



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

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

70-летие Победы!

4

АПРЕЛЬ 2015



Международная выставка
машин, оборудования,
технологий и продукции
металлургической
промышленности
и литейного производства

8-11 июня 2015 г.

Россия, Москва,
ЦВК «Экспоцентр»

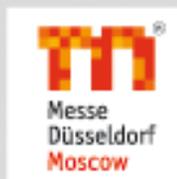
При содействии
ЦВК «Экспоцентр»



ОРГАНИЗАТОРЫ:



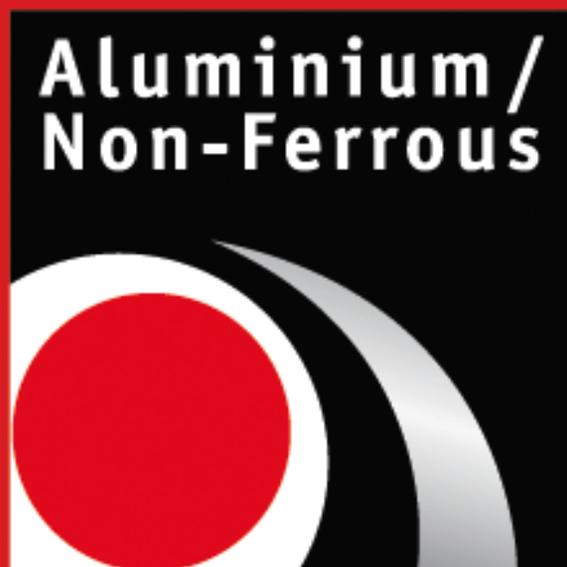
129085, Россия, г. Москва, ул. Б. Марьинская, д. 9, стр. 1
Тел./факс: (495) 734-99-66
E-mail: info@metal-expo.ru
[Http://www.metal-expo.ru](http://www.metal-expo.ru)



Messe Düsseldorf GmbH
P.O. Box 10 10 06
40001 Düsseldorf, Germany
Tel.: +49 (0) 2 11/45 60-77 93
Fax +49 (0) 2 11/45 60-77 40
www.messe-duesseldorf.de
RyfischD@messe-duesseldorf.de



Международная выставка
производителей
труб и трубопроводов



Международная выставка
оборудования, технологий
и продукции из алюминия,
цветных металлов и их сплавов

Металлургия-Литмаш. Россия '2015 Трубы. Россия '2015 Алюминий/Цветмет. Россия '2015

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

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

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

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

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



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

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

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

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

Подписано в печать 08.04.15. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,25.
Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Пэн Ч., Ярушина Т. В. Обоснование выбора и разработка альтернативных огнеупоров для установок вакуумирования RH в Китае.....3

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Вдовин К. Н., Точилкин В. В., Пивоварова К. Г. Бетоны состава $Al_2O_3-SiC-C$ из вторичного сырья для перегородок промежуточного ковша МНЛЗ.....8

ТЕПЛОТЕХНИКА

Шишкин С. Ф. Циклонная печь кальцинации.....12

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Анциферов В. Н., Каченюк М. Н., Смёткин А. А. Закономерности уплотнения и фазообразования в системе $Ti-SiC-C$ при плазменно-искровом спекании.....16

Пивинский Ю. Е., Дякин П. В. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавяного кварца. Часть 4. Изучение кинетики изотермического и неизотермического спекания.....20

Семченко Г. Д., Макаренко В. В., Логвинков С. М., Шутеева И. Ю., Катюха А. С. Особенности создания структуры высокопрочного композиционного материала.....29

Суздальцев Е. И. Технологические особенности синтеза стеклокерамики β -сподуменового состава. Часть 3. Исследование возможности переработки обожженного материала β -сподуменового состава.....34

Антонович В., Керене Я., Стонис Р., Борис Р., Шкамат Е. Исследование структуры и фазового состава огнеупорного материала футеровки котла, работающего на твердом биотопливе.....38

Соков В. Н., Сокова С. Д., Соков В. В. Термостойкий корундовый бетон, армированный волокнами оксида алюминия, синтезируемыми в матрице при обжиге. Часть 8. Петрографические и рентгенографические исследования армированного огнеупорного бетона.....44

Апакашев Р. А., Давыдов С. Я. Исследование взаимодействия расплавленного алюминия с контактной поверхностью кварцевого огнеупора.....46

Волосова М. А., Григорьев С. Н., Кузин В. В. Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике. Часть 5. Действует комбинированная нагрузка.....49

Трифонов Ю. Г., Шляпин А. Д., Омаров А. Ю., Тарасовский В. П. Высокопористый прочный керамический материал из порошка, полученного химическим диспергированием алюминиевого сплава, содержащего литий.....53

ЭКОЛОГИЯ

Логачёв К. И., Ходаков И. В., Аверкова О. А. Снижение энергоёмкости аспирационных укрытий за счет аэродинамического экранирования щелевых неплотностей.....56

КАЧЕСТВО И СЕРТИФИКАЦИЯ

Кугушев В. И. Метод объёмной дефектоскопии конструкций из огнеупорных материалов, кирпичной кладки и жаропрочного бетона ударными импульсами.....62

ИЗОБРЕТЕНИЯ

Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам.....68

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

Поздравляем юбиляра

К 70-летию **Владимира Васильевича Примаченко**....70

Abstracts.....72

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Pan Ch., Yarushina T. V. Justification of selection and alternative refractories development for RH vacuum-treatment installations in China.....3

