых в техно-

логии БЦОБ дефлокулянтов и дана сопоставительная оценка их эффективности применительно к разжижению тиксотропных ВКВС на основе боксита. Охарактеризована эффективность дефлокулянтов композиционного состава, отличающихся сложным (композиционным) органоминеральным составом по сравнению с традиционными. Показана эффективность содержания ВДКС в ВКВС композиционного состава на основе боксита или корунда. В подобном случае частицы ВДКС адсорбируются на поверхности более крупных частиц корунда или боксита и создают вокруг них своеобразный «ореол», обеспечивая тем самым эффект гетеростабилизации. Рассмотрен общий характер зависимости показателей усадки или роста, а также прочности от влажности в процессе сушки образцов на основе ВКВС разных составов.

(Продолжение следует)

## Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М. : Металлургия, 1990. — 274 с.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.
3. **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.
4. **Пивинский, Ю. Е.** Неформованные огнеупоры. В 2 т. Т. I. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. — М. : Теплоэнергетик, 2003. — 448 с.
5. **Luz, A. P.** Refractory castable engineering / A. P. Luz, M. A. J. Braulio, V. C. Pandolfelli. — Baden-Baden, Germany : Goller Verlag GmbH, 2015. — 734 p.
6. **Banerjee, S.** Monolithic refractories : a comprehensive handbook / S. Banerjee. — Singapore : World Scientific, 1998. — 311 p.
7. **Nouri-Khezrabad, M.** Nano-bonded refractory castables / M. Nouri-Khezrabad, A. P. Luz, V. R. Salvini // *Ceram. Int.* — 2013. — Vol. 39. — P. 3479–3497.
8. **Sarkar, R.** Nanotechnology in refractory castables — an overview / R. Sarkar // *Refractories World Forum.* — 2018. — Vol. 10, № 1. — P. 22–31.
9. **Parr, Chr.** A review of bond systems for monolithic castable refractories / Chr. Parr, J. M. Auvray, M. Szepizdyn [et al.] // *Refractories World Forum.* — 2015. — Vol. 7, № 2. — P. 62–72.
10. **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.
11. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 1. Общие сведения ВКВС и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский // *Новые огнеупоры.* — 2019. — № 9. — С. 14–24.
12. **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.

**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.

12. **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.

**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.

13. **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.

**Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 4. Огнеупорные бетоны на кремнезольных связующих / Ю. Е. Пивинский // *Новые огнеупоры.* — 2020. — № 3. — С. 20–29.

14. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 5. Cement-free refractory concretes based on hydraulic alumina binders / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 61, № 7. — P. 374–383.

**Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 5. БЦОБ на глиноземистых гидравлических вяжущих / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // *Новые огнеупоры.* — 2020. — № 7. — С. 25–35.

15. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 7. Characteristics of castable mixes and their grain distribution. / Yu. E. Pivinskii // *Refract. Ind. Ceram.* — 2021. — Vol. 61, № 1. — P. 41–44.

**Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 7. Характеристика бетонных смесей и их зерновое распределение / Ю. Е. Пивинский // *Новые огнеупоры.* — 2021. — № 1. — С. 30–40.

16. **Пивинский, Ю. Е.** Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров : избр. тр. Т. 1 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат, 2003. — 543 с.
17. **Фролов, Ю. Г.** Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. — М. : Химия, 1982. — 400 с.
18. Успехи коллоидной химии : сб. науч. тр. — Киев : Наукова думка, 1983. — 256 с.
19. **Дерягин, Б. В.** Поверхностные силы / Б. В. Дерягин, И. В. Чураев, В. М. Муллер. — М. : Наука, 1987. — 399 с.
20. **Каплан, Ф. С.** Реологические и коллоидно-химические свойства керамических дисперсных систем / Ф. С. Каплан, Ю. Е. Пивинский // Химия и технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. — Л. : Наука, 1989. — С. 125–141.
21. **Дерягин, Б. В.** Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок / Б. В. Дерягин. — М. : Наука, 1986. — 205 с.
22. **Kaplan, F. S.** Features of dilatant hardening of dispersions of quartz glass / F. S. Kaplan, Yu. E. Pivinskii, A. N. Saprykin // Colloid J. — 1989. — Vol. 50, № 6. — P. 937–942.
- Каплан, Ф. С.** Об особенностях дилатантного упрочнения дисперсий кварцевого стекла / Ф. С. Каплан, Ю. Е. Пивинский, А. Н. Сапрыкин // Коллоидный журнал. — 1989. — № 6. — С. 1092–1098.
23. **Pivinskii, Yu. E.** Sedimentation stability of ceramic slips / Yu. E. Pivinskii, R. Ya. Popil'skii // Glass and Ceramics. — 1969. — Vol. 26, № 4. — P. 232–236.
- Пивинский, Ю. Е.** О седиментационной устойчивости керамических шликеров / Ю. Е. Пивинский, Р. Я. Попильский // Стекло и керамика. — 1969. — № 4. — С. 30–33.
24. **Pivinskii, Yu. E.** Condition for the complete stability of ceramic slips / Yu. E. Pivinskii // Glass and Ceramics. — 1971. — Vol. 28, № 6. — P. 373–376.
- Пивинский, Ю. Е.** Об условиях полной седиментационной устойчивости керамических шликеров / Ю. Е. Пивинский // Стекло и керамика. — 1971. — № 6. — С. 34–37.
25. **Pivinskii, Yu. E.** Rheological and sedimentation properties of ceramic suspensions containing granular aggregates / Yu. E. Pivinskii // Refractories. — 1972. — Vol. 13, № 3/4. — P. 264–270.
- Пивинский, Ю. Е.** Реологические и седиментационные свойства керамических суспензий с зернистым наполнителем / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1972. — № 4. — С. 52–57.
26. **Pivinskii, Yu. E.** Nanodispersed silica and same aspects nanotechnologies in the field of silicate science. Part 3 / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2008. — Vol. 49, № 1. — P. 38–49.
- Пивинский, Ю. Е.** Нанодисперсный кремнезем и некоторые аспекты нанотехнологий в области силикатного материаловедения. Ч. 3 / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2008. — № 1. — С. 32–43.
27. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий в системе боксит – кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон // Новые огнеупоры. — 2002. — № 5. — С. 10–26.
28. **Pivinskii, Yu. E.** The effect of thinning agents on the rheological and technological properties of the bauxite HCBS system / Yu. E. Pivinskii, Yu. N. Ermak, A. V. Cherevatova [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2003. — Vol. 44, № 3. — P. 169–175.
- Пивинский, Ю. Е.** О влиянии разжижающих добавок на реотехнологические свойства ВКВС боксита / Ю. Е. Пивинский, Ю. Н. Ермак, А. В. Череватова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2003. — № 5. — С. 91–97.
29. **Pivinskii, Yu. E.** Dispersing (deflocculation) aluminas / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, Petr V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2004. — Vol. 45, № 3. — P. 201–211.
- Пивинский, Ю. Е.** Диспергирующие (дефлокулирующие) глиноземы / Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, Петр В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2004. — № 3. — С. 29–38.
30. **Pivinskii, Yu. E.** The selective thinning effect of dispersing aluminas / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, Petr V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2004. — Vol. 45, № 4. — P. 45–49.
- Пивинский, Ю. Е.** О селективном характере разжижающего эффекта диспергирующих глиноземов / Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, Петр В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2004. — № 5. — С. 17–21.
31. **Pivinskii, Yu. E.** A study and comparative assessment of the thinning effect in deflocculants. Part 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. — P. 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.
32. **Pivinskii, Yu. E.** Thinning and plasticization of HCBS (highly concentrated ceramic binding suspension) based on high-alumina chamotte / Yu. E. Pivinskii, V. A. Doroganov, A. V. Cherevatova // Refract. Ind. Ceram. — 2004. — Vol. 45, № 3. — P. 172–176.
- Пивинский, Ю. Е.** О разжижении и пластификации ВКВС на основе высокоглиноземистого шамота / Ю. Е. Пивинский, В. А. Дороганов, А. В. Череватова // Новые огнеупоры. — 2004. — № 2. — С. 25–29.
33. **Pivinskii, Yu. E.** Pressure-molded high alumina ceramic castables. Part 3. Effect of processing additives on pressure-induced compaction and properties of bauxite – quartz glass matrix systems / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, Petr V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2006. — Vol. 47, № 2. — P. 132–138.
- Пивинский, Ю. Е.** Изучение процессов прессования высокоглиноземистых керамобетонов. Часть 3. Влияние технологических добавок на уплотнение и свойства матричных систем боксит – кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, Петр В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2006. — № 4. — С. 126–133.
34. **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. — С. 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.
35. **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.

36. **Pivinskii, Yu. E.** Thinning, plastifying, and strengthening additives as effective modifiers in HCBS and ceramic concrete technology. Part 1 / *Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram.* — 2012. — Vol. 53, № 1. — P. 12–17.

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

37. **Pivinskii, Yu. E.** Thinning, plastifying, and strengthening additives as effective modifiers in HCBS and ceramic concrete technology. Part 2 / *Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram.* — 2012. — Vol. 53, № 6. — P. 419–426.

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

38. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. Т. I. Теоретические основы и технологические процессы / *Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев*; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М.: Теплоэнергетик, 2008. — 671 с.

39. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. Т. II. Материалы, их свойства и области применения / *Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев*; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М.: Теплоэнергетик, 2008. — 464 с.

40. **Pivinskii, Yu. E.** Highly concentrated ceramic binder suspension (HCBS). Dispersion medium, stabilization, and binding properties / *Yu. E. Pivinskii, M. A. Trubitsyn // Refractories.* — 1987. — № 11/12. — P. 635–639.

**Пивинский, Ю. Е.** Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии (ВКВС). Дисперсионная среда, стабилизация и вяжущие свойства / *Ю. Е. Пивинский, М. А. Трубицын // Огнеупоры.* — 1987. — № 12. — С. 9–14.

41. **Pivinskii, Yu. E.** Synergetic effect of combined additions of clay and complex organomineral thinner (COMT) in ceramic concrete technology / *Yu. E. Pivinskii, V. A. Doroganov, E. A. Doroganov, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram.* — 2021. — Vol. 61, № 6. — P. 691–694.

**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.

42. **Баженов, Ю. М.** Модифицированные высококачественные бетоны / *Ю. М. Баженов, В. С. Демьянова, В. И. Калашникова.* — М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2006. — 368 с.

43. **Millan, A. J.** Aging behavior of alumina casting slip / *A. J. Millan, C. A. Getierrez, M. I. Nielo [et al.] // Am. Ceram. Soc. Bull.* — 2000. — № 5. — P. 64–68.

44. **Oliveira, I. R.** Deflocculation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC suspensions / *I. R. Oliveira, P. Sepulveda, V. C. Pandolfelli // Am. Ceram. Soc. Bull.* — 2001. — Vol. 80, № 2. — P. 47–53.

45. **Stuart, A. R.** Dispersants for high-alumina castables / *A. R. Stuart, V. C. Pandolfelli // Am. Ceram. Soc. Bull.* — 2002. — № 4. — P. 36–44.

46. **Ненер, Д.** Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами / *Д. Ненер.* — М.: Мир, 1986. — 487 с.

47. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 6. Comparative evaluation of natural (clay) and artificial ceramic binders (HCBS) / *Yu. E. Pivinskii, V. A.*

*Doroganov, E. A. Doroganov // Refract. Ind. Ceram.* — 2021. — Vol. 61, № 5. — P. 507–512.

**Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 6. Сопоставительная оценка природных (глины) искусственных керамических вяжущих (ВКВС) / *Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры.* — 2020. — № 9. — С. 25–31.

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

49. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 4. Effect of refractory clay additions on properties of compound composition HCBS, castings and materials based on them / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram.* — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 70–76.

**Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 4. Влияние добавок огнеупорной глины на свойства ВКВС композиционного состава, отливок и материалов на их основе / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры.* — 2016. — № 2. — С. 25–31.

50. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 3. Effect of firing temperature on sintering and mullitization of materials prepared on the basis of composite composition HCBS / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // Refract. Ind. Ceram.* — 2015. — Vol. 56, № 6. — P. 648–655.

**Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 3. Влияние температуры обжига на спекание и муллитизацию материалов, полученных на основе ВКВС композиционного состава / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Острыков // Новые огнеупоры.* — 2015. — № 12. — С. 25–33.

51. **Pivinskii, Yu. E.** Structure-mechanical properties of plasticized mixes based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS) of high-alumina chamotte / *Yu. E. Pivinskii, V. A. Doroganov // Refract. Ind. Ceram.* — 2004. — Vol. 46, № 2. — P. 120–126.

**Пивинский, Ю. Е.** Структурно-механические свойства пластифицированных масс на основе ВКВС высокоглиноземистого шамота / *Ю. Е. Пивинский, В. А. Дороганов // Новые огнеупоры.* — 2004. — № 12. — С. 62–68.

52. **Pivinskii, Yu. E.** Fabrication and properties of binders for high-alumina suspensions. 1. HCBS based on bauxite / *Yu. E. Pivinskii, D. A. Dobrodon // Refract. Ind. Ceram.* — 2000. — Vol. 41, № 5/6. — P. 205–210.

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

53. **Ximwer, Z.** Studying of properties of powders oxide aluminium in silicozole / *Z. Ximwer, Dongliang, T. Shougong [et al.] // J. Chin. Ceram. Soc.* — 2001. — Vol. 29, № 1. — P. 263–266.

54. **Fisher, M. X.** Effect of silica nanoparticle on the stability of alumina / silica suspension / *M. X. Fisher, M. Colic, M. P. Rao [et al.] // J. Am. Ceram. Soc.* — 2001. — Vol. 84, № 4. — P. 713–718. ■

Получено 05.05.21

© Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, 2021 г.

Д. С. Суворов (✉), к. т. н. А. Г. Юдин, Б. Б. Хайдаров, Д. В. Лысов,  
к. т. н. Д. В. Кузнецов

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

УДК 661.862'022-127.7:66.092-977

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДОБАВКИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ОГНЕУПОРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Полые микросферы  $Al_2O_3$  были синтезированы методом спрей-пиролиза и исследованы с помощью рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, а также методом низкотемпературной адсорбции азота. Результаты исследования демонстрируют, что микросферы оксида алюминия являются полыми, размер микросфер находится в интервале 5–10 мкм, а их стенки имеют аморфную структуру. Получена зависимость удельной поверхности и размера микросфер от температуры синтеза. Толщина стенок микросфер в зависимости от диаметра варьируется от 50 до 200 нм. Показана перспектива применения микросфер  $Al_2O_3$  в огнеупорных бетонах и изделиях на их основе.

**Ключевые слова:** спрей-пиролиз, полые микросферы, оксид алюминия, огнеупорный бетон, модифицирующие добавки.

### ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы на основе  $Al_2O_3$  широко используют в качестве наполнителей огнеупорных материалов [1], исходного материала для производства пористой керамики [2] и носителей для катализаторов обезвреживания древесных масс [3]. Керамические материалы на основе  $Al_2O_3$  получают разными способами в зависимости от их назначения. Например, для получения пористых керамических материалов в качестве теплоизоляторов используют искровое плазменное спекание [4]. Зачастую керамические материалы на основе  $Al_2O_3$  допируют разными металлами (Mo [5], Fe [6], Ni [7], Co [8], Cu [9], Zn [10]) для повышения хрупкости на излом и других характеристик.

Наноструктурные материалы на основе  $Al_2O_3$  получают разными методами: пиролитическим [11], высокоиндукционным нагревом [12–14], механическим помолом [15], спрей-коатингом [16], соосаждением [17], конденсацией из газовой фазы. Предложенные методы предполагают использование наноструктурных порошков на основе  $Al_2O_3$  для получения разных по морфологии и свойствам материалов. В свою

очередь, метод спрей-пиролиза позволяет получать оксид алюминия сферической морфологии, что является оптимальным для применения в производстве качественных огнеупорных и теплоизоляционных материалов. Благодаря этому происходят снижение материальных затрат, значительная экономия топлива и повышение интенсивности тепловых процессов.

В огнеупорном производстве широко применяют полые микросферы, представляющие собой дисперсные порошки. Полые микросферы в данном случае служат наполнителем в разных теплоустойчивых композиционных материалах, а также используются самостоятельно как теплоизоляционная засыпка для высокотемпературных агрегатов. Наноструктурные микросферы  $Al_2O_3$  благодаря своим свойствам и структуре активно применяют в качестве сырья для изготовления разных изделий, таких как фильтры, пористые легковесные изделия, огнеупорные изделия и др. С применением полых микросфер из  $Al_2O_3$  получают огнеупоры с пористой структурой и низкой усадкой при обжиге. Одно из перспективных направлений — получение высокопористых керамических материалов путем компактирования полых наноструктурных микросфер.

Цель настоящей работы — изучение структуры и морфологии полых наноструктурных микросфер  $Al_2O_3$ , полученных методом спрей-пиролиза при различных температурах. Показаны процессы получения микросфер, зависимости размера микросфер и удельной поверхности от температуры получения.



Д. С. Суворов  
E-mail: suvorov8225@yandex.ru

**ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Полые наноструктурные микросферы  $Al_2O_3$  получали методом спрей-пиролиза. В качестве исходного материала использовали  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  квалификации ч. д. а. Раствор  $Al(NO_3)_3$  концентрацией 10 мас. % помещали в ультразвуковой генератор тумана BORT BLF 216 с рабочей частотой 1,2 МГц, в результате чего образовывался аэрозоль раствора нитрата алюминия. Далее полученный аэрозоль вакуумным насосом Vacuubrand MZ 2C NT+AK+EK затягивался в трубчатую печь Nabetherme 50/250/13 мощностью 1,8 кВт. Длина реактора составляет 500 мм, внутренний диаметр 25 мм. Скорость потока газа-носителя поддерживали на постоянном уровне (16 л/мин) с помощью вакуумного насоса. Капли аэрозоля при попадании в печь начинали нагреваться, в результате чего происходили выпаривание растворителя и образование частиц соли нитрата алюминия. При дальнейшем на-

греве разложение соли нитрата алюминия проходило по реакции



На рис. 1 показана схема установки синтеза полых наноструктурных порошковых материалов методом спрей-пиролиза, на рис. 2 — схема эволюции капли до частицы. Полученный материал собирается на фильтре, а отходящие газы барботируются через колбы Бунзена, в результате чего происходит нейтрализация отходящих газов.

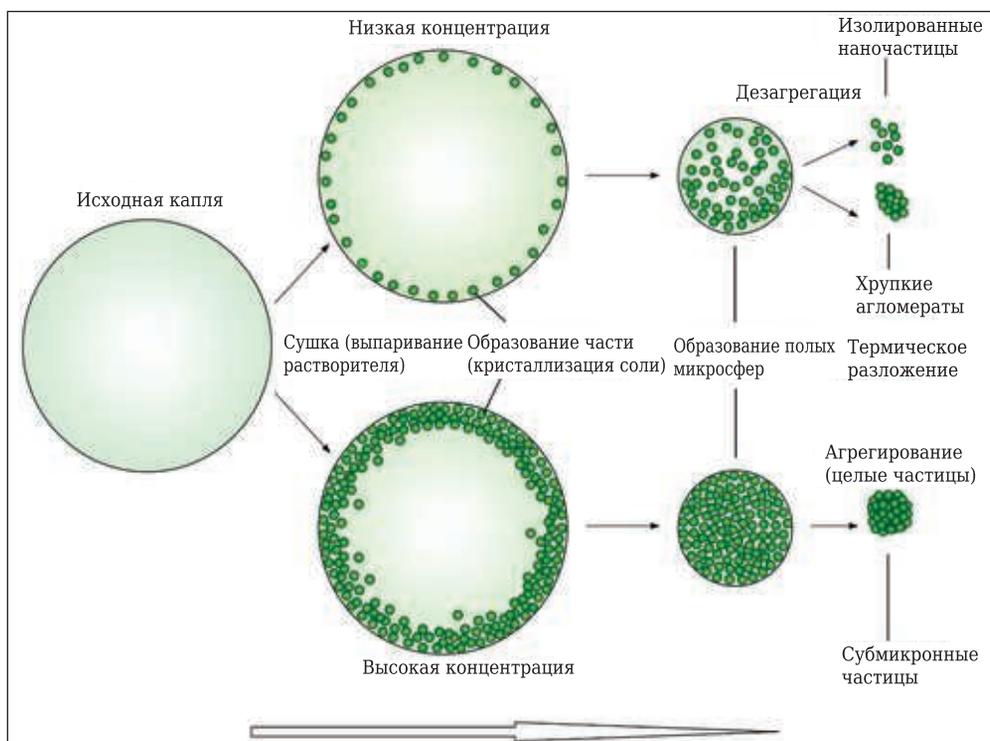
Образцы исследовали методами СЭМ (микроскоп JSM-6490LV фирмы JEOL, Япония), ПЭМ (JEM-2100F фирмы JEOL, Япония), а также с применением энергодисперсионного анализа (INCA SDD X-MAX фирмы Oxford Instruments, Великобритания), РФА (Дифрей 401, Россия), гранулометрического анализа (Fritsch Analysette 22, Германия) и низкотемпературной адсорбции азота (Quantachrome Nova 1200e, США).

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Образцы полых наноструктурных микросфер  $Al_2O_3$  представляют собой равномерный порошок белого цвета без агрегатов. Результаты РФА показали (рис. 3), что полученный материал является рентгеноаморфным. Для определения химического состава микросфер была использована энергодисперсионная методика. Установлено, что соотношение элементов в образцах полых наноструктурных микросфер составляет 2 : 3, что, в свою очередь, указывает на полное соответствие стехиометрии  $Al_2O_3$ .



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



**Рис. 2.** Эволюция капли аэрозоля до частицы

Морфология поверхности частиц  $Al_2O_3$  при разном увеличении показана на рис. 4. Микрофотографии образцов  $Al_2O_3$  показывают, что синтезированный порошок состоит из сферических частиц. Видно, что сферы обладают разным диаметром (порядка 0,5–20 мкм). Следует отметить, что стенки микросфер имеют определенную толщину и, предположительно, состоят из отдельных частиц. Кроме того, по микрофотографии (см. рис. 4, в) можно установить, что толщина стенки микросферы составляет примерно 200 нм. Структуру стенок исследовали методом ПЭМ.

На рис. 5 показано распределение частиц по размерам образцов  $Al_2O_3$ , которые были син-

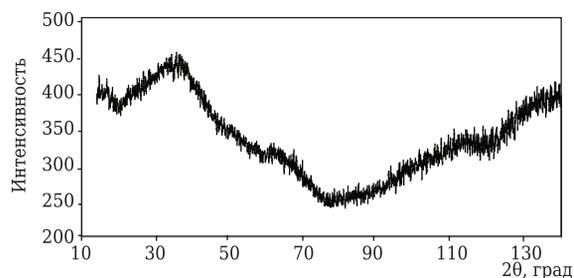


Рис. 3. Результаты РФА микросфер  $Al_2O_3$

тезированы при разной температуре — от 700 до 1200 °С с шагом 100 °С; данные получены методом лазерной дифракции.