RAW MATERIALS

Vdovin K. N., Tochilkin V. V., Pivovarova K. G. Recycled $Al_2O_3-SiC-C$ concretes for CCM's intermediate ladle partitions.....8

HEAT ENGINEERING

Shishkin S. F. Cyclone calcination kiln.....12

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Antsiferov V. N., Kachenyuk M. N., Smetkin A. A. Packing and phase formation regularities in $Ti-SiC-C$ system at spark-plasma sintering.....16

Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V. Investigations on the materials creation on base of HCBS and fused quartz. Part 4. Kinetics studying for isothermal and non-isothermal sintering.....20

Semchenko G. D., Makarenko V. V., Logvinkov S. M., Shuteeva I. Yu., Katyukha A. S. Structure formation particularities for high-strength composite material.....29

Suzdal'tsev E. I. Technological characteristics of β -spodumene glass-ceramics synthesis. Part 3. The investigation of reworking possibility of the fired β -spodumene material.....34

Antonovich V., Kerene Ya., Stonis R., Boris R., Shkamat E. The investigation of refractory materials structure and phase composition for the lining of the boiler operating on hard biofuel.....38

Sokov V. N., Sokova S. D., Sokov V. V. The heat-resistant corundum concrete reinforced by aluminum oxide fibers synthesized in the matrix while burning. Part 8. Petrographic and X-Ray investigations of reinforced refractory concrete.....44

Apakashv R. A., Davydov S. Ya. The investigating results for interaction of melt aluminum with quartz refractory's contact surface.....46

Volosova M. A., Grigoriev S. N., Kuzin V. V. The influence of titanium-nitride surface coating on the structure stress inhomogeneity of oxide-carbide ceramics. Part 5. The combined load acting.....49

Trifonov Yu. G., Shlyapin A. D., Omarov A. Yu., Tarasovskii V. N. The powder highly-porous strong ceramic material obtained by the chemical dispersion of lithium-containing aluminum alloy.....53

ECOLOGY

Logachev K. I., Khodakov I. V., Averkova O. A. Power consumption decreasing for the aspiration hoods at the expense of slot-type leakages' aerodynamic screening.....56

QUALITY AND CERTIFICATION

Kugushev V. I. The volume flaw detection by shock pulse method for the products of refractory materials, brick laying constructions, and heat-resistant concrete.....62

INVENTIONS

Review of patents of the Russian Federation for inventions in refractories.....68

INFORMATION

Congratulation

The 70-th birthday of **Vladimir Vasil'evich Primachenko**

Abstracts.....72

Ч. Пэн¹, к. т. н. Т. В. Ярушина² (✉)

¹ Liaoning Dalmond Refractories Co., г. Дашичао, Кунтай

² ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

УДК 666.762.3:669-982

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА И РАЗРАБОТКА АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ОГНЕУПОРОВ ДЛЯ УСТАНОВОК ВАКУУМИРОВАНИЯ RH В КИТАЕ

Рассмотрены основные виды производимых в Китае периклазохромитовых и не содержащих хром огнеупоров, условия службы изделий в разных зонах установок вакуумирования RH, обоснование выбора огнеупоров по зонам и экологические аспекты технологии хромосодержащих изделий.

Ключевые слова: установка RH, периклазохромитовый огнеупор, вакуумирование, силикаты, устойчивость в вакууме, альтернативные материалы.

Первоначально футеровку установок RH в Китае выполняли из шамотных и высокоглиноземистых огнеупоров, установки использовали только для дегазации стали. В связи с возрастающими требованиями к качеству металла в современных установках проводят сложные процессы рафинирования, такие как продувка кислородом и введение ферросплавов. С увеличением производства высококачественных специальных сталей массово продвигаются методы интенсивной циркуляции металла и подачи газов для стабильного производства и быстрой обработки особо низкоуглеродистых сталей. Эффективность работы установок внепечной обработки стали во многом зависит от эксплуатационной стойкости огнеупорной футеровки. Особо важной и перспективной научно-технической проблемой в Китае в последнее время стал выбор износостойких и экологически безопасных огнеупоров для установок внепечного вакуумирования и рафинирования стали.

Обеспечение высокой стойкости огнеупоров в установках внепечной обработки стали сложная задача, поскольку используемые материалы и изделия наряду с высокой огнеупорностью, термостойкостью, металло- и шлакоустойчивостью и эрозионной устойчивостью к металлургическому расплаву должны обладать термодинамической стабильностью и устойчивостью к возгонке при высоких температурах в вакууме. Подбор требуемых огнеупоров усложняется неидентичностью принципов и аппаратного оформления процессов внепечной

обработки стали. Поскольку создание универсального огнеупорного материала, одинаково износостойчивого в разных элементах футеровки агрегатов, вряд ли осуществимо, принят метод подбора наиболее износостойких изделий для эксплуатации в определенных элементах футеровки установок.