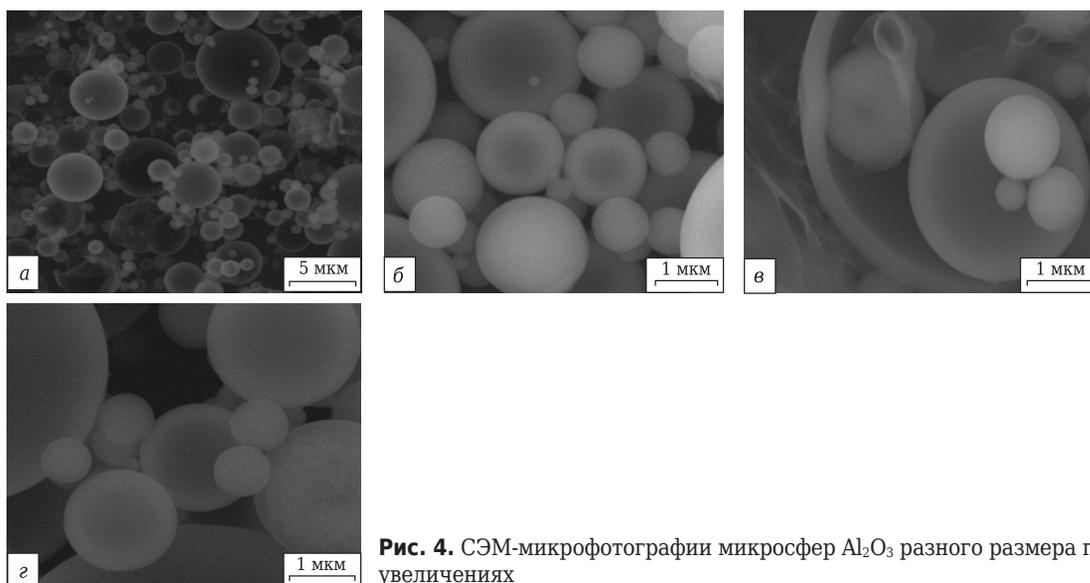


Рис. 4. СЭМ-микрофотографии микросфер  $Al_2O_3$  разного размера при двух увеличениях

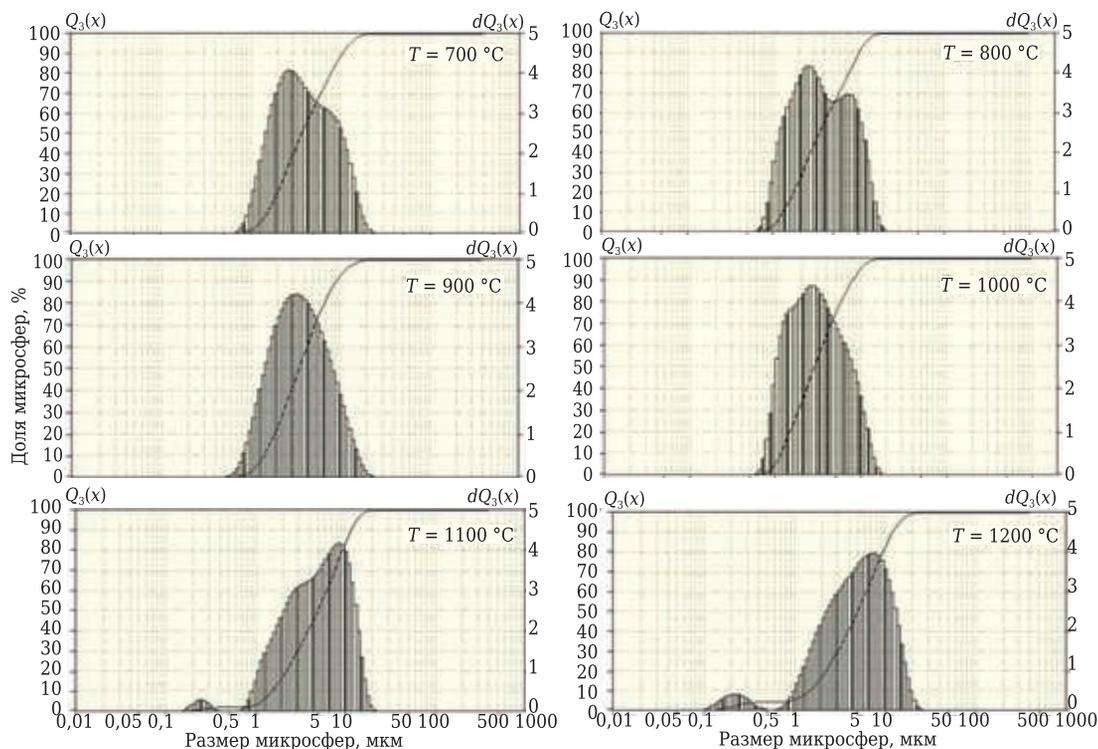


Рис. 5. Распределение микросфер  $Al_2O_3$  по размерам при разной температуре синтеза

Гранулометрический анализ образцов полых наноструктурных микросфер  $Al_2O_3$  показывает, что распределение микросфер по размерам является мономодальным, в некоторых случаях его можно отнести к бимодальному распределению. Диапазон размеров микросфер укладывается в интервал 0,5–20 мкм, что согласуется с результатами СЭМ.

Из рис. 5 видно, что распределение микросфер по размерам в образце  $Al_2O_3$ , полученном при 700 °С, находится в интервале от 0,5 до 15 мкм; пик распределения примерно на 4 мкм; большая доля сферических частиц размерами 2–10 мкм. В образце  $Al_2O_3$ , полученном при 800 °С, распределение частиц по размерам находится в более широком интервале (от 0,75 до 20 мкм). Происходит смещение пика распределения в сторону больших размеров частиц; при этом наблюдается несколько пиков, наибольший находится на 3 мкм, еще один примерно на 6 мкм. Распределение сферических частиц по размерам в образце  $Al_2O_3$ , полученном при 900 °С, находится в интервале от 0,5 до 15 мкм. Пик распределения приходится на 4 мкм.

**Средний диаметр и удельная поверхность микросфер**

Образец $Al_2O_3$ , полученный при температуре, °С	Средний диаметр микросфер, мкм	Удельная поверхность микросфер, м <sup>2</sup> /г
700	4,9±0,1	6,9±0,3
800	4,6±0,1	7,4±0,4
900	4,2±0,1	9,8±0,4
1000	3,7±0,1	9,7±0,4
1100	3,5±0,1	10,1±0,5
1200	3,2±0,1	19,1±0,5

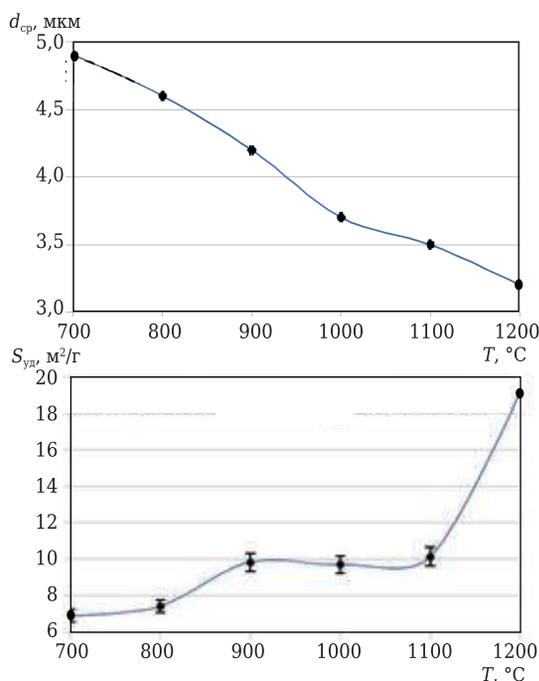


Рис. 6. Зависимости среднего размера  $d_{cp}$  микросфер  $Al_2O_3$  и их удельной поверхности  $S_{уд}$  от температуры синтеза

Большая доля микросфер имеет размер от 2 до 10 мкм. В образце  $Al_2O_3$ , полученном при 1000 °С, увеличивается доля частиц размерами от 0,5 до 2 мкм. В образцах  $Al_2O_3$ , полученных при 1100 и 1200 °С, распределение частиц по размерам также находится в интервале от 0,5 до 17 мкм. Наблюдаются два пика распределения: один находится примерно на 9 мкм, еще один небольшой пик примерно на 0,3 мкм. Причиной появления второго пика, предположительно, является присутствие в образце осколков, лопнувших и деформированных микросфер.

Таким образом, из анализа распределения частиц по размерам можно сделать вывод, что с ростом температуры пиролиза увеличивается интервал размеров сферических частиц, при этом средний размер меняется незначительно (от 5 до 3 мкм). Полученные результаты совпадают с результатами анализа микрофотографий методом секущих. Средний диаметр и удельная поверхность микросфер, полученных при разных температурах, приведен в таблице.

На рис. 6 показана зависимость среднего диаметра микросфер и их удельной поверхности от температуры синтеза  $Al_2O_3$  методом спрей-пиролиза. Видно, что с ростом температуры средний размер микросфер незначительно снижается, а их удельная поверхность увеличивается. Рост удельной поверхности при повышении температуры синтеза связан с более полным протеканием физико-химических превращений, что обусловлено снижением в образцах остаточной соли и влаги.

Образцы были исследованы на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100F для подтверждения структуры стенок микросфер. ПЭМ-изображения некоторых образцов при разном увеличении показаны на рис. 7. Видно, что полученные микросферы являются полыми. Стенки микросфер имеют аморфную структуру, что подтверждается электронограммой, на которой отсутствуют рефлексы (см. рис. 7, е), а также результатами РФА. Пористость микросфер, рассчитанная по теории Баретта – Джойнера – Халенда, составила  $4,6 \cdot 10^{-3}$  см<sup>3</sup>/г. Распределение пор по размерам находится в интервале 1,5–15,0 нм.

Полученный материал перспективен в качестве наполнителя разных теплостойких композиционных материалов, жаростойких красок и покрытий за счет отсутствия склонности к агрегированию и полый структуры микросфер, а также в качестве прекурсора для синтеза аэрогелей.

Известно, что на физико-механические и эксплуатационные характеристики материалов, в том числе и огнеупоров, значительно влияет введение модифицирующих добавок. Установлено улучшение механических свойств и повышение стойкости огнеупорных бетонов при

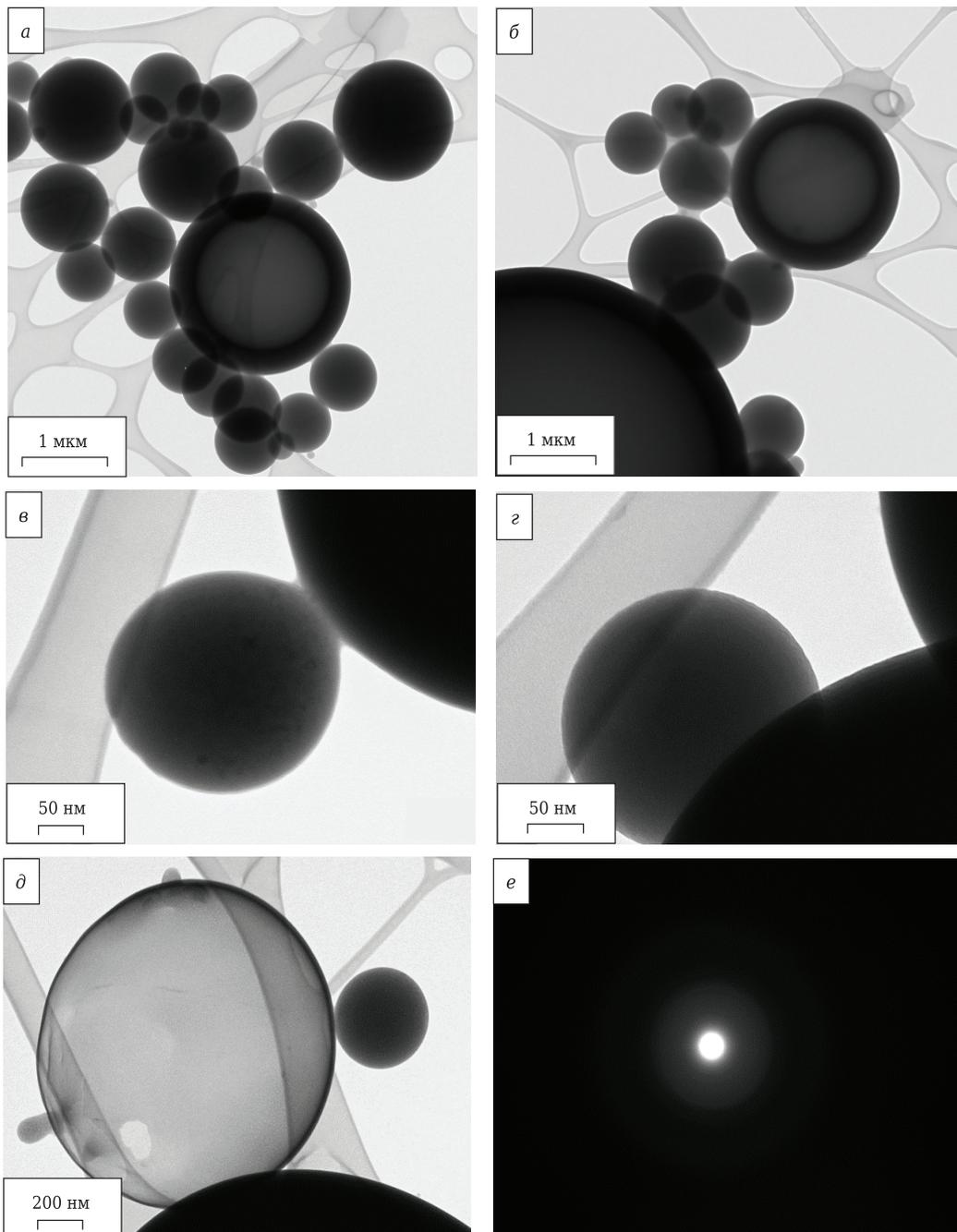


Рис. 7. ПЭМ-микрофотографии образцов полых микросфер  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при разном увеличении

введении в их состав нанодисперсного диоксида кремния [18].

Авторы настоящей статьи проанализировали влияние добавки разработанного порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на предел прочности при сжатии  $\sigma_{сж}$  стандартных муллитокорундовых бетонов, используемых для производства опорных блоков телег ЛПЦ, фурм продувки аргоном установки печь-ковш и других огнеупорных изделий. Результаты испытаний показали, что  $\sigma_{сж}$  образцов бетонов, модифицированных добавкой 0,01, 0,05, 0,1, 0,2 и 0,5 мас. % наноструктурного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , составил соответственно 51, 52, 55, 55 и 52 МПа,

в то время как  $\sigma_{сж}$  контрольного образца бетона (без добавки) 45 МПа. Можно сделать вывод, что введение 0,1 мас. % нанодисперсного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в состав муллитокорундового бетона приводит к повышению его  $\sigma_{сж}$  по сравнению со стандартным муллитокорундовым бетоном на 22 %.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность синтеза полых микросфер  $\text{Al}_2\text{O}_3$  методом спрей-пиролиза. Установлено, что порошок состоит из полых микросфер с распределением по размерам в интервале

0,5–20,0 мкм и средним диаметром около 4 мкм. Установлена зависимость размерных характеристик микросфер от температуры их синтеза. Кроме того, показана перспектива применения микросфер  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в качестве добавки в огнеупорные бетоны, которая улучшает на 20 % механические и эксплуатационные характеристики огнеупорных изделий.

#### Библиографический список

1. **Long, B.** Thermodynamic evaluation and properties of refractory materials for steel ladle purging plugs in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{MgO}$ – $\text{CaO}$  / *B. Long, B. Andreas, G. Xu* // *Ceram. Int.* — 2016. — Vol. 42. — P. 11930–11940. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.118>.
2. **Davis, M.** Ordered porous materials for emerging applications / *M. Davis* // *Nature.* — 2002. — Vol. 417, № 6891. — P. 813–821. <https://doi.org/10.1038/nature00785>.
3. **Tran, Q.** Hydrodeoxygenation of a bio-oil model compound derived from woody biomass using spray-pyrolysis-derived spherical  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  catalysts / *Q. Tran* // *J. Ind. Eng. Chem.* — 2020. — Vol. 92. — P. 243–251. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.09.012>.
4. **Raimundo, R.** Effect of high energy milling on microstructure and mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –10 wt. % Co composites consolidated by spark plasma sintering (SPS) / *R. Raimundo* // *Ceram. Int.* — 2021. — Vol. 47, № 1. — P. 677–685. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.176>.
5. **Shon, I.** Rapid consolidation of nanostructured Mo– $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite from mechanically synthesized powders / *I. Shon* // *Ceram. Int.* — 2018. — Vol. 44. — P. 2587–2592. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.120>.
6. **Konopka, K.** Microstructure and the fracture toughness of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –Fe composites / *K. Konopka, A. Oziębło* // *Mater. Char.* — 2001. — Vol. 46. — P. 125–129. [https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(01\)00113-9](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(01)00113-9).
7. **Taha, M.** Improvement of wettability, sinterability, mechanical and electrical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –Ni nanocomposites prepared by mechanical alloying / *M. Taha, A. Nassar, M. Zawrah* // *Ceram. Int.* — 2017. — Vol. 43. — P. 3576–3582. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.194>.
8. **Aslibeiki, B.** Structural and magnetic properties of Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  cermet synthesized by mechanical ball milling / *B. Aslibeiki, P. Kameli* // *Ceram. Int.* — 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.086>.
9. **Zawrah, M.** Preparation by mechanical alloying, characterization and sintering of Cu – 20 wt. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$

nanocomposites / *M. Zawrah, H. Zayed, R. Essawy* // *Mater. Des.* — 2013. — Vol. 46. — P. 485–490. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.08.059>.

10. **Karimzadeh, F.** Synthesis and characterization of Zn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposite by mechanical alloying / *F. Karimzadeh, M. Enayati, M. Tavoosi* // *Mater. Sci. Eng.* — 2008. — Vol. 486. — P. 45–48. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.08.059>.

11. **Goudarzi, M.** Using pomegranate peel powders as a new capping agent for synthesis of CuO/ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanostructures; enhancement of visible light photocatalytic activity / *M. Goudarzi, M. Salavati-Niasari* // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2018. — Vol. 43, № 31. — P. 14406–14416. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.034>.

12. **Shon, I.** Mechanochemical synthesis and consolidation of a nanostructured B– $\text{Al}_2\text{O}_3$  hard composite by high-frequency induction-heated sintering / *I. Shon* // *Ceram. Int.* — 2017. — Vol. 43, № 1. — P. 1612–1616. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.089>.

13. **Shon, I.** Mechanical synthesis and rapid consolidation of nanostructured FeAl– $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites by high-frequency induction heated sintering / *I. Shon* // *Ceram. Int.* — 2012. — Vol. 38, № 7. — P. 6035–6039. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.03.073>.

14. **Samotaev, N.**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanostructured gas sensitive material for silicon based low power thermocatalytic sensor / *N. Samotaev* // *Materials Today : Proceedings.* — 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.393>.

15. **Zhang, J.** Microstructure and properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –13 %  $\text{TiO}_2$  coatings sprayed using nanostructured powders / *J. Zhang* // *Rare Metals.* — 2007. — Vol. 26, № 4. — P. 391–397. [https://doi.org/10.1016/S1001-0521\(07\)60234-4](https://doi.org/10.1016/S1001-0521(07)60234-4).

16. **Romcevic, N.** Structural and optical properties of ZnO– $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanopowders prepared by chemical methods / *N. Romcevic* // *Journal of Luminescence.* — 2020. — P. 117–273. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117273>.

17. **Kostyukov, A.** Photoluminescence of oxygen vacancies in nanostructured  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / *A. Kostyukov* // *Optical Materials.* — 2018. — Vol. 75. — P. 757–763. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.11.040>.

18. **Suvorov, D.** Nanomodification of refractories with finely-dispersed additives with the use of a vortex electromagnetic homogenizer / *D. Suvorov, B. Khaydarov, D. Lysov* // *IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng.* — 2020. — Vol. 718. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/718/1/012018>. ■

Получено 14.09.21

© Д. С. Суворов, А. Г. Юдин,

Б. Б. Хайдаров, Д. В. Лысов,

Д. В. Кузнецов, 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](http://www.ceramitec.com)

Чжэн Ли<sup>1,2</sup>, Дянли Ку<sup>1,2</sup>, Дзидзя Ли<sup>2</sup>, Сюйдун Луо<sup>2</sup> (✉), Юйсян Гуо<sup>2</sup>,  
Чуньсинь Ванг<sup>2</sup>, Юань Ли<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Научно-технический университет провинции Ляонин,  
факультет материаловедения и металлургии,  
г. Аньшань, Китай

<sup>2</sup> Научно-технический университет провинции Ляонин,  
факультет высокотемпературных материалов  
и магнезиальных ресурсов, г. Аньшань, Китай

УДК 622.368.2.046.52.017:620.186.1(510)

## ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЛАВКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ ПЛАВЛЕННОГО ОКСИДА МАГНИЯ

Для изучения влияния технологических процессов на микроструктуру и свойства плавленного оксида магния были изготовлены образцы плавленного магнезиального сырья. При этом использовали две технологии плавки в электропечи: с применением цельного электрода и полого. Путем отбора проб (образцов) из разных зон плавленного материала проанализировали влияние разных видов электродов на качество кристаллов, виды примесей и зерновой состав плавленного MgO. Фазовый состав и микроструктуру образцов исследовали с помощью рентгеновской дифракции (XRD) и сканирующей электронной микроскопии (SEM). Результаты показали, что качество образцов плавленного MgO, полученного при плавке с применением цельного электрода, зависит от его расположения относительно электрода: кристаллизация образца вблизи электрода является наилучшей, плотность образца достигает 98,32 % теоретической плотности. Относительная плотность образца в треугольнике электрода составляет 95,53 %, а на его поверхности достигает 94,13 % теоретической плотности. Микроструктура плавленного MgO, полученного с применением полого электрода, более компактна. Увеличение парциального давления кислорода в области электрода благоприятно сказывается на качестве плавленного MgO.

**Ключевые слова:** плавленный оксид магния, электроды цельные и полые, зона отбора образца, силикатная фаза, непроплавленная корка, кажущаяся плотность, открытая пористость, микроструктура.

### ВВЕДЕНИЕ

Плавленный оксид магния широко используется в таких отраслях, как металлургия, производство строительных материалов, нефтехимия, оборонная промышленность и другие, благодаря таким его свойствам, как высокая температура плавления, повышенная степень чистоты и компактная структура [1–3]. В последнее время исследования сосредоточены на изучении микроструктуры MgO [4, 5], так как она напрямую влияет на стабильность и его технологичность [6, 7]. Особое внимание уделено изготовлению плавленного MgO в дуговой электропечи переменного тока [8]. Обнаружено, что благодаря некоторым приемам автоматического регулирования работы печи можно снизить количество пузырьков в куске плавленного материала, а также снизить его

пористость, улучшив таким образом качество магнезиального продукта. Кроме того, степень чистоты и прозрачность кристаллов можно повысить за счет уменьшения количества пузырьков в расплаве, причем размер кристаллов может быть увеличен. В своей предыдущей работе Сюй Чжан сделал вывод, что размер и степень чистоты кристалла пропорциональны току, проходящему через электрод, и температуре в районе электрода. Авторы статьи [9] проводили исследования с использованием модели трехфазной дуговой электропечи. Крупнокристаллический плавленный MgO получали в электропечи постоянного тока с погруженной дугой, изучали поведение дуги на поверхности ванны и сравнивали давление, создаваемое дугами разной длины, с его распределением на поверхности ванны. Кроме того, эта модель была использована для моделирования и обнаружения циклического температурного поля высокотемпературного газа над электродом вблизи короткой дуги. Результаты показали, что давление высокотемпературного газа над электродом достигает  $1,1 \cdot 10^6$  Па и влияние на-



Сюйдун Луо  
E-mail: luoxudongs@aliyun.com

пряжения дуги на ее длину значительно. Были проведены аналогичные исследования на двухфазных дугах постоянного тока [10]; их результаты имеют большое значение для изучения поведения дуг.

Однако несмотря на то, что проведено значительное количество исследований, касающихся производства плавного MgO, фундаментальные теоретические данные по микроструктуре и механизмам миграции примесей в плавном MgO в зависимости от использования разных типов электродов отсутствуют.

В настоящей работе в ходе контрольных плавов использовали два вида электродов. Изучены влияние цельных и полых электродов на уплотнение, размер зерен и микроструктуру плавного MgO, а также механизмы высокотемпературного плавления и миграции примесей в процессе плавки в электропечи.

### ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

#### Сырье

В качестве сырьевого материала использовали магнезит, добываемый в районе г. Дашицяо провинции Ляонин в Китае. Его химический состав, мас. %: MgO 46,08, CaO 0,56, SiO<sub>2</sub> 1,02, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,31, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,27.

#### Подготовка к эксперименту

Схема экспериментальной установки для плавки показана на рис. 1. Подъем двух типов электродов (цельного электрода и полого) осуществляется с помощью эпитаксиального устройства, работающего от серводвигателя. Ход эксперимента: слой материала укладывали на дно электромагнитной печи, на дно добавляли несколько углеродных блоков по центру электрода. Затем вручную регулировали

верхнее и нижнее положение электрода и расстояние между электродом и стенкой печи; включали электропитание. После того как ток становился стабильным и температура в камере печи распределялась равномерно, в пространство в непосредственной близости от электрода укладывали материал. Из рис. 1 видно, что руда, добавленная на ранней стадии, плавится непосредственно за счет тепла, выделяемого электродом, образуя на дне некоторый объем расплавленного материала. По мере того как руда над полостью печи нагревается, постепенно образуется все более увеличивающаяся ванна расплава; когда ванна расплава поднимается, электрод также постепенно поднимается. После плавки в течение 4 ч процесс прекращали. При этом уровень ванны расплава достигал 1/4 горловины печи. Далее поднимали электрод над слоем руды. Поверхность расплава при этом покрывалась рудой, а затем изоляцией. После того как плавка полностью остывала, материал был готов к использованию.

#### Отбор образцов и их структура

Образец материала экспериментальной плавки показан на рис. 2. Номера, указанные на срезе куска плавного материала, обозначают зону отбора пробы (образца). Фазовый состав образцов изучали с применением дифрактометра Dutch X'pert-Powder (излучение Cu K<sub>α1</sub>, напряжение в трубке 40 кВ, поток в трубке 40 мА, шаг 0,02 град, диапазон сканирования 10–90 град). Микроструктуру образцов анализировали с помощью полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа (SEM) IGMA HD (Zeiss), открытую пористость и насыпную плотность образцов определяли методом Архимеда.

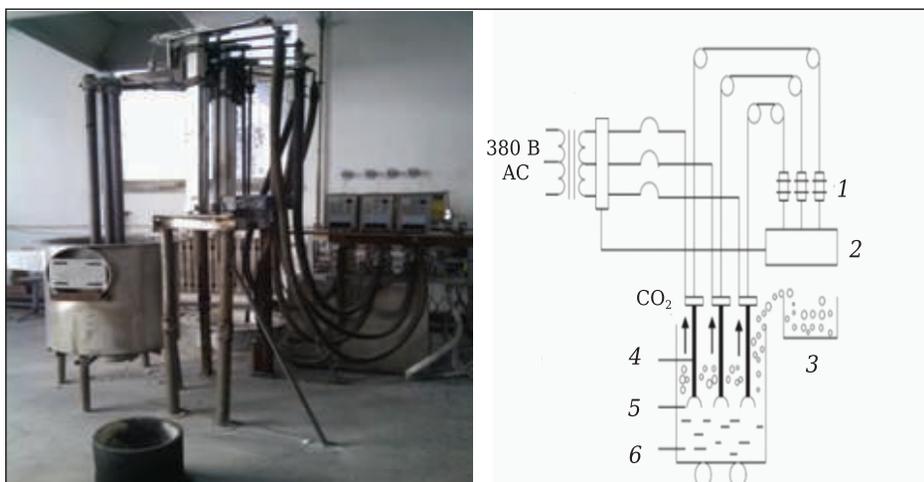
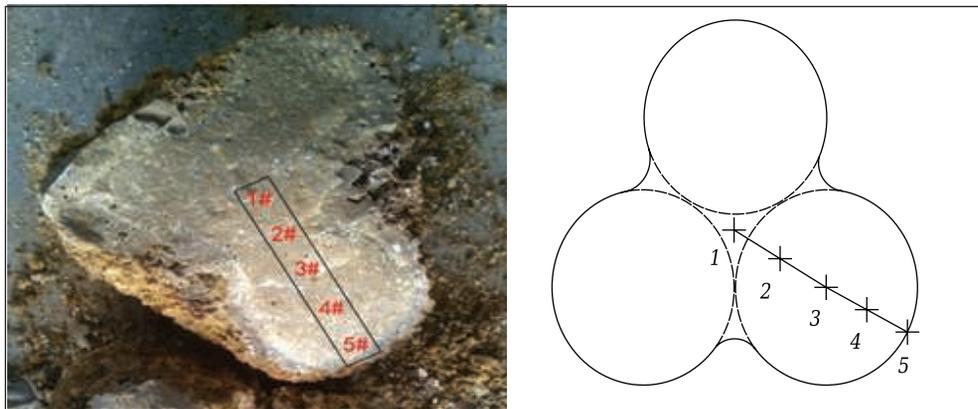


Рис. 1. Плавильная установка и ее схема: 1 — серводвигатель; 2 — система управления; 3 — сырье; 4 — графитовые электроды; 5 — электрическая дуга; 6 — расплавленный материал



**Рис. 2.** Образец, взятый из середины куска плавного материала. Справа — схематический вид образца; 1–5 — зоны отбора проб (образцы)

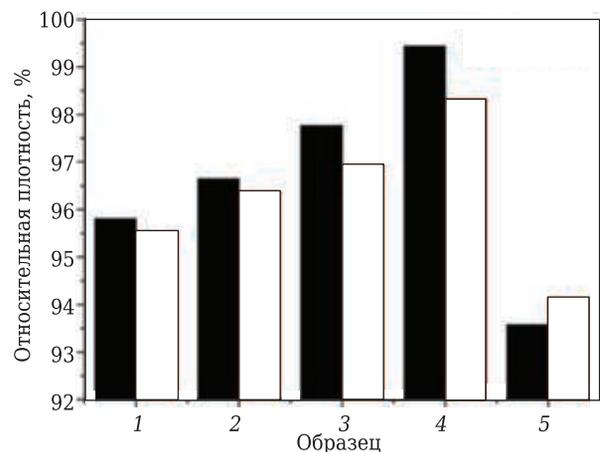
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Кажущаяся плотность и открытая пористость плавного MgO

На рис. 3 показана относительная плотность образцов оксида магния, полученного двумя технологическими методами. Образцы были взяты из пяти зон плавного магнетитового материала. Видно, что плотность образцов сначала увеличивается, причем плавный MgO занимает центральное положение, а непроплавленная корка («осыпь») распределяется ближе к краям ванны. Образец 4, отобранный в непосредственной близости от нижней части электрода, обладает максимальной кажущейся плотностью и наименьшей открытой пористостью. Кажущаяся плотность образца 5, являющегося непроплавленной коркой, наименьшая, а открытая пористость наибольшая. В образце 3 зарождение кристаллов MgO происходит непосредственно под электродом, однако при слишком высокой температуре кристаллы не успевают полностью развиться из-за зарождения множества мелких кристаллов. Поскольку температура под электродом слишком высока, жидкая фаза примесей, содержащихся в сырье, непрерывно изменяется или возгоняется во внутреннюю область и во внешнюю непроплавленную корку под действием градиентов температуры и концентрации. По количеству примесей относительно середины ванны расплава образцы располагаются в следующем порядке: 1, 2 и 5 (ближе к краям ванны). Следовательно, кажущаяся плотность образца 3 относительно велика, а его открытая пористость относительно низка. Образец 4, отобранный ближе к нижней части электрода, образовался в стабильной высокотемпературной среде и при относительно стабильной скорости снижения температуры. При таких условиях кристаллы развиваются быстрее и имеют достаточно времени для роста. Из-за небольших зазоров между кристаллами образующийся

MgO имеет плотную кристаллическую структуру. Кроме того, в этом случае не образуется скоплений низкотемпературной жидкой примесной фазы. Наоборот, примеси продолжают перемещаться к краям ванны, поэтому образец 4 обладает наибольшей кажущейся плотностью и наименьшей открытой пористостью. Образец 5 близок по своим характеристикам к непроплавленной корке, поскольку содержит большое количество жидкой примесной фазы и не полностью проплавлен магнетитом. Кроме того, из-за высокой степени недогрева градиент температуры слишком резко снижается и кристаллы MgO развиваются неравномерно; обнаруживается много примесных фаз. Основные атомы кристалла и других фаз плохо осаждаются, и появляется много точечных дефектов и дислокаций. При этом открытая пористость образца высокая, а кажущаяся плотность низкая.

Цельные и полые электроды также влияют на показатели плавного MgO. Из рис. 3 видно, что плотность образца, изготовленного с применением полого электрода, наибольшая, а



**Рис. 3.** Относительная плотность образцов, отобранных из разных зон поперечного сечения плавного материала (см. рис. 2). Материал получен плавкой с применением полого (■) и цельного электрода (□)

пористость наименьшая. Соответственно, плотность полученного таким образом плавного MgO высокая. Можно предположить, что газ (в основном CO<sub>2</sub>), присутствующий в сырье, непрерывно выделяется в процессе плавки. Разница между плотностью структуры на начальной стадии плавки сглаживается выделением газа. По мере образования плотной структуры на более поздних стадиях плавки для выхода выделяющегося газа возникают препятствия. Полый электрод может обеспечить плавный выход выделяющегося газа, в результате чего образующаяся структура материала обладает высокой плотностью и низкой пористостью. Как видно из рис. 3, плотность образца 5, изготовленного с применением полого электрода, меньше, чем у образца, изготовленного с применением цельного электрода. Это объясняется тем, что полый электрод в процессе плавки выталкивает силикатную фазу, обладающую более низкой плотностью, на периферию и обеспечивает таким образом отвод примесей лучше, чем цельный электрод.

Изменение показателей образца 5 при разных положениях полого электрода менее значительно, чем при разных положениях цельного электрода. Таким образом, полый электрод обладает эффектом конвекционного перемешивания. Поскольку в процессе плавки магнезита выделяется более 50 % CO<sub>2</sub>, газ выталкивает примеси при высокой температуре к краям ванны, что приводит к неравномерному распределению плотности расплава. Под действием силы тяжести расплав с низкой плотностью поднимается вверх, а расплав с высо-

кой концентрацией все время пополняется, что создает эффект конвекционного перемешивания. Цельный электрод не обладает таким «перемешивающим» действием, поэтому распределение минеральной фазы в продукции, выплавленной с его применением, более приемлемо.

### Фазовый состав плавного MgO

На рис. 4 и 5 показаны рентгенограммы образцов плавного MgO, взятых из трех зон материала, полученного с применением разных типов электродов. Видно, что основная кристаллическая фаза — оксид магния. Видно (см. рис. 4), что от зоны отбора образца 3 до зоны отбора образца 5 интенсивность дифракционного пика MgO сначала увеличивается, а затем уменьшается. Максимальная интенсивность пика наблюдается в зоне отбора образца 4 и значительно снижается в направлении к непроплавленной корке. Дифракционный пик образца оксида магния, полученного с применением цельного электрода (см. рис. 5), выражен нечетко. Поскольку графитовый электрод неизбежно потребляет некоторое количество углеродного порошка в процессе плавки, часть атомов углерода проникает в кристаллическую решетку MgO и при очень высокой температуре плавки восстанавливает небольшое количество MgO, а затем улетучивается, увеличивая количество пор. При этом развитие кристаллов происходит неравномерно. Зона отбора образца 4 благоприятна для роста кристаллов благодаря стабильному температурному полю, равномерному нагреву и благоприятному температурному градиенту. В данном случае в процессе плавки

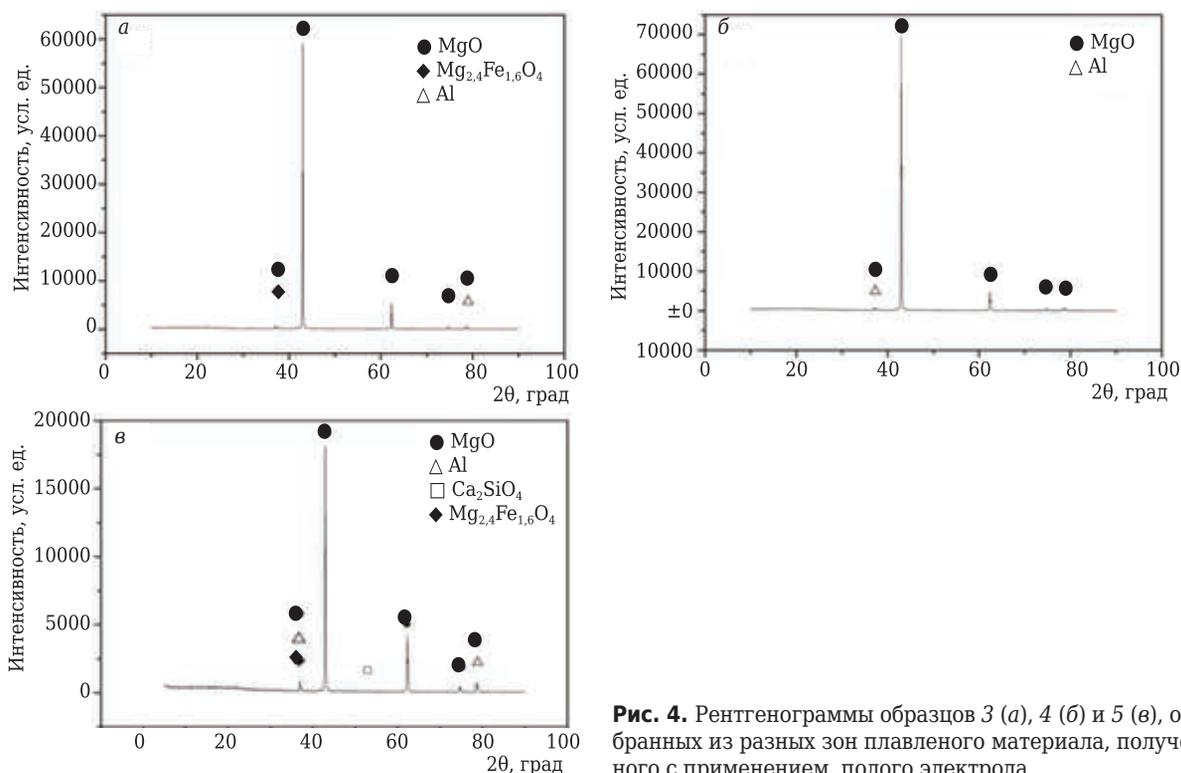
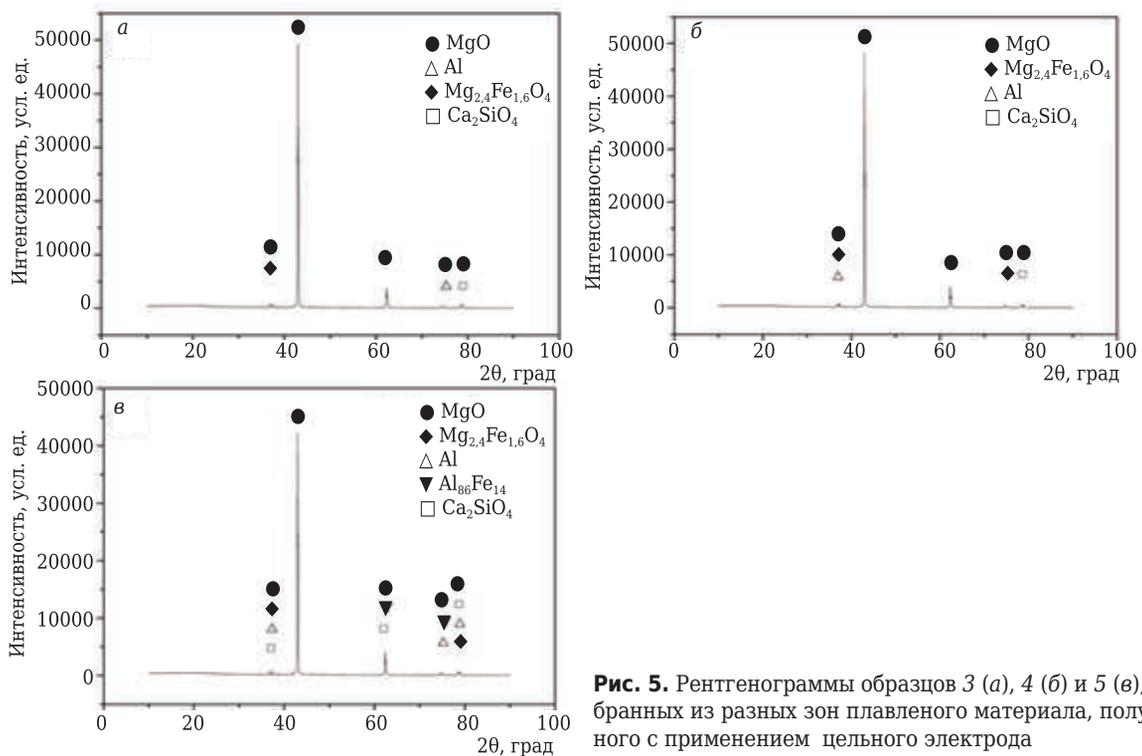


Рис. 4. Рентгенограммы образцов 3 (а), 4 (б) и 5 (в), отобранных из разных зон плавного материала, полученного с применением полого электрода



**Рис. 5.** Рентгенограммы образцов 3 (а), 4 (б) и 5 (в), отобранных из разных зон плавного материала, полученного с применением цельного электрода

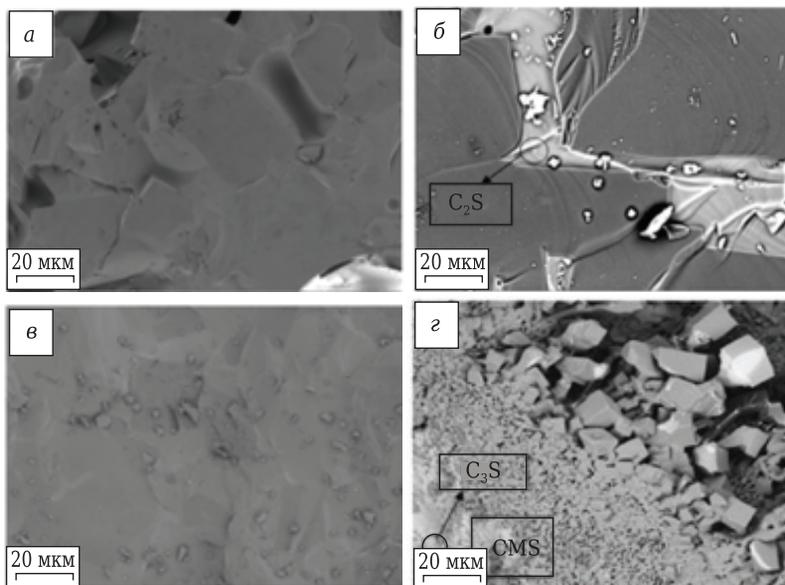
происходит электромагнитное перемешивание с помощью трехфазного электрода переменного тока. Примесные фазы с низкой температурой плавления и низкой плотностью смещаются к краям ванны, поэтому кристаллы MgO в образце 4 хорошо развиваются, а содержание примесей в них невелико, что согласуется с рентгенограммой образца 4 (см. рис. 5, б).

Из рис. 4 и 5 видно, что интенсивность дифракционного пика образца 4, полученного с применением полого электрода, выше, чем у того же образца, полученного с применением цельного электрода. Газ, присутствующий в сырье, выделяется в процессе плавки, причем плотность структуры материала на начальном этапе плавки низкая и выделение газа происходит плавно. На средней и поздней стадиях плавления, когда структура материала уплотняется, отвод газа затрудняется. Полый электрод может обеспечить проход выделяющегося газа и, таким образом, он отводится без препятствий. В то же время в канал вводится кислород, его парциальное давление повышается, а рост и развитие кристаллов MgO ускоряются. Это и является углеродным восстановлением MgO в графитовых электродах при очень высоких температурах. Благодаря наличию в полом электроде канала создается вращающееся газовое поле в сочетании с электромагнитным перемешиванием, поэтому MgO концентрируется в центральной части ванны, а примеси с низкими плотностью и температурой плавления смещаются к ее краям. В результате структура материала уплотняется. Размер кристаллов в

образце 4 больше, поэтому интенсивность дифракционного пика высокая. Образец 4 содержит наименьшее количество примесей из всей группы образцов (см. рис. 4, 5). Причем в образце 4, полученном с применением полого электрода, присутствует небольшое количество алюмосодержащих примесей, а в полученном с применением цельного электрода — небольшое количество примесей алюминия и железа, а также твердый раствор магния и C<sub>2</sub>S. Можно сделать вывод, что миграционная способность элементов примесей в процессе плавки располагается следующим образом: Si > Ca > Fe > Al.

**Микроструктура плавного MgO**

Микроструктура излома образцов, полученных с применением полого и цельного электрода, показана на рис. 6. Видно, что основная кристаллическая фаза представляет собой крупнокристаллический оксид магния. Границы кристаллов четко выражены, границы между кристаллами плоские, причем силикатная фаза на границах между кристаллами присутствует в небольшом количестве и распределена в виде точечных включений. Образец 5 содержит большое количество примесей силикатной фазы, что объясняется низкой температурой плавления; жидкая фаза вытесняется на периферию. Периклаз в этой зоне находится в высокой степени недогрева и несбалансированного температурного градиента; наблюдаются большое количество центров кристаллизации и высокий рост кристаллов, их размер менее 200 мкм. Межкристаллическая силикатная фаза обнаруживает



**Рис. 6.** Микроструктура образцов 4 (а, в) и 5 (б, з), отобранных из разных зон плавного материала, полученного с применением полого (а, б) и цельного электрода (в, з)

ся в виде вкраплений. Состав силикатной фазы колеблется между  $C_3S-C_2S-C_3MS_2-M_2S$ .

На рис. 6 видны также крупные кристаллы в образце 4 (в зоне под электродом). В результате высокой степени недогрева и высокого температурного градиента в этой зоне происходит бурное образование зародышей кристаллов, что, в свою очередь, приводит к появлению крупнокристаллического оксида магния. Кроме того, плавка с применением полого электрода способствует появлению более крупных кристаллов, чем плавка с применением цельного электрода, причем полый электрод обеспечивает проход для выделяющегося газа, а степень кристаллизации выше.

Как видно на рис. 6, температура в центре ванны самая высокая, а тепловое поле стабильное. Многие кристаллы находятся в виде моно- и поликристаллов, а также в виде поврежденных кристаллов светлого цвета. Можно заметить, что в направлении от зоны отбора пробы образца 1 до зоны отбора пробы образца 5 в результате большой разницы в температурном градиенте кристаллы растут в направлении рассеивания тепла. При этом образуются столбчатые кристаллы.

Форма кристаллов  $MgO$  в зоне отбора пробы образца 5 (непроплавленная корка) неправильная, зазор между кристаллами большой, поры плотные, а границы между зёрнами заполнены гранулированным силикатным минералом. Согласно анализу такие примеси, как  $Ca, Si, Al, Fe$ , содержащиеся в сыром магнезите, вытесняются наружу в процессе плавки и скапливаются в зоне непроплавленной корки, а температурный градиент близок к градиенту в этой зоне. Здесь образуется отдельно расположенный твердый раствор силикатной фазы, он проникает в кристаллы  $MgO$  с образованием сложной минеральной фазы, так что пор в образце 5 больше, его плотность ниже, а размер кристаллов  $MgO$  меньше.