По условиям службы огнеупоров установку вакуумирования стали RH (рис. 1) можно разделить на две части: 1) всасывающий и сливной патрубки, днище и нижняя часть стен, контак-

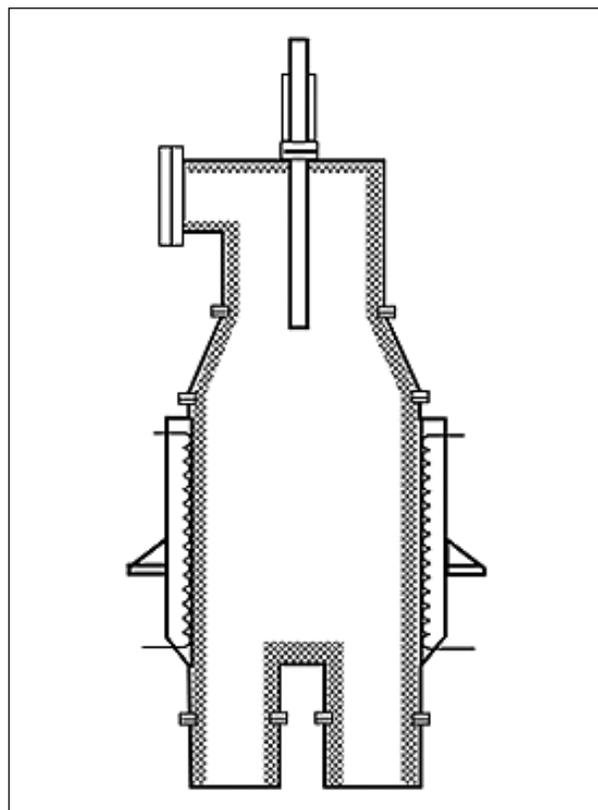


Рис. 1. Схема установки вакуумирования стали RH



Т. В. Ярушина
E-mail: tyarushina@magnezit.com

тирующие с расплавами металла и шлака (часто эти элементы называют зоной металла); 2) верхняя часть стен (выше зоны металла), свод вакуумной камеры, крышка колпака и патрубки для ввода раскислителей, легирующих и других добавок [1]. Установки вакуумирования стали футеруют дифференцированно с применением в зонах максимального износа более стойких огнеупоров.

Основой для прогноза износоустойчивости огнеупорных материалов в установках внепечного вакуумирования и рафинирования стали является термодинамическая стабильность огнеупоров в вакууме при высоких температурах, а также коррозионная и эрозийная устойчивость к металлическим и шлаковым расплавам. Наиболее полно перечисленным требованиям отвечают периклазохромитовые изделия.

**ПЕРИКЛАЗОХРОМИТОВЫЕ ИЗДЕЛИЯ
ДЛЯ УСТАНОВОК ВАКУМИРОВАНИЯ РН**

Периклазохромитовые изделия по признаку соотношения периклаза и хромитовой руды принято подразделять на три группы: тип 85/15 (10–20 % хромитовой руды), 60/40 (30–50 % хромитовой руды) и 35/65 (60–70 % хромитовой руды) [2].

В Китае производят следующие виды периклазохромитовых изделий:

- безобжиговые (или периклазохромитовые изделия на химической связке). В качестве сырьевых материалов обычно применяют спеченный периклаз и хромитовую руду, в качестве связующего — полифосфат натрия, гексаметафосфат натрия, жидкое стекло, а также раствор сульфата магния. Изделия высушивают при температуре около 200 °С, армируют внутри, изготавливают в кассетах (типы 85/15 и 60/40);

- обожженные при низкой температуре (около 1550 °С), с повышенным содержанием силикатов, с высокой способностью структуры к компенсированию механических напряжений, обеспечиваемой присутствием «пиропластической» силикатной связки между периклазом и хромитом (типы 85/15, 60/40 и 35/65);

- обожженные при средней температуре, обладающие высокой способностью к поглощению напряжений, достигнутой благодаря полостям между зернами периклаза и хромита, в которых прекращается распространение трещин (тип 85/15);

- обожженные при средней температуре, со «смешанной» связкой, создаваемой совместно силикатами и прямой связью зерен, и с образованием полостей (типы 85/15 и 35/65);
- обожженные при высокой температуре (не ниже 1700 °С), с прямой связью зерен, со взаим-

ным срастанием остаточного хромита и периклаза (типы 60/40 и 85/15);

- обожженные при высокой температуре (не ниже 1750 °С), изготовленные из предварительно полученных зерен периклазохромита (двухкомпонентного клинкера), в котором зерна выплавлены в дуговой печи или спечены при 2000–2200 °С и вновь разделены при охлаждении (тип 60/40, с повторной связью);

- плавлено-литые, полученные заливкой расплава в формы и последующей частичной дополнительной обработкой (тип 60/40).

Исходными материалами для производства периклазохромитовых изделий служат спеченный периклаз, природная хромитовая руда, а также изготовленный из них путем спекания или плавления периклазохромит. Полное растворение хромита при высокотемпературном обжиге или при плавке повышает коррозионную стойкость и высокотемпературную прочность огнеупора. Это обусловлено усиленным срастанием кристаллов периклаза с уменьшением граничной поверхности кристаллов и уменьшением смачиваемости огнеупора при встраивании хрома в периклаз.

Периклазохромитовые изделия характеризуются такими важными эксплуатационными свойствами, как стойкость к высокотемпературной эрозии и способность структуры к поглощению напряжений, возникающих при термическом ударе. Решающее значение имеют также коррозионная стойкость, высокотемпературная прочность и открытая пористость.

В системе $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ (рис. 2) температуры ликвидуса и солидуса превышают 2000 °С из-за образования твердых растворов переменного состава. В системе $MgO-FeO-Fe_2O_3-Cr_2O_3$ (масса Cr_2O_3 40 %) при содержании MgO более 50–55 % температура ликвидуса превышает 2000 °С (рис. 3). После ввода диоксида кремния в

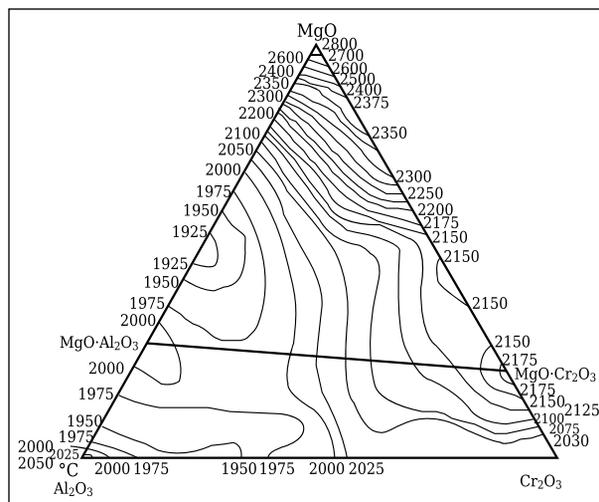


Рис. 2. Диаграмма состояния системы $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3$

шпинелидную систему (рис. 4) температура ликвидуса заметно снижается. Температура конгруэнтного плавления шпинелидно-силикатных систем приведена ниже:

Система	Температура плавления, °С
MgAl ₂ O ₄ -Mg ₂ SiO ₄	1720
MgAl ₂ O ₄ -CaMgSiO ₄	1410
MgAl ₂ O ₄ -Ca ₃ MgSi ₂ O ₈	1430
MgAl ₂ O ₄ -Ca ₂ SiO ₄	1418
MgCr ₂ O ₄ -Mg ₂ SiO ₄	1860
MgCr ₂ O ₄ -CaMgSiO ₄	1490
MgCr ₂ O ₄ -Ca ₃ MgSi ₂ O ₈	1790
MgCr ₂ O ₄ -Ca ₂ SiO ₄	~1700
MgFe ₂ O ₄ -Mg ₂ SiO ₄	~1690
MgFe ₂ O ₄ -CaMgSiO ₄	1410
MgFe ₂ O ₄ -Ca ₂ SiO ₄	1415

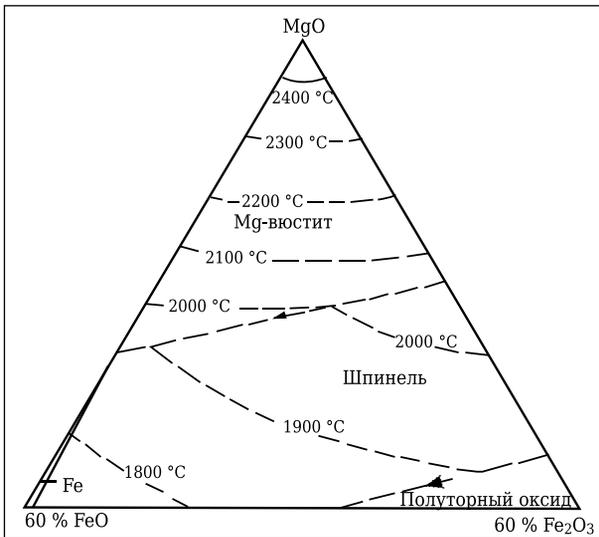


Рис. 3. Диаграмма состояния системы MgO-FeO-Fe₂O₃-Cr₂O₃ (масса Cr₂O₃ 40 %)

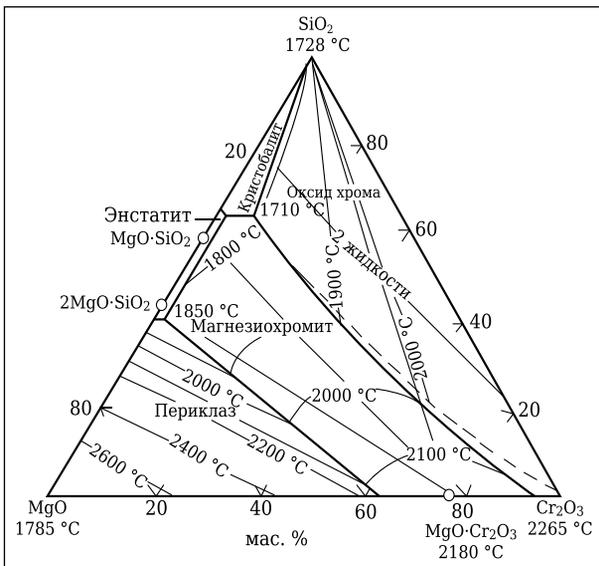


Рис. 4. Диаграмма состояния системы MgO-Cr₂O₃-SiO₂

Прочность периклазохромитовых изделий при высоких температурах определяется содержанием и типом присутствующих силикатов и интенсивностью обжига. С повышением температуры расплавы силикатов вытесняются из зон остаточного хромита, а поры закрываются, вследствие этого возникает прямая связь зерен. Коррозия огнеупоров в службе может развиваться по-разному, обычно она начинается с кремнеземсодержащих компонентов. Это значит, что в износостойких периклазохромитовых изделиях содержание оксида кремния должно быть минимальным. Типичные физико-технические свойства разных видов периклазохромитовых изделий представлены в табл. 1.

В зоне металла установки вакуумирования RH при циклических всасываниях и сливах порций металла наиболее ярко проявляется эрозионное и коррозионное разрушение огнеупоров. Хромсодержащие огнеупоры накапливают в рабочей зоне оксиды железа. Протекание окислительно-восстановительных процессов сопровождается превращениями типа (Mg,Fe)O → (Mg,Fe)Fe₂O₄ с изменением плотности и повышением интенсивности износа. Изделия, изготовленные с использованием плавленного периклазохромита, менее подвержены деструкции вследствие возгонки оксидов магния, хрома и железа, чем огнеупоры на основе спеченного периклазового порошка. В этой связи целесообразным в зоне металла считается применение высокообожженных периклазохромитовых изделий типа 60/40 с прямой связью зерен. Средняя стойкость огнеупоров в зоне металла 100 плавов.