### Модель реакций

На рис. 7 показана модель плавки с использованием полого и цельного электродов. В процессе плавки в электропечи протекают следующие реакции:



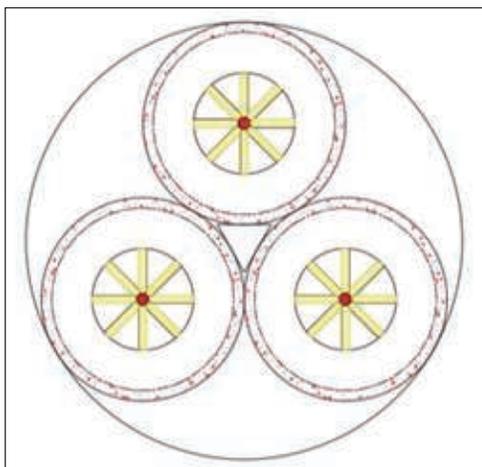
По реакциям (1)–(4) рассчитывают зависимость между  $\Delta G$  и температурой. Тенденция образования  $MgCO_3, CO_2, O_2$  и  $MgO$  в экспериментальном диапазоне температур показана на рис. 8. Из рис. 8 видно, что парциальное давление кислорода  $p_{O_2}$  является важным фактором, влияющим на ход реакции в электрической печи. По реакциям (1)–(4) рассчитывают зависимость между  $\Delta G$  и температурой.

$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \cdot \ln k. \quad (5)$$

Расчет по формуле свободной энергии Гиббса:

$$k = \frac{p_{CO} \cdot p_{CO_2}}{p_{O_2}}. \quad (6)$$

Из уравнения (5) видно, что при увеличении  $p_{O_2}$  величина  $k$  снижается и в общем реакции в электропечи происходят без затруднений, т. е. повышение  $p_{O_2}$  является эффективным способом улучшения эффективности плавки. Кроме того, увеличение  $p_{O_2}$  приводит к тому, что реакция (3) легче смещается вправо и приводит к увеличению  $p_{CO_2}$ . Однако по мере увеличения  $p_{CO_2}$  обнаруживается тенденция реакции (2) генерировать  $CO$  влево, в результате чего повышается  $p_{CO}$  в печи. Это затрудняет прохождение реакции (4), и кристалл  $MgO$  разлагается с трудом. Использование полых электродов обеспечивает канал не только



**Рис. 7.** Схема процесса плавки с применением полого и цельного электрода

для вывода  $\text{CO}_2$ , но и для проникновения кислорода внутрь печи. Это повышает эффективность процесса плавки и увеличивает скорость синтеза кристаллов  $\text{MgO}$ , что соответствует данным XRD и SEM.

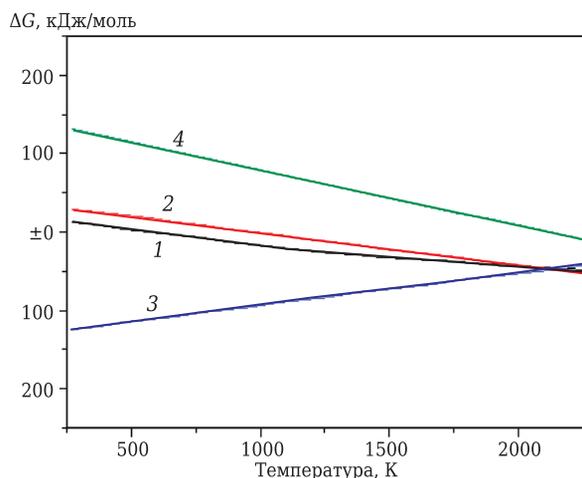
### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Плавленый  $\text{MgO}$ , полученный с применением двух описанных процессов, лучше всего кристаллизуется в зоне отбора образца 4 на электроде, причем в этом случае морфология образования кристаллов остается неизменной. Такой способ выращивания кристаллов плавленого  $\text{MgO}$  является идеальным — кристаллы растут слоями.

2. Оксид магния, полученный с применением полого электрода, оказался более плотным, чем полученный с применением цельного элект-

### Библиографический список

1. Yu, P. I. Crystalline-glaze series of calcium-magnesium silicate — the influence of oxygen-silicon ratio on crystal class / P. I. Yu, J. Wu // Acta Mineralogica Sinica. — 2001.
2. Wang, Q. Q. Domestic progress in making Magnesia from magnesite by heat treatment / Q. Q. Wang, X. A. Li, D. Z. Wei [et al.] // Advanced Materials Research. — 2012. — Vol. 454. — P. 168–173.
3. Sui, S. Improvement on the processes of  $\text{MgO}$  manufacture / S. Sui, G. Y. Cao // J. Shanghai Jiaotong Univ. (Sci.). — 2001. — Vol. 35, № 4. — P. 595–598.
4. Li, H. Investigation on process flow of high-density magnesia / H. Li, L. Su, J. K. Yu [et al.] // J. Northeastern Univ. Nat. Sci. — 2007. — Vol. 28, № 3. — P. 381–384.
5. Wu, Y. J. Hardware-in-the-loop simulation system of electrical smelting furnace for magnesia / Y. J. Wu, Z. W. Wu, H. Yue [et al.] // J. Central South Univ. Sci. and Technol. — 2011. — Vol. 42. — P. 192–197.
6. Qi, G. C. Analysis of fused magnesia production process with 3000 kVA electric arc furnace / G. C. Qi, F. J. Shan, Q. Li [et al.] // Applied Mechanics and Materials. — 2013. — Vol. 275–277. — P. 2143–2147.



**Рис. 8.** Зависимость между свободной энергией Гиббса  $\Delta G$  и температурой в системе плавленого оксида магния: 1 —  $\text{MgCO}_3$ ; 2 —  $\text{CO}_2$ ; 3 —  $\text{O}_2$ ; 4 —  $\text{MgO}$

трода, кристаллы  $\text{MgO}$  получаются крупнее, степень чистоты их выше, а остаточная пористость на границах кристаллов ниже.

3. В процессе плавки с применением полого электрода его сгорание проходит плавно, образуются каналы для вывода  $\text{CO}_2$  и проникновения кислорода внутрь печи. В результате повышается парциальное давление кислорода, что приводит к более высокой скорости образования кристаллов. Плавленый  $\text{MgO}$ , полученный с применением полого электрода, плотнее полученного с применением цельного электрода, размер кристаллов больше, плотность выше, а пористость ниже.

\*\*\*

Исследование проведено при поддержке Национального фонда естественных наук Китая (51772139).

7. Slovikovskii, V. V. Fused magnesia-based refractories with improved heat resistance / V. V. Slovikovskii, A. V. Gulyaeva // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 55, № 3. — P. 248–249.

**Словиковский, В. В.** Плавленые огнеупоры магnezияльного состава повышенной термостойкости / В. В. Словиковский, А. В. Гуляева // Новые огнеупоры. — 2014. — № 6. — С. 50, 51.

8. Zhang, X. Growth of large  $\text{MgO}$  single crystals by an arc-fusion method / X. Zhang, D. F. Xue, J. Y. Wang [et al.] // J. Cryst. Growth. — 2005. — Vol. 280, № 1/2. — P. 234–238.

9. Wang, Z. 3D numerical analysis of the arc plasma behavior in a submerged DC electric arc furnace for the production of fused  $\text{MgO}$  / Z. Wang, H. N. Wang, T. Li [et al.] // Plasma Sci. Technol. — 2012. — Vol. 14, № 4. — P. 321–326.

10. Qian, F. Modeling of fluid flow and heat transfer in the plasma region of the dc electric arc furnace / F. Qian, B. Farouk, R. Mutharasan // Metall. Mater. Trans. B. — 1995. — Vol. 26, № 5. — P. 1057–1067. ■

Получено 20.05.21

© Чжэн Ли, Дянли Ку, Дзидзя Ли, Сюйдун Дуо, Юйсян Гуо, Чуньсинь Ванг, Юань Ли, 2021 г.

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

Д. х. н. В. Я. Шевченко, д. т. н. С. Н. Перевислов (✉)

ФГБУН «Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова  
РАН», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.3-122:[546.26-162+546.281\*261

## МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ АЛМАЗ – КАРБИД КРЕМНИЯ

Получен композиционный материал алмаз – карбид кремния. Исследован реакционно-диффузионный механизм спекания Тьюринга, показаны условия роста зерен SiC на алмазных частицах в процессе формирования композита. Изучены процесс графитизации алмазных частиц при реакционном спекании и механические характеристики композита алмаз – карбид кремния.

**Ключевые слова:** композит алмаз – карбид кремния, реакционное спекание, пропитка кремнием, реакционно-диффузионный механизм Тьюринга, «забор» Тьюринга, «фигуры графитизации», механические характеристики.

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие современных технологий требует применения новых керамических материалов взамен карбидам, нитридам и боридам переходных металлов, обладающих максимально улучшенными механическими и эксплуатационными характеристиками. Композиционные материалы на основе алмазных частиц представляют большой интерес для промышленности благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая твердость, теплопроводность, износостойкость, что позволяет значительно увеличить срок службы изделий на их основе при работе в условиях экстремальных нагрузок [1, 2]. Наиболее распространенные методы получения таких материалов включают использование высоких температур и давлений, например метод горячего изостатического прессования [3–5], искрового плазменного спекания [6, 7], спекания в камерах высокого давления [8–11].

Одним из перспективных методов получения композиционных материалов на основе алмазных частиц является реакционное спекание (пропитка расплавом кремния) [12–16]. При этом формируемый прочный каркас из алмазных частиц заполняется карбидом кремния по аналогии с реакционно-спеченным (силицированным) карбидом кремния [17–19]. Алмаз хорошо смачивается жидким кремнием выше

1450 °С, что обеспечивает хорошую пропитку алмазного каркаса и получение беспористого материала. Показано [18, 20], что пропитка жидким кремнием пористых заготовок возможна, если исходный размер частиц алмаза составляет 10–20 мкм. Заготовки материалов с меньшим размером частиц пропитываются только на глубину 2–3 мм.

Цель настоящей работы — изучение механизма спекания в системе углерод (алмаз) – кремний методом реакционно-диффузионного взаимодействия Тьюринга, получение композитов алмаз – карбид кремния и изучение их физико-механических характеристик.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных компонентов использовали следующие материалы: Si марки Kp00, смесь алмазных порошков размерами 20–28 мкм (*Ds*) и 225–250 мкм (*Db*), технический углерод марки К-354. Кремний дробили в установке КИД-60 до размера  $d_{0,5} = 1 \div 2$  мм.

Для получения материалов методом реакционного спекания и анализа их механических характеристик выбраны составы со следующим соотношением компонентов: 30 об. % *Ds* + 70 об. % *Db* (составы 1 и 3) и 25 об. % *Ds* + 70 об. % *Db* + 5 об. % технического углерода (состав 2). Исходные порошки *Ds* и *Db* в сухом виде перемешивали в барабанном смесителе в течение 5 ч с мелющими телами из спеченного SiC. Смеси порошков пластифицировали 35 %-ным спиртовым раствором фенолоформальдегидной смолы и гранулировали через сито с размером ячеек 0,3 мм. Пластифицированные порошки сушили на воздухе при 80 °С в течение 1 ч. Методом полусухого формования получали



С. Н. Перевислов  
E-mail: perevislov@mail.ru

образцы размерами 5×5×50 мм при давлении 100 МПа (составы 1 и 2) и 50 МПа (состав 3). Заготовки образцов сушили в воздушном сушильном шкафу при 110 °С в течение 5 ч. Пиролиз фенолоформальдегидной смолы проводили в вакуумной печи сопротивления при 800 °С в течение 5 ч.

При реакционном спекании образцы укладывали в графитовые контейнеры на подложки из  $VN_{гекс}$ , сверху засыпали порошком кремния. Процесс пропитки заготовок образцов проводили в печи сопротивления при 1600 °С в вакууме в течение 1 ч. Спеченные образцы поступали на пескоструйную обработку для удаления излишков кремния с поверхности материалов.

Плотность ( $\rho$ ) реакционно-спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде. Рентгенофазовый анализ (РФА) материалов проводили с отшлифованной поверхности образцов на дифрактометре Smartlab 3 (Rigaku) с  $Cu K_{\alpha}$ -излучением и Ni-фильтром. Микроструктуру реакционно-спеченных материалов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Vega 3 SBH (Tescan). Предел прочности при трехточечном изгибе ( $\sigma_{изг}$ ) определяли на разрывной машине AG-300kNX (Shimadzu), модуль упругости ( $E$ ) и скорость распространения звука в материале ( $v$ ) — резонансным методом на установке ЗВУК-130, твердость по Виккерсу ( $HV$ ) — методом индентирования на микротвердомере ТП-7р-1 при нагрузке до 98,1 Н. Критический коэффициент интенсивности напряжений ( $K_{Ic}$ ) рассчитывали, исходя из длины трещин  $a$ , исходящих от угла отпечатка пирамиды Виккерса при нагрузке  $P$  по формуле

$$K_{Ic} = 0,073 \cdot P \cdot a^{1/2} / a^2. \quad (1)$$

### РЕАКЦИОННО-ДИФфуЗИОННЫЙ МЕХАНИЗМ СИНТЕЗА КОМПОЗИТОВ АЛМАЗ – КАРБИД КРЕМНИЯ

Согласно [21–23] при пропитке жидким кремнием пористых заготовок из алмазных частиц композит алмаз – карбид кремния формируется согласно реакционно-диффузионному механизму Тьюринга [24]. На первом этапе пропитки образуется тонкий слой SiC путем контакта жидкого Si со слоем углерода на поверхности алмазных частиц. Дальнейшая реакция взаимодействия кремния с углеродом, вероятно, осуществляется путем диффузии Si через слой SiC. Следовательно, процесс реакции включает диффузию атомов кремния через слой карбида кремния и реакцию между Si и углеродом.

Скорость роста слоя SiC для разных углеродных материалов (пироуглерод, технический углерод, графит, алмаз) различается в зависи-

мости от их плотности. Источником углерода в материалах на основе только алмазных частиц является пироуглерод от пиролиза органического связующего и алмаз, который при высокой температуре может частично (на поверхности) образовывать слой углерода; скорость роста SiC в данном случае меньше, чем в материалах, в которых дополнительно добавлен углерод.

Рост наноразмерных зерен SiC на поверхности алмаза происходит в результате реакционно-диффузионного взаимодействия газообразного Si с пироуглеродом. При взаимодействии жидкого кремния с пироуглеродом в соответствии с реакционно-диффузионным механизмом при 1450 °С в течение 1 ч формируются слои SiC толщиной примерно до 12,25 мкм [21–23]. На более поздней стадии пропитки скорость реакционно-диффузионного взаимодействия резко снижается из-за полного закрытия поверхностного слоя заготовки образовавшимся SiC.

Соответственно, исходя из реакционно-диффузионного механизма Тьюринга, на поверхности алмазных частиц формируются наноразмерные зерна SiC при диффузии газообразного Si в пористую заготовку. При пропитке расплавом жидкого кремния и растворении частиц пироуглерода и частично алмаза формируются микронные зерна SiC, образуя в обоих случаях «забор» Тьюринга (рис. 1). Наслаивание на алмазные частицы карбида кремния (формирование «забора» Тьюринга) приводит к обволакиванию всех алмазных частиц плотными слоями синтезируемого карбида кремния до заполнения всего порового пространства между алмазами, образующими каркас образца, и получению монолитного композиционного материала алмаз – карбид кремния (рис. 2).

В областях, богатых Si, образование SiC подчиняется механизму растворение – кристалли-

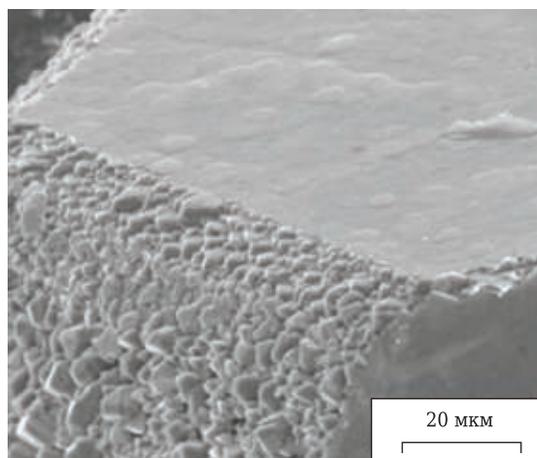
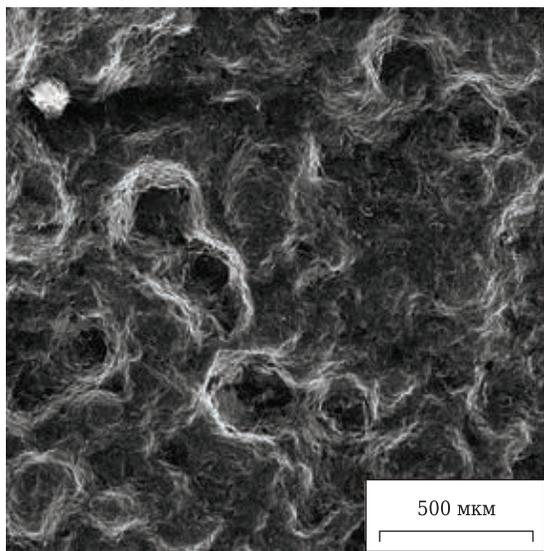


Рис. 1. Формирование микронных зерен SiC («забор» Тьюринга) на поверхности алмазной частицы при взаимодействии пироуглерода с жидким Si



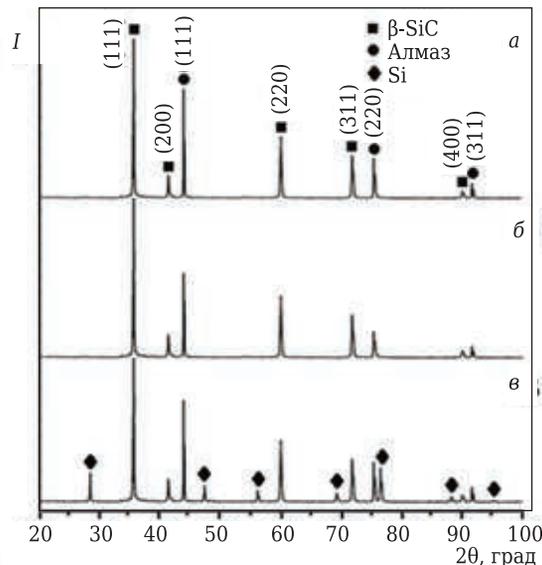
**Рис. 2.** Формирование слоев SiC («забора» Тьюринга) на алмазных частицах в композиционном материале алмаз – карбид кремния

зация. Зерна SiC кристаллизуются на поверхности алмаза при охлаждении или насыщении углерода расплавом жидкого Si. Чаще всего для процесса пропитки Si берется в избытке по отношению к углероду, который растворяется в расплаве Si и диффундирует в холодные зоны материала через расплав, в котором он становится перенасыщенным; зерна SiC микронного размера выпадают в осадок и кристаллизуются на поверхности алмазных частиц. Скорость реакции контролируется концентрацией углерода и его растворимостью в жидком Si [25].

Реакционно-диффузионное взаимодействие Si с углеродом сопровождается экзотермическими эффектами (локальным повышением температуры системы до 2400 °С) с энтальпией  $H_0 = -117,77$  кДж/моль, что устраняет градиенты температуры в заготовках [26]. В результате скорость диффузии Si увеличивается в несколько раз, а поры заготовки алмазного материала заполняются SiC, синтезируемым в результате реакционно-диффузионного механизма Тьюринга.

**РЕЗУЛЬТАТЫ РФА**

Дифрактограмма образца после пропитки Si при 1600 °С в течение 1 ч показана на рис. 3. Видно, что присутствуют пики β-SiC и алмаза, а пики Si и α-SiC отсутствуют. Образующийся в процессе пропитки β-SiC, полученный в результате взаимодействия углерода и кремния, имеет высокую кристалличность. Однако несмотря на экзотермическую реакцию фазового перехода β → α-SiC, полной графитизации алмаза не происходит. В образцах с высокой пористостью заготовок после пропитки присутствует помимо перечисленных фаз остаточный кремний

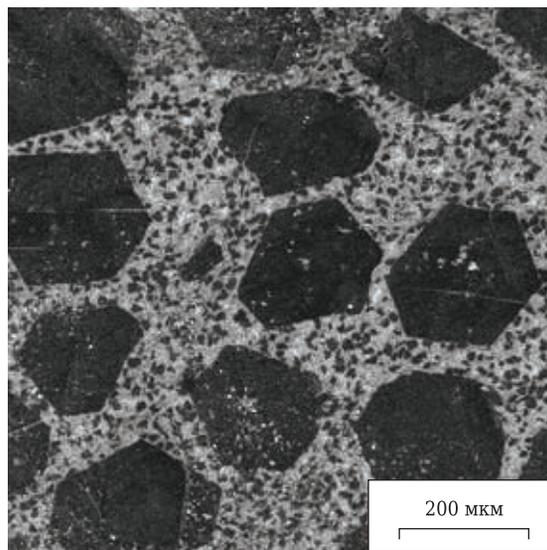


**Рис. 3.** Дифрактограммы реакционно-спеченных композиций алмаз – карбид кремния составов 1 (а), 2 (б) и 3 (в)

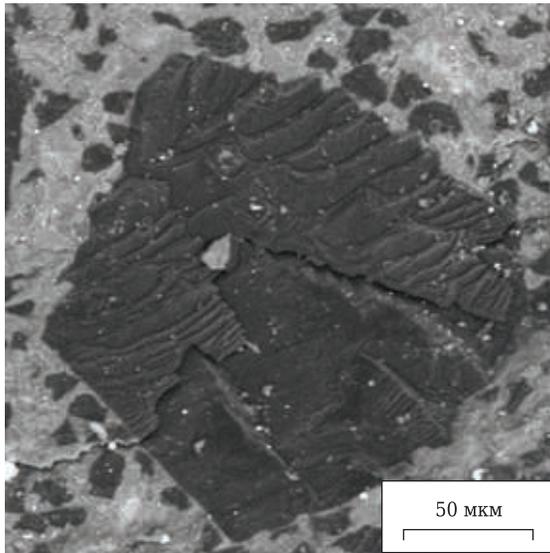
(см. рис. 3, в). Количество пироуглерода после пиролиза фенолоформальдегидной смолы достаточно для образования карбида кремния и полного заполнения им всех пор в материале. Также остаточный кремний в реакционно-спеченных материалах снижает уровень термических и механических характеристик композитов.

**РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА МИКРОСТРУКТУРЫ**

На рис. 4 показана микроструктура композита алмаз – карбид кремния. Темные фазы соответствуют частицам алмаза, серые — β-SiC. Кристаллы алмаза правильной формы, однородно распределены в композите. Это указывает



**Рис. 4.** Микроструктура композита алмаз – карбид кремния



**Рис. 5.** Разрушение алмазной частицы в композите алмаз–карбид кремния

на то, что они не растворяются в Si в процессе пропитки (реакционного спекания). Из рис. 5 видно, что кристалл алмаза в композите алмаз – карбид кремния разрушается по трансгранулярному механизму. Пор в материале практически нет из-за прочной межфазной связи между алмазом и SiC (см. рис. 4).

Зерна  $\beta$ -SiC растут преимущественно вдоль кристаллографической плоскости {111} [27]. В процессе пропитки зародышеобразование SiC начинается преимущественно в зонах дефектов на поверхности алмаза. Зарождение зерен  $\beta$ -SiC зависит также от структуры углеродсодержащего материала (пироуглерод, технический углерод, графит и др.), вводимого в состав композита и полученного в результате пиролиза органических связующих. Алмаз и карбид кремния образуют пару веществ, в которых при пропитке кремнием алмазных частиц осуществляется реакционно-диффузионный механизм Тьюринга, что позволяет синтезировать карбид кремния без четкой переходной границы между частицами алмаза и SiC.