Таблица 1. Свойства наиболее распространенных периклазохромитовых изделий

Показатели	Изделие				
	обычного качества	с прямой связью зерен	с пов-торной связью	со сме-шанной связью	плавлено-литое
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,02	3,08	3,23	3,30	3,40
Открытая пористость, %	18	18	14	15	11
Предел прочности при сжатии, МПа	55	55	65	50	100
Температура начала деформации под нагрузкой	1600	1700	1750	1750	1700
Термостойкость (1100 °С – вода), теплосмены	4–8	4–10	2–3	2–5	1
Массовая доля, %:					
MgO	70	69	63	57	54,75
Cr ₂ O ₃	13	18	22,5	26	20,8
Fe ₂ O ₃	5,5	4,5	7,5	9,0	6,25
Al ₂ O ₃	6	5,7	4,5	5,7	13,25
SiO ₂	4	1,5	1,4	1,2	2,0

Для установок с окислительной средой характерны пропитка и износ футеровки в промежутках между плавками. В результате окисления скрапа образуется шлак, стекающий во всасывающий и сливной патрубки. При вакуумной обработке пропитанный слой футеровки смывается металлом. Зону вокруг отверстий для продувки кислородом футеруют периклазохромитовыми изделиями типа 60/40 с повторной связью.

В верхней части вакуум-камеры при отсутствии контактов с металлом и шлаком огнеупоры изнашиваются менее интенсивно по сравнению с огнеупорами, расположенными в нижней части. Обычно эта зона выполняется из периклазохромитовых огнеупоров типа 85/15. Средняя стойкость футеровки верхнего строения не менее 1000 плавков.

С экономической точки зрения в периклазохромитовых изделиях сбалансировано соотношение свойства/цена, поэтому они получили широкое распространение в металлургии.

Периклазохромитовые изделия обладают высокими служебными характеристиками, однако нельзя не учитывать возможную опасность для окружающей среды при их применении. При определенных условиях в процессе службы есть вероятность протекания реакции между Cr_2O_3 , содержащимся в изделиях, и оксидами щелочного металла газовой среды с образованием шестивалентного хрома в виде водорастворимого хромата R_2CrO_4 [3, 4]. Теоретически предлагаются два способа обезвреживания влияния шестивалентного хрома на окружающую среду: пиродетоксикация и детоксикация мокрым путем.

При использовании метода пиродетоксикации в высоковосстановительной атмосфере, создающейся при горении пористых углеродистых материалов, шестивалентный хром превращается в соединение низшей валентности. Технология пиродетоксикации простая и высокоэффективная.

На первом этапе детоксикации мокрым путем водородный показатель сточных вод доводят с применением серной кислоты до 2,0–3,0. Затем с использованием химических восстановительных средств, например диоксида серы, сульфита, метабисульфита или сернокислой закиси железа, шестивалентный хром превращают в трехвалентный, который потом удаляют при помощи гидроксидов (обычно известей) методом осаждения. Результат детоксикации мокрым способом удовлетворительный. Но для осуществления метода требуется многоступенчатая система очистки воды, и есть вероятность вторичного загрязнения окружающей среды сточными водами.

Несмотря на наличие методов обезвреживания, вопрос загрязнения окружающей среды шестивалентным хромом, оставшимся в отработанных изделиях, по экономическим причинам все еще не решен.

С усилением внимания к защите окружающей среды, в связи с чем западные страны законодательно запретили применение периклазохромитовых изделий, разработка альтернативных огнеупорных материалов в Китае становится актуальной.

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ХРОМСОДЕРЖАЩИМ ОГНЕУПОРЫ ДЛЯ УСТАНОВОК ВАКУУМИРОВАНИЯ RH

Разработка огнеупоров, альтернативных хромсодержащим, для установок внепечной обработки стали в Китае продолжается с 80-х годов прошлого столетия. Имеется опыт использования в установках вакуумирования RH периклазоциркониевых, периклазошпинельных, периклазошпинельных с добавками титана и циркония. В табл. 2 представлены физико-технические свойства изделий, испытанных на одном из сталеплавильных заводов кампании «Баостил» (Китай).

Таблица 2. Физико-технические свойства изделий

Показатели	Изделие			
	безобжиговое периклазошпинельное	обожженное периклазошпинельное	безобжиговое алюмошпинельное	литое алюмошпинельное
Открытая пористость, %	5	16	6	11
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,15	2,97	3,30	3,28
Предел прочности, МПа:				
при изгибе	18	14	21	20
при изгибе при 1400 °С*	11	6	12	8
при сжатии	155	90	175	120
Термостойкость (1200 °С – вода), теплосмены	5	7	>10	>10
Массовая доля, %:				
MgO	86,6	85,7	3,3	3,0
Al ₂ O ₃	10,2	9,8	95,4	95,6
SiO ₂	–	1,4	–	0,3

* Выдержка 1 ч.



Рис. 5. Нижняя часть вакуум-камеры, выполненная из безобжиговых периклазошпинельных изделий

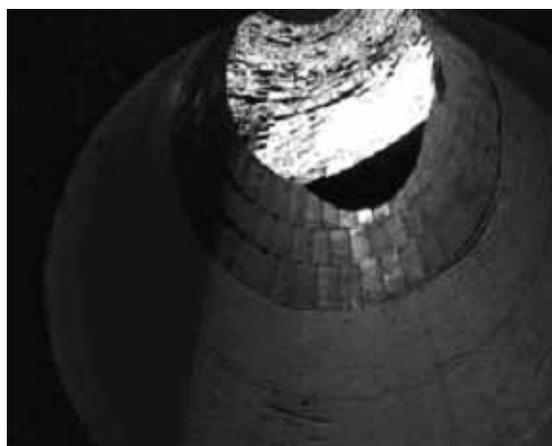


Рис. 6. Патрубок, выполненный из безобжиговых периклазошпинельных изделий

С 2012 г. все 6 установок РН сталеплавильного завода, непосредственно подчиненного компании «Баостил», футеруют изделиями, не содержащими хром. Верхнюю и нижнюю части вакуум-камеры футеруют безобжиговыми периклазошпинельными изделиями (рис. 5). Футеровка патрубков

Библиографический список

1. **Карклит, А. К.** Огнеупоры для вакуумных металлургических агрегатов / *А. К. Карклит, В. А. Орлов, А. Н. Соколов* [и др.]. — М. : Металлургия, 1982. — 144 с.
2. **Bouvier, G.** Wechselwirkung von Sintermagnesit und Chromerz in Abhängigkeit von der Temperatur / *G. Bouvier, H. Barthel* // *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* — 1969. — Bd 46, Heft 7. — P. 357–365.
3. **Barthel, H.** The influence of alkali oxide, sulphur and chlorine on the wear of magnesia chrome bricks in



Рис. 7. Патрубок из бетона

выполняется в двух вариантах. Первый вариант — внутреннюю футеровку выкладывают из безобжиговых периклазошпинельных огнеупоров (рис. 6), для заливки наружной футеровки используют алюмошпинельный бетон. Второй вариант — патрубки выполняют литыми из алюмошпинельного бетона (рис. 7). По срокам службы изделия сопоставимы с периклазохромитовыми.

В настоящее время в Китае бесхромистые изделия применяют для футеровки установок РН около десятка предприятий. Помимо «Баостил», изделия испытывают и внедряют на предприятиях «Вустил», «Аньстил» и «Мастил».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С усилением внимания к защите окружающей среды в Китае разработка огнеупорных материалов, альтернативных хромсодержащим, перешла в разряд актуальных. В настоящее время разработаны и проходят промышленную апробацию в установках вакуумирования стали периклазошпинельные и алюмошпинельные огнеупоры, в том числе безобжиговые.

cement rotary kilns / *H. Barthel, I. Müller* // *Interceram.* — 1984. — Вып. 33, Spec. Refr. Issue. — P. 18–21.

4. **Barthel, H.** Adapting the installation of glass tank checkerworks to increased demands / *H. Barthel, G. Mögling* // *Glass International.* — 1986. — Sept. — P. 48–55. ■

Получено 11.12.14
© Ч. Пэн, Т. В. Ярушина, 2015 г.

Д. т. н. **К. Н. Вдовин** (✉), д. т. н. **В. В. Точилкин**, к. т. н. **К. Г. Пивоварова**

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова», г. Магнитогорск, Россия

УДК 621.746.047:669.054.2

БЕТОНЫ СОСТАВА $Al_2O_3-SiC-C$ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПЕРЕГОРОДОК ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОВША МНЛЗ

Рассмотрена возможность применения вторичного сырья при изготовлении перегородок промежуточного ковша МНЛЗ. Установлено, что при использовании муллитокремнеземистого утилизированного заполнителя в бетоне для изготовления перегородок необходимо проводить их разогрев в три этапа. Разогрев перегородок в цехе проводится в окислительной атмосфере, поэтому возможно выгорание из них графита. Это может привести к снижению шлакоустойчивости перегородок в процессе службы в промежуточном ковше МНЛЗ.

Ключевые слова: перегородка, промежуточный ковш, бетонная смесь, дифференциально-сканирующая калориметрия.

Характер потока жидкого металла в промежуточном ковше при непрерывной разливке является определяющим фактором, влияющим на распределение неметаллических включений в заготовке. Один из способов уменьшения содержания их в непрерывнолитой заготовке — ассимиляция покровным шлаком промежуточного ковша [1].

Для ограничения прямого потока металла в сталеразливочное отверстие в промежуточном ковше устанавливаются специальные устройства, например перегородки, обеспечивающие отделение неметаллических включений за счет организации потоков металла в нужном направлении [2].

Огнеупорные перегородки работают в тяжелых условиях контакта с жидкими шлаком и металлом, термических ударов. Учитывая это, для изготовления перегородок применяют высококачественные низкоцементные и ультранизкоцементные бетонные смеси на основе корунда, обеспечивающие высокую конструкционную прочность, химическую и деформационную устойчивость изделий при высоких температурах [3].

В настоящее время усиливающиеся требования к охране окружающей среды и рациональному использованию природных ресурсов, а также стремление снизить себестоимость производства и количество промышленных отходов, заставляют искать пути применения отходов производства в технологии получения огнеупорных материалов [4].

Наиболее перспективны в качестве заполнителей для огнеупорных бетонов промышленные отходы, содержащие закристаллизованные стабильные соединения — хромглиноземистые [5] и карбидкремниевые [6].