### МЕХАНИЗМЫ ГРАФИТИЗАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗА

Превращение алмаза в графит на воздухе начинается уже при 400 °С и заканчивается при 800–1200 °С [28, 29]. Ниже 400 °С скорость горения превышает скорость графитизации, в результате чего на поверхности алмаза графитовый слой не образуется. Выше 400 °С скорость графитизации превышает скорость горения; в этом случае на поверхности алмазных частиц образуется тонкий графитовый слой [30]. Его толщина увеличивается с возрастанием температуры и давления остаточных газов [31, 32].

Переход алмаза в графит в вакууме проходит при значительно более высокой температуре из-за взаимодействия поверхностных атомов в алмазе с молекулами кислорода в вакуумной печи [33]. Результаты термодинамического анализа показывают, что прямой переход алмаза в графит в вакууме должен происходить выше 4000 °С. Графитизация в вакууме идеального кристалла алмаза никогда не наблюдается.

В алмазе существуют некоторые «слабые» кристаллографические плоскости или направления, которые преимущественно вовлечены в процесс графитизации. При температурах спекания выше 1600 °С на алмазе появляются макроскопические области интенсивной графитизации поверхности («фигуры графитизации») [34]. Размер и число графитизирующих фигур увеличиваются с повышением температуры и длительности спекания материала. По мере развития процесса спекания поверхность алмаза полностью покрывается черным неровным слоем графита.

Исследование неоднородной и анизотропной графитизации алмаза в интервале 1600–1750 °С выявило разную термическую стабильность граней кристаллов в последовательности {211}, {110}, {111}, {100}; грани {211} оказались самыми слабыми [34, 35]. Поверхностная плотность атомов на кристаллографической грани алмаза {211} почти такая же, как на грани графита {0001}. Напротив, грани {100} оказались чрезвычайно устойчивыми в отношении графитизации при температурах спекания материала выше 1700 °С. Причем при этой температуре все остальные грани уже были покрыты сплошным слоем графита.

«Фигуры графитизации» формируются преимущественно на дефектных и неровных поверхностях алмаза. На полированных поверхностях они могут образовываться на царапинах после механической обработки. Изображения «фигур графитизации», зарегистрированные на последовательных этапах спекания, свидетельствуют о том, что они растут из одной точки. Для диапазона 1200–1600 °С толщина графитового слоя определяется давлением остаточных газов в вакуумной печи: чем выше вакуум, тем тоньше графитовый слой на поверхности алмаза. И чем тоньше слой, тем выше температура, при которой начинают формироваться «фигуры графитизации».

### ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ АЛМАЗ – КАРБИД КРЕМНИЯ И АНАЛИЗ ИХ СВОЙСТВ

Максимального уплотнения заготовок можно добиться, используя исходные частицы алмаза правильной формы, например в виде усеченного куба (рис. 6, а) или усеченного октаэдра (рис. 6, б). В данном случае можно получить реакционно-спекенный материал, состоящий

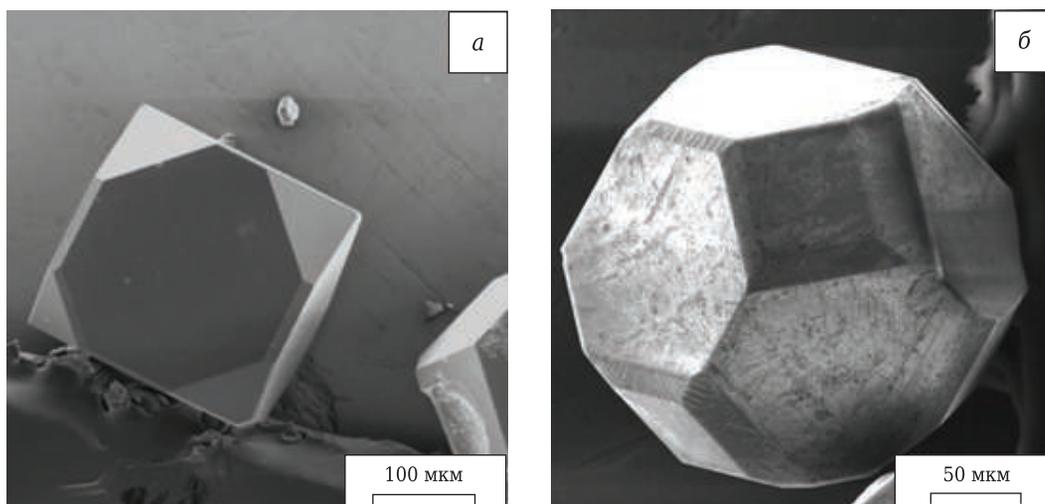


Рис. 6. Микрофотографии частиц алмаза в виде усеченного куба (а) и усеченного октаэдра (б)

только из алмазных частиц и фазы карбида кремния. При создании определенных условий (концентрация компонентов, температура пропитки, давление среды и т. д.) реакционно-диффузионного взаимодействия на исходных частицах алмаза формируются зерна SiC преимущественно октаэдрической формы (см. рис. 1). При повышенной пористости заготовок (состав 3) конечный материал помимо алмазных частиц и карбида кремния содержит большое количество остаточного кремния (см. рис. 3, в).

Высокий уровень механических характеристик может быть достигнут на материалах с высокой плотностью и низкой пористостью [36]. Как и для реакционно-спеченного карбида кремния [17], для композита алмаз – карбид кремния при условии получения практически беспористого материала определяющими факторами, влияющими на его плотность, а следовательно, и механические характеристики, являются: форма исходных частиц алмаза, точность выбранного дисперсного состава алмазных порошков (двух-, трехфракционный состав порошков), оптимальное давление формования заготовок (см. таблицу).

При давлении формования 50 МПа (состав 3) заготовки характеризуются повышенной пористостью, а реакционно-спеченные (пропитанные) материалы высоким содержанием остаточного кремния, присутствие которого

в составе композита ухудшает его механические характеристики (см. таблицу). Кроме того, остаточный кремний снижает высокотемпературную прочность композита алмаз – карбид кремния. В состав 2 дополнительно вводили 5 об. % технического углерода, что при пропитке Si привело к формированию большего количества карбида кремния и снижению твердости (см. таблицу).

Полученный композит алмаз – карбид кремния по уровню механических характеристик превосходит классические материалы — реакционно-спеченные карбид кремния [37–39] и карбид бора [40–43].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокие показатели свойств материала состава 1 указывают на реализацию в нем условий прохождения реакционно-диффузионного механизма Тьюринга, при создании которых (определенной концентрации компонентов, температуры пропитки, давления среды и т. д.) можно получить материал с регулярной (периодической) микроструктурой. Это значительно улучшает физико-механические свойства композита алмаз – карбид кремния:  $E = 760$  ГПа,  $v = 15,0$  км/с,  $\sigma_{изг} = 420$  МПа,  $K_{1c} = 4,7$  МПа·м<sup>1/2</sup>,  $HV = 68$  ГПа (для материала состава 1). Композит алмаз – карбид кремния по уровню механических характеристик превосходит клас-

Механические свойства реакционно-спеченных материалов на основе алмаза, SiC и B<sub>4</sub>C

Материал	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$E$ , ГПа	$v$ , км/с	$\sigma_{изг}$ , МПа	$K_{1c}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	$HV$ , ГПа
Алмаз – SiC состава:						
1	3,38	760	15,0	420	4,7	68
2	3,36	720	14,8	425	4,8	62
3	3,34	670	14,5	405	4,5	56
Реакционно-спеченный:						
SiC [37–39]	3,05–3,10	380–410	10,2	380–400	3,5–4,0	20–21
B <sub>4</sub> C [40–43]	2,60–2,65	380–420	11,8	350–380	3,2–3,5	28–30

сические материалы — реакционно-спеченные карбид кремния и карбид бора.

\* \* \*

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда «Новые физические и химические принципы технологии металлических, металлокерамических и керамических материалов с управляемой макро-, микро- и наноструктурой и уникальными служебными характеристиками» (№ 21-73-30019).

### Библиографический список

1. **Riedel, R.** Handbook of ceramic hard materials / R. Riedel. — Weinheim ; New York: Wiley-VCH, 2000. — 1020 p.
2. **Schäfer, L.** Diamantbeschichtete Keramik DiaCer: Leistungsfähiger Werkstoffverbund für extreme Anforderungen / L. Schäfer // Diamond Business. — 2011. — S. 22–26.
3. **Shimono, M.** HIP-sintered composites of C (diamond)/SiC / M. Shimono, S. Kume // J. Am. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 87, № 4. — P. 752–755.
4. **Ohtaka, O.** HIP production of a diamond/SiC composite and application to high-pressure anvils / O. Ohtaka, M. Shimono, N. Ohnishi [et al.] // Phys. Earth and Planetary Interiors. — 2004. — Vol. 143. — P. 587–591.
5. **Ohtaka, O.** High-pressure and high-temperature generation using diamond/SiC composite anvils prepared with hot isostatic pressing / O. Ohtaka, N. Ohnishi, K. Kubo [et al.] // High Pressure Research. — 2005. — Vol. 25, № 1. — P. 11–15.
6. **He, Z.** High-hardness diamond composite consolidated by spark plasma sintering / Z. He, H. Katsui, T. Goto // J. Am. Ceram. Soc. — 2016. — Vol. 99, № 6. — P. 1862–1865.
7. **Kitiwan, M.** Spark plasma sintering of SiC-coated large-size diamond powder / M. Kitiwan, H. Katsui, T. Goto // Mater. Today : Proceedings. — 2017. — Vol. 4, № 11. — P. 11453–11456.
8. **Kume, S.** Reaction sintering of Si coated-diamond fine particles under ultrahigh pressure / S. Kume, K. Suzuki, H. Yoshida [et al.] // Rev. High Pres. Sci. Technol. — 1998. — Vol. 7. — P. 1010–1012.
9. **Ko, Y. S.** High pressure sintering of diamond – SiC composite / Y. S. Ko, T. Tsurumi, O. Fukunaga [et al.] // J. Mater. Sci. — 2001. — Vol. 36, № 2. — P. 469–475.
10. **Qian, J.** High-pressure, high-temperature sintering of diamond – SiC composites by ball-milled diamond – Si mixtures / J. Qian, G. Voronin, T. W. Zerda [et al.] // J. Mater. Res. — 2002. — Vol. 17, № 8. — P. 2153–2160.
11. **Voronin, G. A.** Properties of nanostructured diamond – silicon carbide composites sintered by high pressure infiltration technique / G. A. Voronin, T. W. Zerda, J. Gubicza [et al.] // J. Mater. Res. — 2004. — Vol. 19, № 9. — P. 2703–2707.
12. **Zhu, C.** Preparation of Si-diamond – SiC composites by in-situ reactive sintering and their thermal properties / C. Zhu, J. Lang, N. Ma // Ceram. Int. — 2012. — Vol. 38, № 8. — P. 6131–6136.
13. **Liu, Y.** Effect of diamond content on microstructure and properties of diamond/SiC composites prepared by tape-casting and CVI process / Y. Liu, C. Hu, J. Men [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2015. — Vol. 35, № 8. — P. 2233–2242.
14. **Matthey, B.** SiC-bonded diamond materials produced by pressureless silicon infiltration / B. Matthey, S. Kunze, M. Hörner [et al.] // J. Mater. Res. — 2017. — Vol. 32, № 17. — P. 3362–3371.
15. **Li, J.** Microstructure and properties of C/SiC – diamond composites prepared by the combination of CVI and RMI / J. Li, Y. Liu, B. Nan [et al.] // Adv. Eng. Mater. — 2019. — Vol. 21, № 5. — P. 1800765.
16. **Taylor, A.** Synthesis and properties of diamond-silicon carbide composite layers / A. Taylor, L. Klimša, J. Kopeček [et al.] // J. Alloys Compd. — 2019. — Vol. 800. — P. 327–333.
17. **Knippenberg, W. F.** Growth phenomena in silicon carbide / W. F. Knippenberg // Philips Res. Report. — 1963. — Vol. 18. — P. 161–274.
18. **Mlungwane, K.** The development of a diamond – silicon carbide composite material / K. Mlungwane, I. J. Sigalas, M. Herrmann // Ind. Diamond Rev. — 2005. — № 4. — P. 62–65.
19. **Mlungwane, K.** The wetting behaviour and reaction kinetics in diamond-silicon carbide systems / K. Mlungwane, I. J. Sigalas, M. Herrmann // Ceram. Int. — 2009. — Vol. 35, № 6. — P. 2435–2441.
20. **Mlungwane, K.** The low-pressure infiltration of diamond by silicon to form diamond–silicon carbide composites / K. Mlungwane, M. Herrmann, I. Sigalas // J. Eur. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 28, № 1. — P. 321–326.
21. **Shevchenko, V. Y.** New chemical technologies based on Turing reaction-diffusion processes / V. Y. Shevchenko, M. V. Kovalchuk, A. S. Oryshchenko [et al.] // Doklady Chemistry. Pleiades Publishing. — 2021. — Vol. 496, № 2. — P. 28–31.
22. **Shevchenko, V. Y.** Physicochemical interaction processes in the carbon (diamond)–silicon system / V. Y. Shevchenko, S. N. Perevislov, V. L. Ugolkov // Glass Phys. Chem. — 2021. — Vol. 47, № 3. — P. 197–208.
23. **Shevchenko, V. Y.** Reaction-diffusion mechanism of synthesis in the diamond–silicon carbide system / V. Y. Shevchenko, S. N. Perevislov // Russ. J. Inorg. Chem. — 2021. — Vol. 66, № 8. — P. 1107–1114.
24. **Turing, A.** The chemical basis of morphogenesis / A. Turing // Philos. Trans. R. Soc. — London, Ser. B. — 1952. — Vol. 237, № 641. — P. 37–72.
25. **Zollfrank, C.** Microstructure evolution and reaction mechanism of biomorphous SiSiC ceramics / C. Zollfrank, H. Sieber // J. Am. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 88, № 1. — P. 51–58.

26. **Shevchenko V. Y.** Synthesis of a new class of materials with a regular (periodic) interconnected microstructure / *V. Y. Shevchenko, M. V. Koval'chuk, A. S. Oryshchenko* // *Glass Phys. Chem.* — 2019. — Vol. 45, № 6. — P. 412–418.
27. **Park, J. S.** Orientation relationship in diamond and silicon carbide composites / *J. S. Park, R. Sinclair, D. Rowcliffe* [et al.] // *Diamond Relat. Mater.* — 2007. — Vol. 16, № 3. — P. 562–565.
28. **Howes, V. R.** The graphitization of diamond / *V. R. Howes* // *Proc. Phys. Soc.* — 1962. — Vol. 80, № 3. — P. 648.
29. **Harris, J. W.** Induced graphitisation around crystalline inclusions in diamond / *J. W. Harris, E. R. Vance* // *Contrib. Mineral. Petrol.* — 1972. — Vol. 35, № 3. — P. 227–234.
30. **Evans, T.** Etching of diamond surfaces with gases / *T. Evans, D. H. Sauter* // *Philos. Mag.* — 1961. — Vol. 6, № 63. — P. 429–440.
31. **Dallek, S.** Oxidation kinetics of type 2A natural diamond {100} and {111} surfaces by TG / *S. Dallek, L. Kabacoff, M. Norr* // *Thermochim. Acta.* — 1991. — Vol. 192. — P. 321–326.
32. **Sun, Q.** Relative oxidation behavior of chemical vapor deposited and type II a natural diamonds / *Q. Sun, M. Alam* // *J. Electrochem. Soc.* — 1992. — Vol. 139, № 3. — P. 933–936.
33. **Neves, A. J.** Properties, growth and applications of diamond / *A. J. Neves, M. H. Nazaré* // *IET.* — 2001. — № 26. — P. 115–124.
34. **Khmel'nitsky, R. A.** Transformation of diamond to graphite under heat treatment at low pressure / *R. A. Khmel'nitsky, A. A. Gippius* // *Phase Transitions.* — 2014. — Vol. 87, № 2. — P. 175–192.
35. **Lewis, J. K.** High temperature graphitization of diamond / *J. K. Lewis, H. Chen, S. Nafis* [et al.] // *Proc. Electrochem. Soc.* — 1991. — Vol. 91, № 8. — P. 455–462.
36. **Шевченко, В. Я.** Введение в техническую керамику / *В. Я. Шевченко.* — М. : Наука, 1993. — 114 с.
37. **Nesmelov, D. D.** Reaction sintered materials based on boron carbide and silicon carbide / *D. D. Nesmelov, S. N. Perevislov* // *Glass Ceram.* — 2015. — Vol. 71, № 9/10. — P. 313–319.
38. **Perevislov, S. N.** The influence of dispersed composition of SiC on the physico-mechanical properties of reactive-sintered silicon carbide / *S. N. Perevislov, M. V. Tomkovich, M. A. Markov* [et al.] // *Journal of Machinery Manufacture and Reliability.* — 2020. — Vol. 49, № 6. — P. 511–517.
39. **Nesmelov, D. D.** Precipitation of the eutectic  $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$  on the surface of SiC particles / *D. D. Nesmelov, O. A. Kozhevnikov, S. S. Ordan'yan* [et al.] // *Glass Ceram.* — 2017. — Vol. 74, № 1. — P. 43–47.
40. **Perevislov, S. N.** Effect of Si additions on the microstructure and mechanical properties of hot-pressed  $B_4C$  / *S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, S. V. Vikhman* // *Inorg. Mater.* — 2017. — Vol. 53, № 4. — P. 376–380.
41. **Perevislov, S. N.** High density boron carbide ceramics / *S. N. Perevislov, P. V. Shcherbak, M. V. Tomkovich* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 59, № 1. — P. 32–36.
- Перевислов, С. Н.** Высокоплотная керамика на основе карбида бора / *С. Н. Перевислов, П. В. Щербак, М. В. Томкович* // *Новые огнеупоры.* — 2018. — № 1. — С. 33–37.
42. **Perevislov, S. N.** Phase composition and microstructure of reaction-bonded boron-carbide materials / *S. N. Perevislov, P. V. Shcherbak, M. V. Tomkovich* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 59, № 2. — P. 179–183.
- Перевислов, С. Н.** Фазовый состав и микроструктура реакционно-связанных материалов на основе карбида бора / *С. Н. Перевислов, П. В. Щербак, М. В. Томкович* // *Новые огнеупоры.* — 2018. — № 4. — С. 96–100.
43. **Perevislov, S. N.** Materials based on boron carbide obtained by reaction sintering / *S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, D. D. Titov* [et al.] // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* — IOP Publishing. — 2019. — Vol. 525, № 1. — P. 012074. ■

Получено 17.09.21

© В. Я. Шевченко, С. Н. Перевислов, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



К. т. н. Ю. И. Комоликов<sup>1</sup> (✉), С. Е. Черных<sup>1</sup>, д. т. н. И. Д. Кашеев<sup>2</sup>,  
д. т. н. В. Н. Костин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН «Институт физики металлов имени М. Н. Михеева  
УрО РАН», Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»,  
Екатеринбург, Россия

УДК 666.3-4.017:620.179.13

## ДЕФЕКТОСКОПИЯ ТРУБЧАТЫХ ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ ТЕПЛОвого КОНТРОЛЯ

Методом теплового контроля проведена дефектоскопия трубчатых огнеупорных изделий. Показано, что метод двустороннего активного теплового контроля применим для обнаружения производственных дефектов керамических роликов. В исследуемых образцах были обнаружены такие дефекты, как трещины и свищи, а также некоторые поверхностные неоднородности.

**Ключевые слова:** керамические ролики, огнеупорные изделия, неразрушающий контроль, дефектоскопия, тепловой контроль, температурное поле, дефекты.

### ВВЕДЕНИЕ

Трубчатые изделия из огнеупорных материалов имеют широкую область применения. Во многих отраслях промышленности для высокотемпературной обработки используют специальные туннельные печи, в работе которых важное место занимают керамические ролики, представляющие собой пустотелые трубки из огнеупорного материала. В зависимости от модели печи и условий эксплуатации ролики различаются по длине, диаметру, толщине стенок, содержанию различных элементов. Кроме того, керамические трубки используют для защиты электродов зажигания, термодар, элементов аналитических приборов и др. Для сохранения технических и эксплуатационных параметров оборудования к применяемым керамическим трубкам предъявляют высокие требования, важнейшими из которых являются однородность структуры, отсутствие пор и трещин. Эти и другие специфические для керамических изделий дефекты (трещины, поры, сколы, разнотолщинность) могут образовываться как при изготовлении, так и в процессе эксплуатации. Некоторые дефекты визуально остаются незамеченными, однако их присутствие ослабляет изделия и впоследствии становится причиной их разрушения. В настоящей работе представлены

результаты дефектоскопии керамических роликов методом теплового контроля [1].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований были выбраны четыре образца в виде фрагментов с дефектами от огнеупорных роликов. Образцы имели одинаковые размеры: диаметр 30 мм, толщина стенки 2 мм, длина 150 мм. Дефекты имели естественное происхождение (образовались в результате нарушения технологии). Основной химический состав образцов, мас. %: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 77,5, SiO<sub>2</sub> 19,5, ZrO<sub>2</sub> 3, физические характеристики: плотность 2,47 г/см<sup>3</sup>, водопоглощение 10 %, пористость 27 %. Характеристики дефектов:

- образец № 1 с дефектом в виде продольной сквозной трещины по всей длине образца;
- образец № 2 с дефектом в виде сквозного отверстия размерами 0,3×0,2 мм;
- образец № 3 с дефектом утонения стенки в виде паза шириной 3, длиной 30 и глубиной 1,5 мм на внутренней стороне трубки;
- образец № 4 с дефектами в виде царапины шириной 1, длиной 30 и глубиной 1,5 мм на внутренней поверхности; выбоин размерами 0,6×1,3 и глубиной до 1 мм на наружной поверхности; продольного наплыва материала и выбоин (вмятин) размерами до 1 и глубиной 0,3 мм на наружной поверхности.