На Магнитогорском металлургическом комбинате (ММК) проведена работа по замене заполнителя из дорогостоящего корунда в составе сухой бетонной смеси СВН-80 для изготовления перегородок промежуточного ковша на более дешевый заполнитель муллитокремнеземистый утилизированный (ЗМКУ), получаемый при замене футеровки чугуновозных ковшей (табл. 1) и представляющий собой материал муллитокорундового состава с добавками графита и карбида кремния ($Al_2O_3-SiC-C$).

В табл. 1 сопоставлены химические составы огнеупоров системы $Al_2O_3-SiC-C$, используемых обычно для футеровки ванны металла в чугуновозном ковше типа торпедо и шлакового пояса, а также ЗМКУ, применяемого в качестве заполнителя в бетонной смеси для изготовления перегородок промежуточного ковша МНЛЗ на ММК. Видно, что содержание графита в ЗМКУ намного меньше, чем в исходной футеровке. Это подтверждают авторы работы [7], считающие, что основная причина из-

Таблица 1. Химический состав $Al_2O_3-SiC-C$ -композиций

Массовая доля компонента, %	Исходная футеровка [7]		Футеровочный бой чугуновозных ковшей (ЗМКУ)
	ванны металла	шлакового пояса	
Al_2O_3	56,0	64,2	73,1
SiO_2	21,3	8,8	21,8
SiC	8,8	8,8	5,2
MgO	–	5,8	–
Fe_2O_3	–	–	1,2
$C_{своб}$	7,3	7,2	3,1



К. Н. Вдовин
E-mail: vdovin@magtu.ru

носа футеровки заливочных и чугуновозных ковшей в процессе службы при 1370–1450 °С — окисление (выгорание) углерода, сопровождающееся последующим ухудшением показателей физико-механических свойств и интенсивным размыванием изделий чугуном и шлаком.

Интенсивность выгорания графита в разработанной бетонной смеси во время службы будет зависеть от ее зернового состава и содержания исходных компонентов, а также от формирующихся в процессе высокотемпературных разогрева и термообработки (температура службы 1400–1550 °С) фазового состава и структуры материала [8].

Разработанная на ММК бетонная смесь с заполнителем на основе ЗМКу содержит добавки высокоглиноземистого цемента (ВГЦ), реактивной глины, пластификатора и микрокремнезема и имеет физико-химические показатели, близкие к показателям бетонной смеси СВН-80 (табл. 2).

Перегородки вместе с промежуточным ковшом перед службой подвергаются высокотемпературному разогреву в цеховых условиях до 1100–1200 °С по режиму, разработанному изготовителем бетона. При разогреве учитываются фазовый состав ВГЦ, степень упаковки частиц бетона, физико-химические процессы, происходящие при дегидратации минералов цемента при твердении.

Исследование физико-химических процессов (дегидратации и окисления), протекающих при высокотемпературном разогреве перегородок из бетонной смеси состава $Al_2O_3-SiC-C$, изготовленной на основе ЗМКу, является целью проведенной работы. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на термоанализаторе STA 449F3 были исследованы физико-химические процессы, происходящие при нагревании изготовленной в ЗАО «Огнеупор» ММК бетонной смеси состава $Al_2O_3-SiC-C$ во время сушки при 400 °С. Результаты исследования представлены на рис. 1.

Эндотермический эффект, наблюдаемый при 126,8 °С, обусловлен удалением физической воды. Эндотермические эффекты при 249,5 и

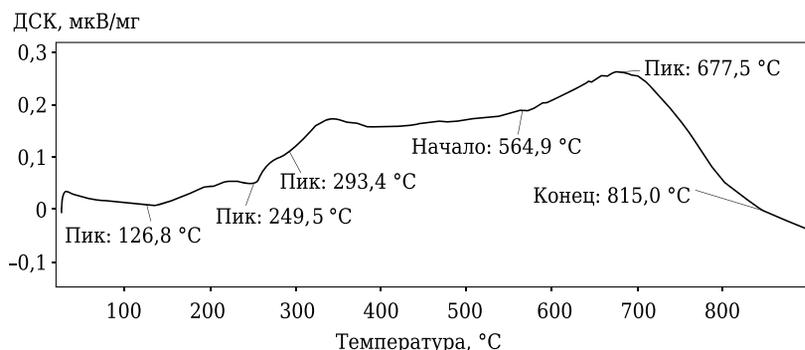


Рис. 1. ДСК-кривая бетонной смеси состава $Al_2O_3-SiC-C$ на основе заполнителя муллитокремнеземистого утилизированного для изготовления перегородки промежуточного ковша МНЛЗ

Таблица 2. Показатели перегородок промежуточного ковша

Показатели	Перегородка из бетонной смеси	
	СВН-80 [3]	исследуемой
Массовая доля, %:		
Al_2O_3	81,4–86,7	81,4
SiO_2	1,40–1,73	9,20
Fe_2O_3	2,00–2,97	1,16
CaO	3,03–7,20	3,50
SiC	–	3,50
C	–	1,80
Открытая пористость, %, после термообработки при 400 °С	18,4–20,2	16,2–18,2
Предел прочности при сжатии, МПа, после термообработки при 400 °С	36,6–92,4	36,1–91,8
Термостойкость (1300 °С – вода), теплосмены	8–9	9–10

Таблица 3. Составы $Al_2O_3-SiC-C$ -композиций, мас. %

Материал	Al_2O_3	SiC	C
Бетонная смесь	81,4	3,5	1,6
Набивная масса [8]	90,0	5	5
	75	20	5

293,4 °С связаны с выделением основной гидратной воды, образующейся при твердении ВГЦ. Выделение остаточной химически связанной воды наблюдается в интервале 350–600 °С. Экзотермический эффект с максимумом при 677,5 °С соответствует реакции окисления (выгорания) графита, интенсивно протекающей при 565–815 °С, что несколько ниже, например, температурного интервала выгорания графита (800–1000 °С) в корундографитовых набивных массах [8]. Это различие объясняется разными химическими составами представленных материалов (табл. 3).