Распределение тепловых полей на наружной поверхности образцов фиксировали с помощью инфракрасной камеры FLIR T620bx компании Flir Systems, США. В качестве источника тепловой стимуляции использовали спиральный нагревательный элемент, температура поверхно-



Ю. И. Комоликов  
E-mail: yikom@yandex.ru

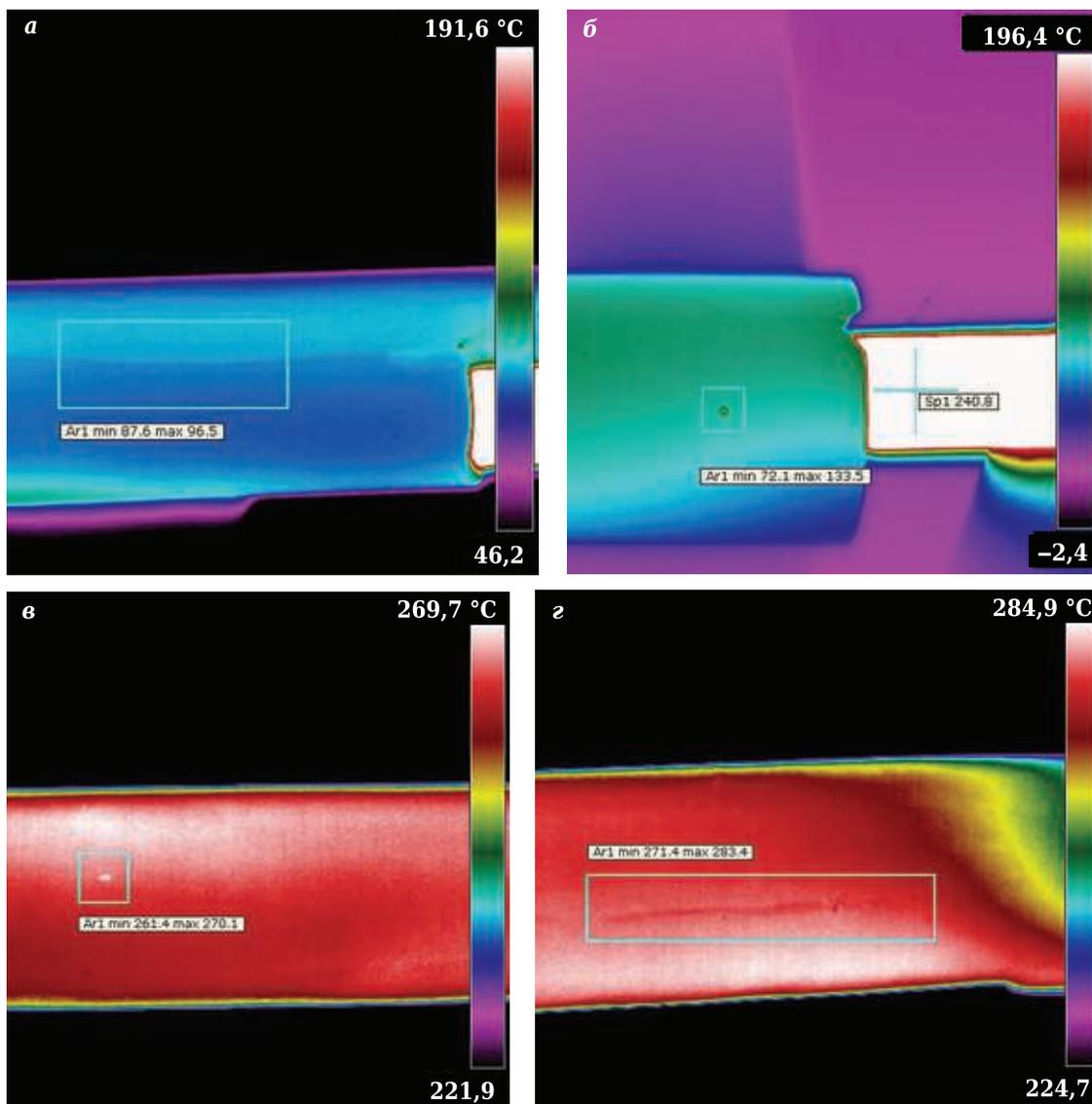
сти которого находилась в диапазоне от 230 до 340 °С. Для обеспечения схемы двустороннего теплового контроля [2] нагревательный элемент вводили внутрь объекта контроля [3]. Для определения оптимальных угла съемки, расстояния камеры до объекта и температуры источника тепловой стимуляции было отснято 27 термограмм. После проведения оптимизации окончательную съемку проводили при дистанции наблюдения 300 мм. Длительность теплового воздействия на образцы в каждом эксперименте составляла от 1 до 3 мин. В процессе эксперимента фиксировали температуру бездефектной поверхности образцов, дефектных зон, а также источника тепловой стимуляции.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

На рисунке показаны характерные термограммы дефектных зон образцов. Для лучше-

го восприятия сводные данные распределения температур и температурные контрасты, обнаруженные на термограммах образцов, приведены в таблице.

Из термограммы образца № 1 (см. рисунок, а) видно, что при определенных условиях возможно обнаружение сквозной продольной трещины. Наилучший тепловой контраст достигнут на начальной стадии нагрева при контакте нагревателя с нижней частью образца, когда материал по разные стороны от краев трещины имеет разную температуру, а тепловая волна не может пройти через воздушный зазор трещины. На конечной стадии нагрева при отсутствии контакта нагревателя и образца, а также при последующем его охлаждении на воздухе трещина также выявляется, так как в этом случае она продолжает являться препятствием для равномерного перераспределения тепла при нагреве/остыва-



**Термограммы** дефектов материала: а — образец № 1 с продольной сквозной трещиной; б — образец № 2 со сквозным отверстием; в, з — образец № 4 с выбоиной (в) и с наплывом материала (з)

**Выявляемость дефектов по дифференциации температуры**

Образец	Дефект	Температурный перепад $\Delta T$ между зоной дефекта и фоном
№ 1	Продольная сквозная трещина	Дефект обнаружен, $\Delta T = 8\text{ }^\circ\text{C}$
№ 2	Отверстие (свищ) размерами $0,3 \times 0,2$ мм	Дефект обнаружен, $\Delta T = 60\text{ }^\circ\text{C}$
№ 3, 4	Паз на внутренней стороне	Дефект не обнаружен
№ 4	Поверхностная неоднородность — пора (выбоина)	Дефект обнаружен, $\Delta T = 9\text{ }^\circ\text{C}$
№ 4	Поверхностная неоднородность — наплыв материала	Дефект обнаружен, $\Delta T = 12\text{ }^\circ\text{C}$

нии образца. При этом имеет значение также невысокая теплопроводность самого материала образца.

Из термограммы образца № 2 со сквозным отверстием (см. рисунок, б) можно сделать вывод, что возможно уверенное выявление дефекта этого типа. При этом  $\Delta T$  составил порядка  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , что является даже избыточным для фиксации с помощью современных тепловизионных средств диагностики. Тот факт, что максимальная температура области отверстия ( $133\text{ }^\circ\text{C}$ ) значительно ниже температуры внутреннего нагревателя ( $240\text{ }^\circ\text{C}$ ), может указывать на то, что в данном случае, скорее всего, нет прямого просвечивания излучения через отверстие, а происходят отражения теплового излучения от его внутренних стенок.

На термограммах образца № 4 (см. рисунок, в, г) обнаружены поверхностные неоднородности: выбоина с повышением температуры относительно фона на  $9\text{ }^\circ\text{C}$  из-за увеличения коэффициента излучения в ее полости (аналог абсолютно черного тела) и уменьшенной теплоотдачи, а также неглубокие вмятины и наплыв материала с понижением температуры относительно фона до  $12\text{ }^\circ\text{C}$ , что вызвано как изменением коэффициента излучения, так и дополнительным охлаждением на воздухе в этих зонах.

Информативные термограммы образцов № 3 и 4 с дефектами в виде царапины и паза на внутренней стороне керамической трубки по-

лучить не удалось. Можно сделать вывод, что при двустороннем тепловом контроле дефект угонения стенки на внутренней поверхности трубки трудно обнаруживается. В частности, на термограммах естественный дефект в виде царапины, а также дефект в виде паза не видны. Можно предположить, что подобный вид дефектов может быть обнаружен с применением схемы одностороннего теплового контроля при соответствующих температурах внешнего источника нагрева [4, 5].

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Применение методики активного двустороннего теплового контроля при исследовании образцов огнеупорных роликов позволило получить результаты, показывающие возможность обнаружения производственных дефектов типа свищей и трещин, а также других поверхностных неоднородностей.

Из термограмм видно, что дефекты изучаемых образцов отчетливо выявляются. Метод получения термоизображений достаточно технологичен и позволяет проводить дефектоскопию непосредственно в технологическом потоке производства трубчатых керамических изделий.

\*\*\*

*Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема «Диагностика», № АААА-А18-118020690196-3).*

**Библиографический список**

1. **Вавилов, В. П.** Неразрушающий контроль : справочник. В 7 т. Т. 5. В 2 кн. Кн. 1 / В. П. Вавилов ; под общ. ред. В. В. Клюева. — М. : Машиностроение, 2004. — 418 с.
2. **Vavilov, V. P.** Thermal nondestructive testing of materials and products: a review / V. P. Vavilov // Russ. J. Nondestruct. Test. — 2017. — Vol. 53, № 10. — P. 707–730.
3. **Вавилов, В. П.** Новые идеи в активном тепловом контроле / В. П. Вавилов, А. О. Чулков, Д. А. Дерусова [и др.] // В мире неразрушающего контроля. — 2016. — № 1 — С. 5–7.
4. **Вандельт, М.** Активная термография — эффективный метод неразрушающего контроля крупнога-

баритных изделий из композиционных материалов / М. Вандельт, Т. Крёгер, М. Йоханнес // В мире неразрушающего контроля. — 2016. — № 1. — С. 8–12.

5. **Silva, A. R.** Non-destructive infrared lock-in thermal tests: update on the current defect detectability / A. R. Silva, M. Vaz, S. Leite [et al.] // Russ. J. Nondestruct. Test. — 2019. — Vol. 55, № 10. — P. 772–784. ■

Получено 26.07.21

© Ю. И. Комоликов, С. Е. Черных, И. Д. Кашеев, В. Н. Костин, 2021 г.

УДК 666.792.22:544.022.535]:666.76-127

## ЯЧЕИСТЫЙ ВИБРОПНЕВМОУПЛОТНЕННЫЙ КОРУНД. Часть 2. Особенности физико-механических процессов вибрационной обработки глиноземо-пенополистирольных масс\*

Вибрирование глиноземо-пенополистирольной смеси зависит от скорости распространения в ней упругих волн. С уменьшением средней плотности смеси скорость и длина волны уменьшаются, а степень поглощения колебаний увеличивается. Для эффективного уплотнения таких смесей определены параметры вибрирования: амплитуда, частота колебаний и продолжительность обработки. Для соблюдения постоянства размеров корундовых легковесных изделий, исключая их обрезку и шлифование, необходимо контролировать насыпную массу смеси по разработанным тарировочным графикам. Режим обжига сырца должен осуществляться с учетом динамики процесса пиролиза выгорающей добавки, не допускающего деструкцию сырца под воздействием продуктов разложения или горения.

**Ключевые слова:** глиноземо-пенополистирольные массы, вибрационная обработка, упругие волны, режим вибрации, тарировочный график, недовспененный пенополистирол, степень вспенивания, пиролиз.

### ВВЕДЕНИЕ

Глиноземо-пенополистирольная смесь представляет собой систему из выгорающей добавки (пенополистирола), связанную в одно целое глиноземистым тестом. Для приведения смеси в движение необходимо нарушить внутреннюю взаимосвязь системы путем приложения усилия сдвига. При сдвиге вначале преодолевается сопротивление структуры глиноземистого теста, что приводит к уменьшению его взвешивающей способности. Зерна выгорающей добавки смещаются и воспринимают на себя усилия сдвига при этом тем полнее, чем больше нарушается структура глиноземистого теста.

Благодаря присутствию структурных связей глиноземистое тесто отличается от обычных жидкостей высокой несущей (взвешивающей)

способностью, зависящей в основном от водотвердого соотношения. Чем прочнее структура глиноземистого теста, тем больше его взвешивающая способность и, следовательно, тем труднее происходит осаждение выгорающей добавки в глиноземо-пенополистирольной смеси. Чтобы зерно пенополистирола могло погружаться в покоящееся глиноземистое тесто, необходимо, чтобы его масса была больше сопротивления сдвигу. Применяемые фракции пенополистирола вообще не могут погружаться в покоящееся глиноземистое тесто. Следовательно, для получения плотного сырца в жесткой смеси необходимо уменьшить взвешивающую способность глиноземистого теста. Если подвергнуть смесь вибрации, то частицам системы будут сообщены ускорения, меняющиеся по величине и направлению. Эти ускорения будут суммироваться с ускорением силы тяжести.

Результаты проведенных опытов свидетельствуют, что опустившаяся вниз частица при вибрировании глиноземистого теста не всплывает обратно после прекращения вибрации. Это указывает на то, что результирующие ускорения, направленные вниз, выше, чем компоненты ускорения, направленные вверх, и, следовательно, можно принять во внимание только величину максимального ускорения, направленную вниз. Получается, что действие вибрации на

\* Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 8 за 2021 г.



В. Н. Соков  
E-mail: sersok\_07@mail.ru

уменьшение взвешивающей способности глиноземистого теста может быть приравнено к увеличению массы погружающегося тела за счет ускорения силы тяжести.

Пенополистирол, погруженный в глиноземистое тесто в процессе вибрации на некоторую глубину, остается в этом положении и после прекращения механического воздействия, так как в глиноземистом тесте вновь восстанавливаются структурные связи — частицы не погружаются и не всплывают. Для приведения пенополистирола к наиболее тесному взаиморасположению с глиноземистым тестом необходимо, чтобы вибрирование глиноземо-пенополистирольной смеси производилось с определенной продолжительностью и с пригрузом. Поскольку скорость распространения упругих волн зависит от упругих постоянных и плотности смеси, ясно, что с уменьшением плотности смеси скорость и длина волны уменьшаются, а степень поглощения колебаний увеличивается, т. е. возрастает коэффициент затухания колебаний. Для эффективного уплотнения глиноземо-пенополистирольных масс заданной консистенции необходим определенный режим вибрации (интенсивность, продолжительность). Если вибрация недостаточно интенсивна, то смесь не приобретает свойств жидкости и ее уплотнение будет недостаточным.

Экспериментальная часть исследований заключалась в выборе параметров виброформования и исходной формовочной влажности массы. При определении оптимальных параметров виброуплотнения рассматривали следующие независимые переменные: амплитуду и частоту вибрирования, влажность формовочной массы. За параметр оптимизации принимали прочность сырца. Все остальные параметры: состав массы, режим перемешивания, удельная нагрузка на массу — оставались постоянными. Установлены параметры вибрирования глиноземо-пенополистирольных масс: амплитуда колебаний вибрационного механизма 0,85–1,0 мм, частота 3000 колебаний/мин, продолжительность вибрационной обработки 60–70 с.

Одной из задач предлагаемой технологии является ликвидация обрезки и шлифования изделий после их обжига. Для этого необходимо соблюдение размеров изделий по определенному классу точности. Окончательные размеры образцов выявляются в обжиге. Вместе с тем они могут быть лишь тогда выдержаны по заданному чертежу, если будут соблюдены режимы не только обжига, но и дообжиговой технологии. Именно составом массы, ее однородностью и методами формования полуфабриката определяется постоянство размеров готового изделия.

Для соблюдения постоянства размеров корундовых легковесных изделий необходимо не-

прерывно контролировать главные параметры производства: насыпную массу глиноземо-пенополистирольной смеси и среднюю плотность прессовки. После определения насыпной плотности глиноземо-пенополистирольной смеси устанавливали плотность сформованного сырца по следующему уравнению:

$$\gamma_c = \gamma_n \frac{H}{h}, \quad (1)$$

где  $\gamma_c$  и  $\gamma_n$  — соответственно плотность сырца и насыпная плотность смеси;  $H$  — высота засыпки смеси в форму;  $h$  — высота сформованного сырца.

Для установления пригодности уравнения (1) измеряли плотность сырца и проводили расчет по этому уравнению. Влажность масс оставалась постоянной и составляла 20 %. Изменение плотности сырца в зависимости от насыпной плотности смеси показано на рис. 1 прямыми линиями, которые математически выражаются формулой

$$\gamma_c = k \gamma_n, \quad (2)$$

где  $\gamma_c$  — средняя плотность сырца, кг/м<sup>3</sup>;  $\gamma_n$  — насыпная плотность смеси, кг/м<sup>3</sup>;  $k = \text{tg}(\gamma_c)$ ;  $\gamma_c$  — угол наклона прямой, который можно определить из уравнения (1):

$$\text{tg}(\gamma_c) = \frac{H}{h}.$$

В практической работе может возникнуть необходимость изменения высоты сформованного сырца. В этом случае корректировку тарировочного графика можно проводить по выражениям (1) и (2). Между средней плотностью прессовок и их усадкой существует линейная зависимость, что можно использовать для предварительного отбора образцов, годных для обжига.

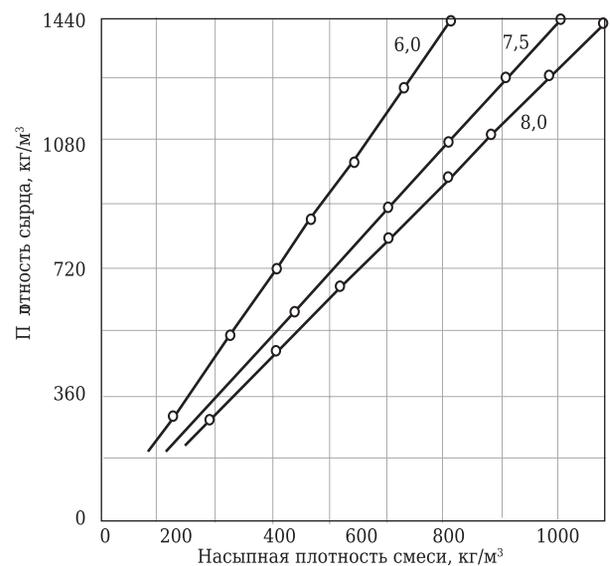
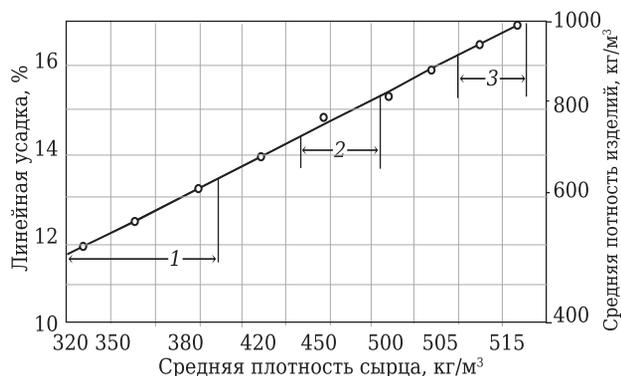


Рис. 1. Изменение плотности сырца в зависимости от плотности насыпной смеси; цифры на кривых — высота сырца, см

На такую возможность указывает следующий пример. После предварительной дозировки по объему из глиноземо-пенополистирольной смеси были сформованы образцы в виде кирпичей нормальных размеров и определены их геометрические размеры и средняя плотность. Затем образцы были обожжены при 1500 °С и снова измерены их размеры. Линейная усадка образцов в зависимости от средней плотности сырца показана на рис. 2. Видно, что с точки зрения допустимых отклонений по размерам годными можно считать сырые прессовки средней плотностью от 320 до 380 кг/м<sup>3</sup> для изделий средней плотностью 600 кг/м<sup>3</sup>, от 420 до 450 кг/м<sup>3</sup> для изделий средней плотностью 800 кг/м<sup>3</sup> и от 500 до 515 кг/м<sup>3</sup> для изделий средней плотностью 1000 кг/м<sup>3</sup>. Таким образом, обобщая результаты проведенных исследований, можно констатировать, что для контроля постоянства средней плотности сырца и обожженного изделия (для устранения отклонения по размерам изделий) достаточно использовать показатели насыпной плотности смеси и тарировочные графики.

Известно, что недовспененный пенополистирол при повторном вспенивании развивает усилия 0,2–0,4 МПа, поэтому в сформованном сырце в процессе сушки такой пенополистирол будет вызывать внутренние напряжения, способные ослабить или даже разрушить сплошность структуры сырца. В этой связи изучено влияние степени вспенивания пенополистирола на прочность и трещиностойкость легковесных изделий. Судя по результатам предыдущих исследований, при получении корундовых легковесных изделий из глиноземо-пенополистирольных масс на качество сырца и готовых изделий влияет повторное вспенивание пенополистирола, происходящее в процессе сушки сырца. Для устранения этого явления необходимо обрабатывать пенополистирол теплоносителем до полного вспенивания. Длительность полного вспенивания для каждой партии полистирола рекомендуется определять по изменению коэф-



**Рис. 2.** Изменение линейной усадки и средней плотности обожженных изделий в зависимости от плотности сырца; 1–3 — допустимые разбросы значений плотности сырца в соответствии с допусками по размерам

фициента вспенивания или средней насыпной плотности гранул пенополистирола. Длительность обработки бисерного полистирола фракции 0,5 мм (в основном применяемого в исследованиях) составляет 60 мин в водяной бане и 5 мин паром.

Применительно к составу полуфабриката (сырца) обжиг может быть разделен на две стадии. В первой стадии процесса (термообработка) происходит пиролиз органических компонентов, во второй стадии — собственно обжиг изделия, завершающийся высокотемпературным спеканием огнеупорного порошка. Продолжительность первой стадии при высоком содержании пенополистирола в шихте в значительной степени определяет общую длительность цикла термообработки, поэтому изучение механизма выгорания пенополистирола в сырце и влияния разных факторов на скорость этого процесса имеет большое значение для разработки рационального режима обжига изделий. При термообработке обеспечивается равномерное и полное без остатка удаление органических комплексов сырца (пенополистирола и с. с. б.), причем их удаление проходит задолго до того, как начинается собственно обжиг минерального сырья.

Сложный в химическом отношении процесс разложения органического комплекса в обжигаемом полуфабрикате представляет интерес и в другом отношении, а именно: в каких температурных интервалах происходит наиболее интенсивное разложение органического вещества и какова количественная зависимость удаления продуктов разложения от скорости разогрева изделий в обжиге? Зольность пенополистирола практически равна нулю. При 400 °С и выше он разлагается с образованием паров мономера (стирола), который, взаимодействуя с кислородом воздуха или дымовых газов, образует углекислый газ и воду. Скорость горения полистирола весьма высока и составляет в среднем 40 кг/(м<sup>2</sup>·ч). Учитывая, что средняя плотность зерен пенополистирола невысока (всего 30–60 кг/м<sup>3</sup>), а их удельная поверхность составляет 60–80 см<sup>2</sup>/г, можно ожидать, что выжигание органических комплексов из изделий не вызовет особых трудностей.

Пиролитическое разложение органических веществ в полуфабрикате протекает в крайне затруднительных условиях. Равномерно распределенное по всему объему массы органическое вещество в полуфабрикате образует своеобразный скелет. В процессе обжига горячими газами омывается только поверхность изделия, а внутренние структурные элементы, отделенные от поверхности слоем разной толщины, подвергаются только термическому воздействию. Иначе говоря, происходит процесс сухой перегонки разложения органических соединений сложного состава на более простые вещества с высово-

бождением элементарного углерода, равномерно распределяющегося в виде мельчайших частиц кокса по всей массе изделия.

Не поддающаяся непосредственному замеру упругость газов, развиваемая в полуфабрикате при разложении органических веществ, при обжиге играет решающую роль на этой стадии процесса. Как известно, для одного и того же вещества упругость газа зависит от температуры, поэтому нарушение заданной кривой разогрева изделий при обжиге, малозначашее для других интервалов температур, может оказаться опасным на этой стадии обжига.

Для выяснения условий разложения и удаления органического компонента исследовали изменение массы полуфабриката в зависимости от температуры и скорости его разогрева на первой стадии обжига. Улетучивание остатков пенополистирола и с. с. б. из сырца заканчивается при 420 °С. В интервале 250–320 °С кривая потерь при прокаливании имеет максимум, который соответствует определенным фракциям пенополистирола. С изменением скорости разогрева сырца при термообработке кривая смещается в область максимального улетучивания органических веществ, но ее характер при этом не изменяется. Отсюда следует, что скорость разогрева сырца должна быть замедлена на тех участках кривой, на которых разложение и улетучивание органического вещества протекает наиболее интенсивно.

Для оптимального режима термообработки скорость разогрева сырца подбирается таким образом, чтобы процессы образования газобразных продуктов разложения органических соединений и диффузии газов через обжигаемые изделия проходили в спокойном режиме. Минимальная общая продолжительность термообработки сырца может быть достигнута,

если нагревать его с максимально допустимой скоростью до температуры, соответствующей наибольшей скорости выгорания добавки, а затем сделать выдержку при этой температуре до полного удаления летучих.

Для определения степени влияния количества пенополистирола в сырце на режим термообработки и выход годных образцов были проведены следующие исследования. Образцы с содержанием пенополистирола 80 и 50 об. %, что соответствовало средней плотности высушенного сырца 650 и 1200 кг/м<sup>3</sup>, термообработывали при 420 °С. Скорость разогрева образцов составляла от 10 до 110 °С/ч. Установлено, что при средней плотности сырца 1200 кг/м<sup>3</sup> может быть рекомендован жесткий режим разогрева на первой стадии обжига, а с уменьшением средней плотности сырца скорость подъема температуры в печи следует снижать.

Таким образом, изучение условий разложения органических веществ при обжиге изделий позволяет сделать следующие выводы:

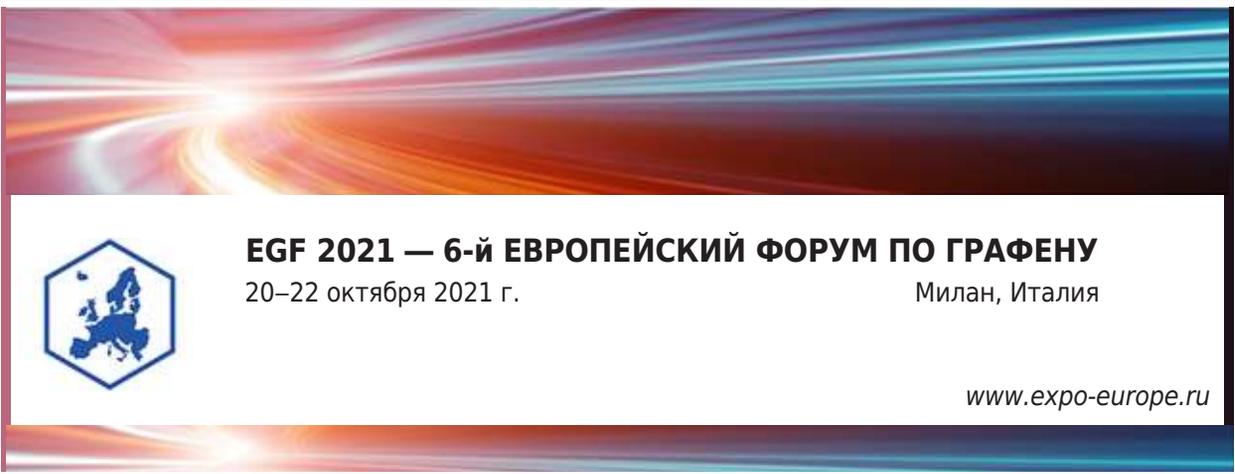
1. При разогреве сырца в обжиге разложение и удаление органического компонента происходит неравномерно, т. е. в отдельных температурных интервалах образование газобразных продуктов пиролиза происходит более интенсивно.

2. Полное удаление органического компонента происходит при 420 °С, т. е. задолго до полного спекания минерального компонента.

3. Режимы обжига сырца должны быть рекомендованы с учетом динамики процесса пиролиза органического компонента, чтобы не допустить деструкции сырца под воздействием бурно выделяющейся газовой фазы (продуктов разложения или горения). ■

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

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**EGF 2021 — 6-й ЕВРОПЕЙСКИЙ ФОРУМ ПО ГРАФЕНУ**  
20–22 октября 2021 г. Милан, Италия

[www.expo-europe.ru](http://www.expo-europe.ru)

Д. т. н. **В. В. Кузин** (✉), д. т. н. **С. Н. Григорьев**, д. т. н. **М. П. Козочкин**,  
к. т. н. **С. Ю. Федоров**, к. т. н. **М. А. Волосова**

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

УДК 666.3:532.526.75].017:621.9.048.6

## ВЗАИМОСВЯЗЬ ВИБРОАКУСТИЧЕСКОГО СИГНАЛА С ИЗНОСОМ КЕРАМИЧЕСКОЙ ДЕТАЛИ ПРИ ФРИКЦИОННОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СО СТАЛЬНЫМ ДИСКОМ

С использованием разработанной методики установлена полная корреляция между размерами участка износа на образцах оксидно-карбидной керамики и среднеквадратичным значением виброускорения в частотных диапазонах 2–4, 5–8 и 10–16 кГц при фрикционном взаимодействии со стальным диском. Выявленную взаимосвязь рекомендовано использовать для разработки вибродиагностирования состояния керамических режущих инструментов и деталей трибоузлов.

**Ключевые слова:** керамика, виброакустический (ВА) сигнал, поверхностный слой (ПС), среднеквадратичное значение (СКЗ) виброускорения, фрикционное взаимодействие (ФВ), износ, разрушение.

### ВВЕДЕНИЕ

Появление эксплуатационных дефектов на изделиях, в том числе керамических, способен зафиксировать виброакустический (ВА) сигнал, который отличается высокой чувствительностью к изменению характеристик колебательного процесса технической системы [1–8]. Современные методики, средства и алгоритмы диагностирования состояния машинного оборудования с использованием ВА сигнала позволяют идентифицировать вид дефекта и определить его расположение [9–14]. Установлено [15], что чувствительность ВА сигнала можно применять для диагностирования состояния керамических инструментов и деталей трибоузлов и, соответственно, для решения их основных проблем (внезапные отказы, эксплуатационная надежность). Однако создание методики эффективного вибродиагностирования технических объектов, эксплуатируемых в экстремальных условиях, предполагает использование формализованных взаимосвязей параметров разных дефектов на поверхностях трибоузлов, контактирующих между собой или с внешней средой, с характеристиками ВА

сигнала [16]. Их отсутствие в настоящее время определяет актуальность настоящего исследования.

Показано [17, 18], что состояние керамических инструментов при эксплуатации определяется двумя основными видами дефектов: участком «чистого» износа и областью локального разрушения (скол, вырыв), поразному влияющих на вероятность отказов. Идентификация этих дефектов по ВА сигналу значительно затрудняется единой природой их образования (хрупкое разрушение), сильным взаимным влиянием (износ, как правило, сопровождается образованием областей локального разрушения), одновременным появлением нескольких дефектов и малым изменением ВА сигнала [19, 20]. Между тем существует особенность в образовании этих дефектов: формирование и стабильное увеличение размера участка «чистого» износа происходит за счет разрушения поверхностного слоя (ПС) керамики, а в локальном разрушении задействованы как ПС керамики, так и ее внутренние (подповерхностные) объемы [17, 18]. В первом случае интенсивность процесса определяется состоянием (структурой) ПС керамики, во втором — состоянием ПС и внутреннего объема керамики, а также границами между ними. Эту особенность авторы настоящей статьи использовали для решения задачи идентификации основных дефектов при фрикционном взаимодействии (ФВ) с заготовкой и контртелом.



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

Цель работы — выявить взаимосвязь размера участка «чистого» износа на керамическом образце с изменением среднеквадратичного значения (СКЗ) виброускорения при ФВ со стальным диском для разработки методики вибродиагностирования состояния керамических режущих инструментов и деталей трибозулов.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

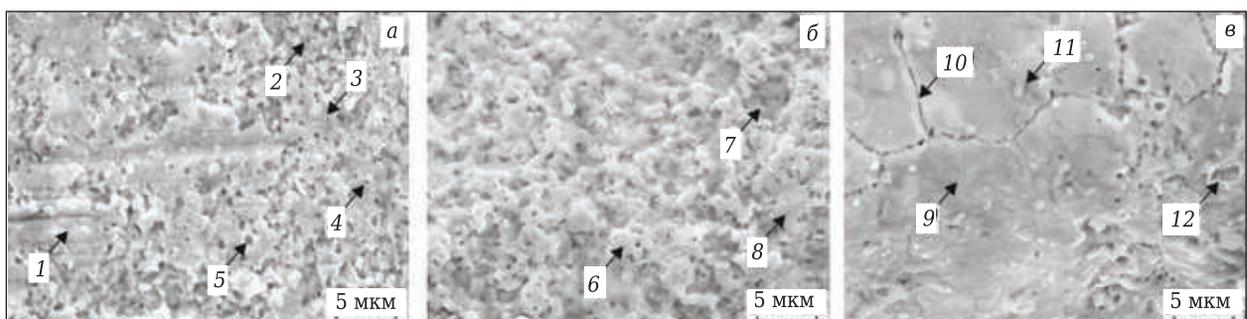
Основное требование к разработанной методике заключалось в получении экспериментальных данных для анализа цепочки взаимосвязей состояния ПС керамики — разрушение ПС — образование участка «чистого» износа — изменение СКЗ виброускорения при отсутствии влияния внутреннего (подповерхностного) объема керамики на элементы этой цепочки. При разработке методики учли выводы [16–18], в которых установлена взаимосвязь структуры и морфологии ПС оксидно-карбидной керамики с СКЗ виброускорения (далее СКЗ) при ФВ со стальным диском [16] и определены основные закономерности разрушения ПС оксидно-карбидной керамики при ФВ, учитывающие его состояние [17, 18].

ФВ неподвижного образца оксидно-карбидной керамики ВОК-71 с вращающимся стальным диском (сталь 45, HRC 50–52) исследовали на лабораторном стенде, оснащённом вибродиагностическим комплексом в составе акселерометра, преусилителя, усилителя, аналогово-цифрового преобразователя и компьютера с соответствующим программным обеспечением. Режим ФВ: частота вращения диска  $750 \text{ мин}^{-1}$ , сила прижима образца к диску 30 Н, длительность ФВ 15 с. Спектр вибросигнала фиксировали во временном диапазоне ФВ 0–15 с; СКЗ рассчитывали в трех частотных диапазонах: 2–4, 5–8 и 10–16 кГц для этого же диапазона времени. Более подробно этот раздел методики приведен в публикации [1].

Состояние ПС образцов изменяли импульсной лазерной обработкой на установке U-15 RMI Laser в водной среде. Изменение пара-

метров режима обработки (шаг перемещения пятна луча по двум координатам  $s_x = s_y = s$ , мощность импульса  $P$ , число импульсов в пачке  $n_n$ , число проходов  $N$ , частота импульсов  $f$ ) позволило трансформировать состояние ПС керамики в широком диапазоне. В качестве примера на рис. 1 показаны наиболее характерные состояния ПС образцов после обработки и основные элементы морфологического рисунка поверхности. Структура ПС керамики после обработки при менее интенсивных режимах сочетает элементы шлифованной и оплавленной поверхностей (см. рис. 1, а). На образцах имеются как участки шлифованной поверхности 1 с присущими выступами, впадинами, рисками, областями локального разрушения и трещинами, так и фрагменты аморфного слоя 2 с порами 3, кратерами 4 и впадинами 5 с развитой морфологией дна. После обработки образцов при режимах средней интенсивности формируется ПС с развитым бугристым рельефом (см. рис. 1, б), морфологический рисунок которого определяют выступы неправильной формы 6 с округлыми вершинами, впадины 7 со сглаженным дном и мелкие поры 8. Главной особенностью третьего морфологического рисунка является равномерно распределенная аморфная пленка 9, разделенная на фрагменты сеткой трещин 10, на поверхности которых присутствуют каплеобразные наплывы 11 и кратеры 12 (см. рис. 1, в).

Ширину  $h$  участка износа на образцах после 15-с ФВ с вращающимся стальным диском измеряли под микроскопом Olympus VX51M. В качестве примера на рис. 2 показан участок износа на образце с указанием его ширины  $h$ , поверхности после обработки 1, начальной 2 и конечной 3 границы участка износа, поверхности керамики после разрушения ПС 4 и наливов стали 5. Состояние ПС керамики после модификации и ФВ с диском изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega 3LMH (Tescan) на образцах, покрытых токопроводящей пленкой углерода в установке Quorum Q150R ES.



**Рис. 1.** Состояние ПС образцов после обработки при режимах: а —  $s = 50 \text{ мкм}$ ,  $P = 12 \text{ Вт}$ ,  $n_n = 1$ ,  $N = 1$ ,  $f = 30 \text{ кГц}$ ; б —  $s = 10 \text{ мкм}$ ,  $P = 12 \text{ Вт}$ ,  $n_n = 20$ ,  $N = 1$ ,  $f = 30 \text{ кГц}$ ; в —  $s = 10 \text{ мкм}$ ,  $P = 12 \text{ Вт}$ ,  $n_n = 20$ ,  $N = 1$ ,  $f = 50 \text{ кГц}$

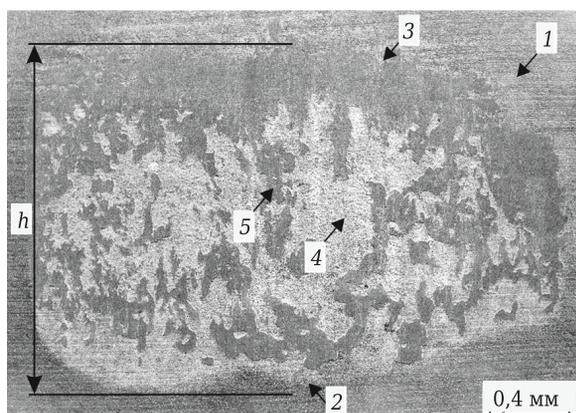


Рис. 2. Пример измерения ширины участка износа  $h$

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Влияние всех параметров режима обработки на СКЗ в трех частотных диапазонах и  $h$  показано на рис. 3–7. Характер этих зависимостей свидетельствует о практически полной идентичности влияния параметров режима обработки на СКЗ и  $h$ , а также зависимости вида кривых от состояния ПС керамики после обработки. Последовательно проанализируем эти зависимости.

Влияние шага перемещения пятна луча  $s$  ( $P = 12$  Вт,  $n_n = 1$ ,  $N = 1$ ,  $f = 30$  кГц) на СКЗ в трех частотных диапазонах и  $h$  имеет одинаковый характер (см. рис. 3). При повышении  $s$  от 10 до 30 мкм (первый участок кривой, см. рис. 3, а) СКЗ увеличивается от 130 до 135, от 48 до 60 и от 30 до 50 мВ в частотных диапазонах 2–4, 5–8 и 10–16 кГц соответственно; дальнейшее повышение  $s$  до 50 мкм (второй участок кривой) приводит к уменьшению СКЗ до 82, 27 и 11 мВ в этих же частотных диапазонах. Последующее повышение  $s$  до 60 мкм (третий участок кривой) приводит к увеличению СКЗ до 120, 58 и 50 мВ в этих же частотных диапазонах. Аналогично изменяется  $h$  при повышении  $s$  (см. рис. 3, б): на первом участке  $h$  увеличивается от 1,68 до 1,72 мкм, на втором уменьшается до 1,54 мкм, на третьем увеличивается до 1,62 мкм.

Исследование модифицированного ПС керамики пояснило столь сложный характер кривых. После обработки при наиболее интенсивном режиме ( $s = 10$  мкм) на поверхности керамики формируется достаточно равномерный аморфный слой с напылами размерами до 5 мкм, единичными кратерами округлой формы размерами до 4 мкм и большим числом мелких пор. С повышением  $s$  до 30 мкм увеличивается число мелких пор и появляются тонкие трещины, соединяющие близлежащие кратеры. При обработке при  $s = 50$  мкм на поверхности керамики появляются участки шлифованной поверхности (занимающие до 20 % общей площади), окруженные аморфным слоем с мелкими порами и единичными кратерами размерами до 3 мкм. При повышении  $s$  до 60 мкм увеличивается площадь, занимаемая участками с шлифованной поверхностью (до 35 % общей площади), причем на границе шлифованная поверхность – аморфный слой образуются многочисленные области локального разрушения керамики размерами до 8 мкм, на дне которых видны оплавленные зерна исходной структуры керамики.

Сопоставление зависимостей  $s$  – СКЗ в трех диапазонах и  $s$  –  $h$  с состоянием ПС керамики позволяет отметить связь в выделенной цепочке: состояние ПС керамики – разрушение ПС – образование площадки износа – изменение СКЗ. Наименьшая дефектность аморфного слоя и практическое отсутствие поверхностных трещин объясняют формирование благоприятного состояния ПС по критерию наименьшей интенсивности его разрушения и, соответственно, по наибольшей износостойкости образцов. При образовании участка износа на керамике с менее дефектным ПС фиксируется ВА сигнал с наименьшими СКЗ, а при увеличении дефектности ПС керамики и повышении интенсивности износа образцов СКЗ увеличивается во всех частотных диапазонах.

Влияние мощности импульсов  $P$  ( $s = 10$  мкм,  $n_n = 1$ ,  $N = 1$ ,  $f = 30$  кГц) на СКЗ в трех частотных диапазонах и  $h$  показано на рис. 4. Видно, что с повышением  $P$  от 5 до 15 Вт СКЗ увеличивается от 78 до 90, от 47 до 65 и от 26 до 31 мВ в частотных диа-

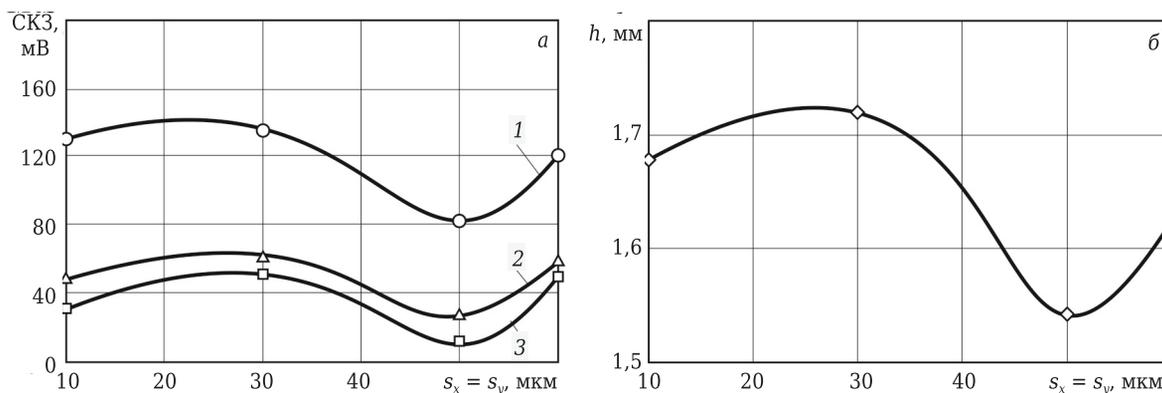
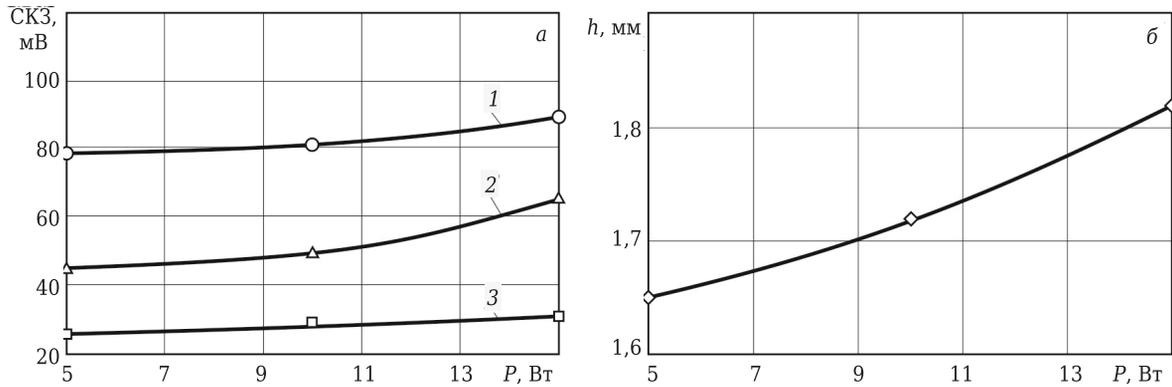


Рис. 3. Влияние шага перемещения лазерного луча  $s$  ( $P = 12$  Вт,  $n_n = 1$ ,  $N = 1$ ,  $f = 30$  кГц) на СКЗ (а) в частотных диапазонах 2–4 кГц (1), 5–8 кГц (2), 10–16 кГц (3) и  $h$  (б)



**Рис. 4.** Влияние мощности импульсов  $P$  ( $s = 10$  мкм,  $n_n = 1$ ,  $N = 1$ ,  $f = 30$  кГц) на СКЗ (а) в частотных диапазонах 2–4 кГц (1), 5–8 кГц (2), 10–16 кГц (3) и  $h$  (б)

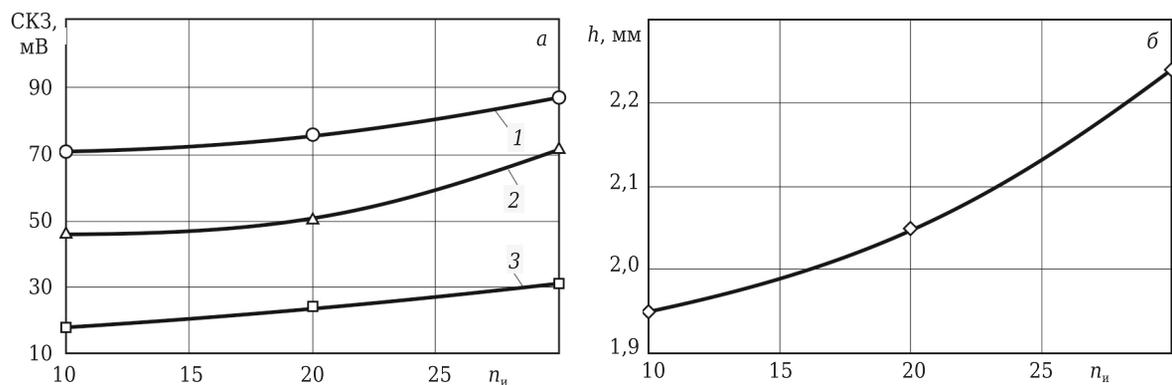
пазонах 2–4, 5–8 и 10–16 кГц соответственно (см. рис. 4, а). Повышение  $P$  в диапазоне 5–15 Вт приводит к увеличению  $h$  от 1,65 до 1,82 мкм (см. рис. 4, б).

Общее состояние ПС керамики после обработки при  $P$  от 5 до 15 Вт определяется развитостью аморфного слоя за счет присутствия выпуклостей, кратеров диаметром до 5 мкм и локальных областей с развитой морфологией дна, между которыми имеются многочисленные мелкие трещины. При обработке образцов при менее интенсивном режиме ( $P = 5$  Вт) поверхность аморфного слоя наиболее сглажена, а диаметр кратеров не превышает 3 мкм. При повышении  $P$  до 10 Вт на поверхности аморфного слоя образуются выпуклости диаметром до 5 мкм, увеличиваются число кратеров и их диаметр до 5 мкм; между кратерами образуются трещины. При повышении  $P$  до 15 Вт в ПС керамики увеличиваются диаметр выпуклостей до 8 мкм и число кратеров, а также образуются локальные области с развитой морфологией дна, между которыми имеются мелкие трещины. Как и в предыдущем случае, при повышении степени дефектности ПС керамики увеличивается СКЗ во всех частотных диапазонах и  $h$ .

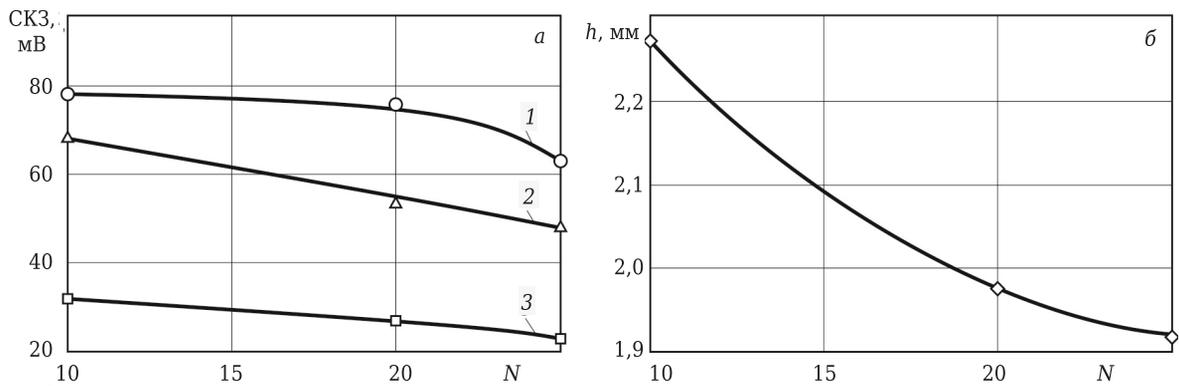
Влияние числа импульсов в пачке  $n_n$  ( $s_x = s_y = 10$  мкм,  $P = 12$  Вт,  $N = 1$ ,  $f = 30$  кГц) на СКЗ и  $h$  показано на рис. 5. Видно, что при повышении  $n_n$

от 10 до 30 импульсов СКЗ увеличивается от 71 до 87, от 46 до 71 и от 18 до 31 мВ в частотных диапазонах 2–4, 5–8 и 10–16 кГц соответственно (см. рис. 5, а). С повышением  $n_n$  от 10 до 30 также увеличивается  $h$  от 1,95 до 2,24 мкм (см. рис. 5, б).

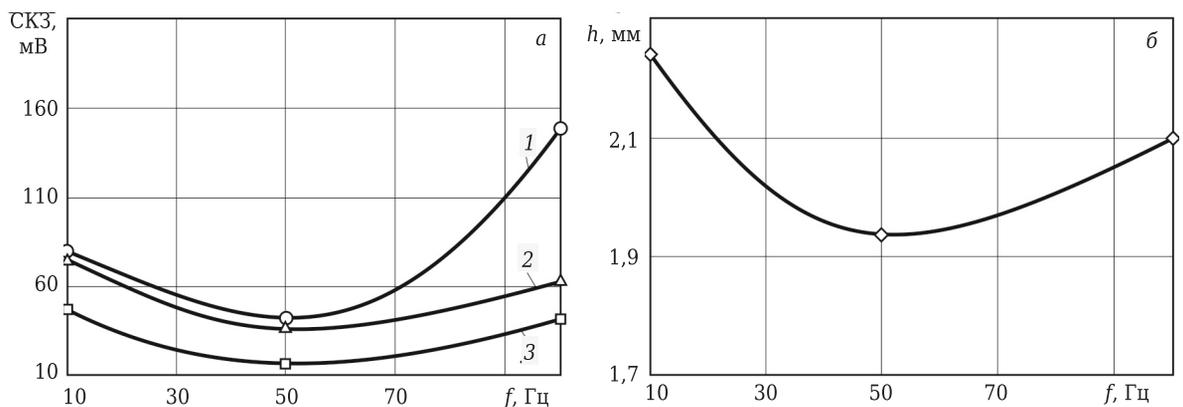
Результаты исследования состояния ПС керамики показали, что при увеличении  $n_n$  от 10 до 30 импульсов повышается развитость морфологии ПС керамики за счет увеличения выступов, являющихся результатом оплавления единичных крупных зерен и конгломератов зерен, которые создают развитый бугристый рельеф. Дополняют этот рельеф впадины со сглаженным дном (кратеры и трещины на поверхности присутствуют в минимальных количествах). При  $n_n = 10$  импульсов размеры плотно расположенных выступов и впадин не превышают 4 мкм. С увеличением  $n_n$  до 20 импульсов ПС керамики приобретает более развитый рельеф за счет увеличения размеров выступов и впадин до 6 мкм, а также числа оплавленных единичных крупных зерен. При дальнейшем повышении  $n_n$  до 30 импульсов размеры выступов и впадин увеличиваются до 8 мкм с одновременным уменьшением их числа, а также числа оплавленных крупных зерен. Этот результат подтверждает присутствие однозначной взаимосвязи в выделенной цепочке: состояние ПС керамики — разрушение



**Рис. 5.** Влияние числа импульсов в пачке  $n_n$  ( $s_x = s_y = 10$  мкм,  $P = 12$  Вт,  $N = 1$ ,  $f = 30$  кГц) на СКЗ (а) в частотных диапазонах 2–4 кГц (1), 5–8 кГц (2), 10–16 кГц (3) и  $h$  (б)



**Рис. 6.** Влияние числа проходов  $N$  ( $s = 10$  мкм,  $P = 12$  Вт,  $n_n = 1$ ,  $N = 1$ ,  $f = 30$  кГц) на СКЗ (а) в частотных диапазонах 2–4 кГц (1), 5–8 кГц (2), 10–16 кГц (3) и  $h$  (б)



**Рис. 7.** Влияние частоты следования импульсов  $f$  ( $P = 12$  Вт,  $s = 10$  мкм,  $N = 1$ ,  $n_n = 20$ ) на СКЗ (а) в частотных диапазонах 2–4 кГц (1), 5–8 кГц (2), 10–16 кГц (3) и  $h$  (б)

ПС — образование площадки износа — изменение СКЗ.

Установлено, что с увеличением числа проходов  $N$  ( $s = 10$  мкм,  $P = 12$  Вт,  $n_n = 1$ ,  $f = 30$  кГц) СКЗ и  $h$  монотонно уменьшаются (см. рис. 6). При увеличении  $N$  от 10 до 25 проходов СКЗ уменьшается от 78 до 63, от 68 до 48 и от 32 до 23 мВ в частотных диапазонах 2–4, 5–8 и 10–16 кГц соответственно (см. рис. 6, а), а  $h$  уменьшается от 2,27 до 1,92 мкм (см. рис. 6, б). Эти результаты в полной мере коррелируют с состоянием ПС керамики. В частности, при  $N = 10$  проходов состояние ПС характеризуется наибольшими размерами очагов разрушения, выступов, мелких пор и мелких трещин, а увеличение  $N$  до 25 проходов приводит к уменьшению числа и размеров этих элементов морфологического рисунка поверхности и, соответственно, степени дефектности ПС керамики,  $h$  и СКЗ в трех частотных диапазонах.

Влияние частоты следования импульсов  $f$  ( $P = 12$  Вт,  $s = 10$  мкм,  $N = 1$ ,  $n_n = 20$ ) на СКЗ и  $h$  показано на рис. 7. Установлено, что с увеличением  $f$  от 10 до 50 кГц СКЗ уменьшается от 80 до 42, от 75 до 36 и от 47 до 16 мВ в частотных диапазонах 2–4, 5–8 и 10–16 кГц соответственно (см. рис. 7, а). Повышение  $f$  до 100 кГц приводит к увеличению СКЗ до 149, 62 и 41 мВ в этих же частотных диапазонах. При увеличении  $f$  от 10 до

50 кГц  $h$  уменьшается от 2,25 до 1,93 мкм, а при дальнейшем увеличении  $f$  до 100 кГц  $h$  достигает 2,1 мкм (см. рис. 7, б). Такой характер зависимостей объясняется изменением состояния ПС керамики после обработки.

Особенностью состояния ПС керамики, обработанной с  $f$  от 10 до 100 Гц, является присутствие равномерного аморфного слоя с каплеобразными наплывами размерами до 3 мкм, сплошность которого нарушает сетка крупных трещин. Установлено, что при обработке с  $f = 50$  Гц фрагменты аморфного слоя достигают наибольшего размера (12 мкм) за счет минимизации числа и размеров трещин, а при уменьшении  $f$  до 50 Гц происходит снижение среднего размера фрагментов аморфного слоя до 7 мкм за счет увеличения числа и размера крупных трещин. При обработке с  $f$  до 100 Гц средний размер отдельных фрагментов аморфного слоя не превышает 10 мкм, однако на границах фрагментов образуются многочисленные мелкие кратеры.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием выводов ранее проведенных исследований разработана методика, обеспечившая анализ цепочки взаимосвязей: состояние ПС керамики — разрушение ПС — образо-

вание участка «чистого» износа — изменение СКЗ при отсутствии влияния внутреннего (подповерхностного) объема керамики на элементы этой цепочки. Выявлена полная корреляция ширины участка износа на образцах из оксидно-карбидной керамики ВОК-71 с изменением СКЗ в частотных диапазонах 2–4, 5–8 и 10–16 кГц при ФВ с вращающимся стальным диском из стали 45 (50–52 HRC). Полученные результаты

рекомендованы для разработки методики вибродиагностирования состояния керамических режущих инструментов и деталей трибоузлов.

\*\*\*

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

#### Библиографический список

1. **Балицкий, Ф. Я.** Виброакустическая диагностика зарождающихся дефектов / Ф. Я. Балицкий, М. А. Иванова, А. Г. Соколова, Е. И. Хомяков. — М.: Наука, 1984. — 120 с.
2. **Zhao, Pengjing.** Correlation between acoustic emission detection and microstructural characterization for damage evolution / Pengjing Zhao, Yandong Sun, Jingpin Jiao, Gang Fang // Engineering Fracture Mechanics. — 2020. — Vol. 230. — 106967.
3. **Ma, Jiaojiao.** Analytical and experimental investigation of vibration characteristics induced by tribofilm-asperity interactions in hydrodynamic journal bearings / Jiaojiao Ma, Hao Zhang, Shan Lou, Fulei Chu, Zhanqun Shi, Fengshou Gu, Andrew D. Ball // Mechanical Systems and Signal Processing. — 2021. — Vol. 150. — 107227.
4. **Kotijani, M.** Simulation of fracture propagation induced acoustic emission in porous media / M. Kotijani, R. Gracie, Y. Yuan // Engineering Fracture Mechanics. — 2020. — Vol. 229. — 106950.
5. **Генкин, М. Д.** Виброакустическая диагностика машин и механизмов / М. Д. Генкин, А. Г. Соколова. — М.: Машиностроение, 1987. — 288 с.
6. **Lacerraab, G.** Acoustic energy transfer by friction induced vibrations / G. Lacerraab, F. Massia, E. Chateletb, E. Moulinc // Procedia Engineering. — 2017. — Vol. 199. — P. 1356–1361.
7. **Ito, Kaita.** Detection and location of microdefects during selective laser melting by wireless acoustic emission measurement / Kaita Ito, Masahiro Kusano, Masahiko Demura, Makoto Watanabe // Additive Manufacturing. — 2021. — Vol. 40. — 101915.
8. **Xing, Pengfei.** Experimental investigation on identifying friction state in lubricated tribosystem based on friction-induced vibration signals / Pengfei Xing, Guobin Li, Hongtao Gao, Guoyou Wang // Mechanical Systems and Signal Processing. — 2020. — Vol. 138. — 106590.
9. **Эльперин, А. И.** Диагностирование реодинамики систем трения / А. И. Эльперин, А. К. Явленский, Г. И. Талашов. — СПб.: Наука, 1998. — 142 с.
10. **Pan, Wujiu.** Analysis of complex modal instability of a minimal friction self-excited vibration system from multiscale fractal surface topography / Wujiu Pan, Liangyu Ling, Haoyong Qu, Minghai Wang // European Journal of Mechanics - A/Solids. — 2021. — Vol. 87. — 104226.
11. **Костюков, В. Н.** Мониторинг состояния оборудования в реальном времени / В. Н. Костюков, Ал. В. Костюков // Контроль. Диагностика. — 2010. — № 3. — С. 43–50.
12. **Shi, Yawen Xue Xiaoliang.** Effects of groove-textured surface combined with Sn-Ag-Cu lubricant on friction-induced vibration and noise of GCr15 bearing steel / Yawen Xue Xiaoliang Shi, Hongyan Zhou, Guanchen Lu, Jin Zhang // Tribology International. — 2020. — Vol. 148. — 106316.
13. **Liu, Changxia.** Microstructure and wear performance of alumina/graphene coating on textured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiC substrate composites / Changxia Liu, Junlong Sun, Federico Venturi, Acacio Rincon Romero, Tanvir Hussain // J. Eur. Ceram. Soc. — 2021. — Vol. 41, № 2. — P. 1438–1451.
14. **Bagde, Pranay.** Friction and abrasive wear behaviour of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13TiO<sub>2</sub> + Ni Graphite coatings / Pranay Bagde, S. G. Sapate, R. K. Khatirkar, Nitesh Vashishtha // Tribology International. — 2018. — Vol. 121, № 12. — P. 353–372.
15. **Кузин, В. В.** Чувствительность виброакустического сигнала к изменению состояния поверхностного слоя керамики при трении / В. В. Кузин, М. П. Козочкин, С. Н. Григорьев, С. Ю. Федоров // Новые огнеупоры. — 2021. — № 5. — С. 141–146.
16. **Григорьев, С. Н.** Техническая диагностика станочного оборудования автоматизированного производства / С. Н. Григорьев, М. П. Козочкин, Ф. С. Сабуров, В. А. Синопальников // Контроль. Диагностика. — 2011. — № 8. — С. 48–54.
17. **Kuzin, V. V.** Change in ceramic object surface layer structure during operation. Part 1 / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. A. Volosova // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 61, № 1. — P. 94–99.  
**Кузин, В. В.** Изменение структуры поверхностного слоя керамических изделий при эксплуатации. Часть 1 / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2020. — № 2. — С. 39–45.
18. **Kuzin, V. V.** Change in ceramic object surface layer structure during operation. Part 2 / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. A. Volosova // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 61, № 2. — P. 178–182.  
**Кузин, В. В.** Изменение структуры поверхностного слоя керамических изделий при эксплуатации. Часть 2 / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2020. — № 3. — С. 50–55.
19. **Li, Xuewu.** Tribological behaviors of vacuum hot-pressed ceramic composites with enhanced cyclic oxidation and corrosion resistance / Xuewu Li, Jingsong Liang, Tian Shi, Danni Yang, Xinchun Chen, Chuanwei Zhang, Zhaohui Liu, Dianzi Liu, Qiaoxin Zhang // Ceram. Int. — 2020. — Vol. 46, № 9. — P. 4671–4688.
20. **Yin, Zengbin.** Friction and wear behaviors of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiC micro-nano-composite ceramic sliding against metals and hard materials / Zengbin Yin, Juntang Yuan, Chuazhen Huang, Zhenhua Wang, Lei Huang, Yu Cheng // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42, № 1. — Part B. — P. 1982–1989. ■

Получено 02.09.21

© В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. П. Козочкин, С. Ю. Федоров, М. А. Волосова, 2021 г.

# ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

## ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. 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 загроможденными надписями. На графики желательнее 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](mailto: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 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](mailto: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.

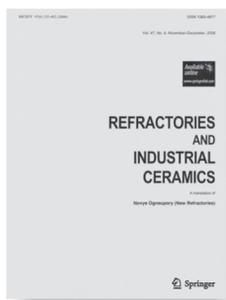
## ВНИМАНИЕ!



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

## ABSTRACTS

UDC 666.762.1:669.621.74

### **Behavior of the fireclay lining of a coke oven gas cupola when melting cast iron using anode breakage in electrolysis production. Part 1**

Isagulov A. Z., Kashcheev I. D., Sidorina E. A., Zemlyanoy K. G. // *New Refractories*. — 2021. — No 9. — P. 3–8.

Samples of chamotte refractory after service in the mine and in the hearth of a coke oven gas cupola during the melting of cast iron with spheroidal graphite using carbon waste from the electrolysis production of aluminum as a reductant are investigated. It was found that in the process of service, the products acquire a clearly pronounced zonal character. Products after service in a mine have a complex compaction character associated with the depth of penetration of volatile components of the charge. Refractories after service in the hearth of a coke oven gas cupola contain a melted crust of the working zone formed in contact with the cast iron melt; working area formed as a result of impregnation of cast iron and / or slag with melt; the least changed transition and impregnated (little changed) zones, the structure of which differs little from the structure of the original refractory. Ill. 3. Ref. 28. Tab. 1. **Key words:** cupola, nodular cast iron (NCI), chamotte, carbon breakage of electrolysis production, refractory structure.

UDC 621.644.07:658.562.64

### **Active monitoring of protection status thermal insulation of pipelines**

Davydov S. Ya., Apakashev R. A., Valiev N. G., Kutenev A. A., Evseev N. A. // *New Refractories*. — 2021. — No 9. — P. 9–12.

The temperature regimes of transit pipelines for the movement of steam and hot water are considered. A new device for thermal insulation of high-temperature pipelines with a spiral bent hose and its operation is proposed. The most effective control is a visual inspection during routine technical inspections in order to timely detect leakage defects and, accordingly, respond – repair. Transparent thermal insulation allows you to visually monitor the state of the protected pipeline without dismantling the thermal insulation. A criterion equation for the similarity of convective heat transfer of a spiral-bent hose filled with air and an equation for reducing the temperature of the cooling agent are given. Ill. 3. Ref. 7.

**Key words:** trunk pipelines, thermal insulation, transparent, spiral hose.

UDC 621.311.22:666.1.031.2/6

### **Analysis of the energy efficiency of the melting tank of a glass furnace**

Dzyuzer V. Ya. // *New Refractories*. — 2021. — No 9. — P. 13–19.

The influence of theoretical costs of heat on glass-making and heat losses to the environment on the energy efficiency of the melting tank of a glass-making furnace is considered. It is shown that the main way to increase the energy efficiency of the cooking basin is to reduce

heat losses to the environment. A new design of the bath lining has been developed, suitable for melting all types of container glass. Its use in the production of green and colorless glass provides a decrease in heat loss to 3,91 and 4,16 % respectively from the extremely low specific energy consumption of 3,8 MJ/kg of glass. Ill. 3. Tab. 5. Ref. 18.

**Key words:** glass-making furnace, melting tank, lining design, energy efficiency, heat flux, heat transfer coefficient.

UDC 666.974.2:666.76

### **Cement-free refractory concretes. Part 11. Colloidal-chemical aspect of technology**

Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V. // *New Refractories*. — 2021. — No 9. — P. 20–34.

The article discusses the mechanisms of interaction between particles and the aggregate stability of suspensions as matrix systems of CFRC from the standpoint of the colloidal chemistry of dispersed systems. When considering sedimentation stability, it was shown that a significant increase in it or the achievement of complete sedimentation stability is achieved by a high concentration of suspensions, their increased polydispersity, and also by stabilization. Criteria for evaluating the effectiveness of the use of deflocculants in the CFRC technology are proposed and a comparative assessment of their diluting effect as applied to bauxite HCBS is given. A significant advantage is noted for deflocculants of composite (organomineral) composition in comparison with traditional ones. The stabilizing effect of the use of highly dispersed quartz glass in the production of HCBS based on bauxite and corundum is shown. The effect of drying materials based on HCBS on their structure formation is characterized. Ill. 11. Ref. 54. Tab. 1.

**Key words:** cement-free refractory concretes (CFRC), ceramic concrete, HCBS, matrix system, aggregative and sedimentation stability, deflocculants, interface, ion potential (IP), nanoparticles, heterostabilization.

UDC 661.862'022-127.7:66.092-977

### **Synthesis and research of aluminum oxide additives for refractory composite materials**

Suvorov D. S., Yudin A. G., Khaidarov B. B., Lysov D. V., Kuznetsov D. V. // *New Refractories*. — 2021. — No 9. — P. 25–40.

Hollow Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microspheres were synthesized by spray pyrolysis and investigated by X-ray phase analysis, scanning and transmission electron microscopy, by low-temperature nitrogen adsorption. The results of the analysis demonstrate that aluminum oxide microspheres are hollow. The size of the microspheres varies from 5 to 10 μm. The dependence of the specific surface area and the size of microspheres on the synthesis temperature was determined. The wall thickness of microspheres depends on their diameter and varies from 50 to 200 nm. The paper shows the possibility of using microspheres as an additive for refractory castable and products based on them. Ill. 7. Ref. 18. Tab. 1.

**Key words:** spray pyrolysis, hollow microspheres, aluminum oxide, refractory castable, modifying additives.

UDC 622.368.2.046.52.017:620.186.1(510)

**Effect of different electrofusion processes on microstructure of fused magnesia**

Zhen Li, Dianli Qu, Jijia Li, Xudong Luo, Yuxiang Guo, Chunxin Wang, Yuan Li // *New Refractories*. — 2021. — No 9. — P. 41–47.

In order to explore the mechanism of the effect of production process on the microstructure and properties of fused magnesia, two kinds of electro fusion processes (ie. solid electrode and hollow electrode) were used to prepare fused magnesia raw material. By sampling at different positions of the chunk of fused magnesia, the effects of different smelting electrode forms on the crystal quality, impurity form and grain size of fused magnesia were analyzed. The phase composition and microstructure of the fused magnesia samples were characterized by XRD and SEM methods. The results show that a series of fused magnesia with solid electrode smelting is close to the position of the electrode, and the crystallization of the fused magnesia sample close to the electrode is the best, and the density of the sample reach 98,32 % of the theoretical density, The relating density of fused magnesia sample at the position of the electrode triangle was 95,53 % of MgO, and the fused magnesia sample on the surface of fused magnesia chunk reaches 94,13 % of the theoretical density. Comparing with the solid electrode, the microstructure of fused magnesia chunk with hollow electrode was more compact structure at the corresponding position, the increase of the oxygen partial pressure in the electrode region is beneficial to the quality improvement of the smelted magnesia. Ill. 8. Ref. 10.  
**Key words:** fused magnesia, electrode solid and hollow, sampling, silicate phase, sand, volume density, apparent porosity, microstructure.

UDC 666.3-122:[546.26-162+546.281] 261

**Microstructure and properties of composite materials diamond-silicon carbide**

Shevchenko V. Ya., Perevislov S. N. // *New Refractories*. — 2021. — No 9. — P. 48–54.

A diamond-silicon carbide composite material has been obtained. The reaction-diffusion mechanism of Turing sintering is investigated, and the conditions for the growth of SiC grains on diamond particles during the formation of the composite are shown. The process of graphitization of diamond particles during reaction sintering has been investigated. The mechanical characteristics of the diamond-silicon carbide composite have been studied. Ill. 6. Ref. 43. Tab. 1.

**Key words:** diamond-silicon carbide composite, reaction sintering, silicon impregnation, Turing reaction-diffusion mechanism, Turing's «fence», «graphitization figures», mechanical characteristics.

UDC 666.3-4.017:620.179.13

**Flaw detection of tubular refractory products by the method of thermal testing**

Komolikov Yu. I., Chernykh S. E., Kashcheev I. D., Kostin V. N. // *New Refractories*. — 2021. — No 9. — P. 55–57.

Flaw detection of tubular refractory products was carried out by the method of thermal testing. It is shown that the method of two-way active thermal testing is applicable for detecting production defects of ceramic rollers. Defects such as cracks and fistulas, as well as some surface inhomogeneities were found in the studied samples. Ill. 1. Ref. 5. Tab. 1.

**Key words:** ceramic rollers, refractories, non-destructive testing, flaw detection, thermal testing, temperature field, defects.

UDC 666.792.22:544.022.535]:666.76-127

**Cellular vibro pneumatic compacted corundum. Part 2. Features of physical and mechanical processes of vibration treatment of alumina-foam polystyrene mixtures**

Sokov V. N. // *New Refractories*. — 2021. — No 9. — P. 58–61.

Vibration treatment of alumina-foam polystyrene mixtures depends on the speed of propagation of elastic waves in it. The velocity and wavelength decrease, and the degree of vibration absorption increases with a decrease in the average density of the mixture. For effective compaction of such mixtures, vibration parameters have been determined: amplitude, vibration frequency and processing time. To maintain the constancy of the dimensions of lightweight corundum products, excluding their cutting and grinding, it is necessary to control the bulk mass of the mixture according to the developed calibration schedules. The mode of firing the raw material should be carried out taking into account the dynamics of the pyrolysis process of the burnable additive, which does not allow the destruction of the raw material under the influence of the products of their decomposition or combustion. Ill. 2.

**Key words:** alumina-foam polystyrene mixtures, vibration treatment, elastic waves, vibration mode, calibration schedule, under-expanded polystyrene foam, degree of foaming, pyrolysis.

UDC 666.3:532.526.75].017:621.9.048.6

**The correlation of the vibroacoustic signal with the wear of a ceramic part during frictional interaction with a steel disc**

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Kozochkin M. P., Fedorov S. Yu., Volosova M. A. // *New Refractories*. — 2021. — No 9. — P. 62–67.

Complete correlation between the size of the wear area on samples made of oxide-carbide ceramics and the root mean square value of vibration acceleration in the frequency ranges 2–4, 5–8, 10–16 kHz during frictional interaction with a steel disk was established using the developed methodology. The revealed relationship was recommended to be used to develop for vibration diagnostics of the state of ceramic cutting tools and tribonode parts. Ill. 7. Ref. 20.

**Key words:** ceramics, vibroacoustic (VA) signal, surface layer (SL), root mean square value (RMS) of vibration acceleration, frictional interaction (FI), wear, destruction.