Исследования, проведенные методом ДСК, характеризуют физико-химические процессы, происходящие при нагреве бетонной смеси до 1000 °С и связанные с выделением воды (физической и химически связанной гидратной) и окислением графита.

Видно (см. рис. 1), что выделение воды из бетонной смеси происходит в трех температурных интервалах: 20–160, 160–350 и 350–500 °С. Интервалы сопоставимы с температурными кривыми сушки-разогрева некоторых низкоцементных бетонов [9], для которых производители бетонов обычно предусматривают три выдержки при постоянной температуре: первую при 125–150 °С — это температура удаления из бетонного слоя физически свободной воды; вторую, самую важную, при 350 °С, при которой происходит удаление основной гидратной воды;

третью при 500–650 °С, связанную с удалением (испарением) остаточной воды. Третья выдержка предусматривается не всегда.

Выделение воды из бетонной смеси в зависимости от температуры изучали с помощью анализатора углерода и воды CW MULTISHASE фирмы ELTRA (рис. 2).

При разогреве бетонной перегородки вода почти полностью удаляется до 600 °С, ее количество в бетонной смеси составляет около 2,6 %. Наибольшее количество воды (1,4 %) удаляется во втором температурном интервале (160–350 °С). Количество воды, удаляемой в первом и третьем температурных интервалах, примерно одинаково (0,6 %), что указывает на необходимость третьей выдержки при постоянной температуре в реальных условиях разогрева перегородки.

По результатам проведенных исследований при высокотемпературном разогреве перегородок до 1200 °С рекомендуется проводить три выдержки при постоянной температуре, что подтверждает правильность разработанных производителями бетона технологических инструкций разогрева бетонных перегородок в условиях электросталеплавильного и кислородно-конвертерного цехов ММК, т. е. с тремя выдержками при постоянной температуре.

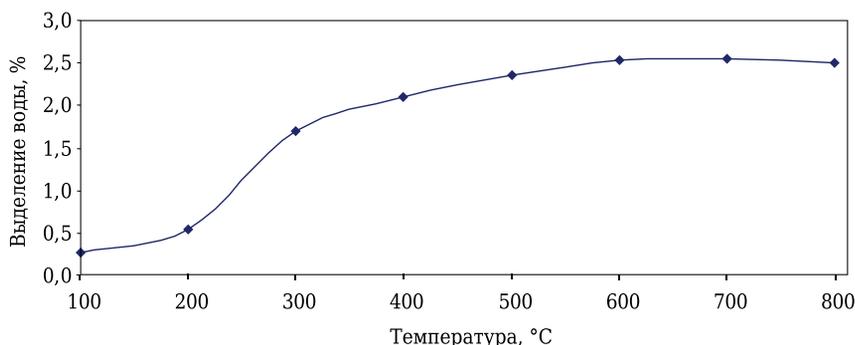


Рис. 2. Зависимость выделения воды от температуры из бетонной смеси состава $Al_2O_3-SiC-C$ на основе заполнителя ЗМКу для перегородки промежуточного ковша МНЛЗ

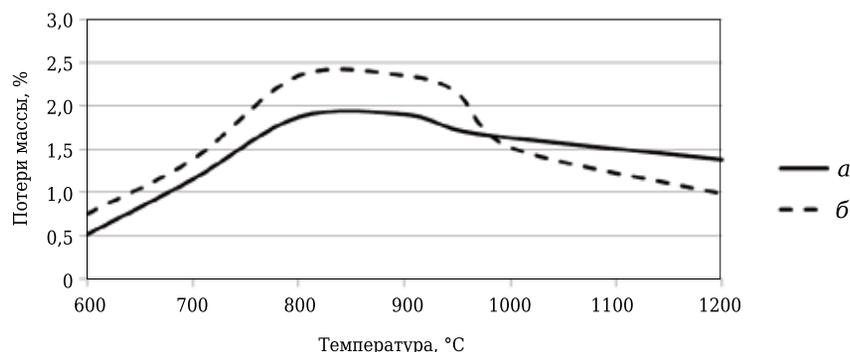


Рис. 3. Потери массы образцами бетонной смеси состава $Al_2O_3-SiC-C$ на основе заполнителя ЗМКу (а) и карбида кремния (б) для изготовления перегородки промежуточного ковша МНЛЗ в зависимости от температуры

С целью определения стойкости к окислению бетонной смеси на основе композиции $Al_2O_3-SiC-C$ с добавкой ВГЦ исследованы образцы после полного удаления воды при 550 °С. Были определены потери массы образцов при нагреве их в камерной высокотемпературной лабораторной электропечи печи ПЛ 5/12,5 до 1200 °С. По полученным данным был построен график зависимости потери массы от температуры (рис. 3).

Потери массы в интервале 600–800 °С связаны с выгоранием графита, что совпадает с результатами исследования, полученными с помощью ДСК-анализа. Потери массы в интервале 950–1200 °С соответствуют окислению карбида кремния.

Следует отметить, что характер взаимодействия порошковых материалов с газами, в том числе с кислородом воздуха, значительно отличается от такого же взаимодействия материалов в компактном виде, что обусловлено большой величиной удельной поверхности первых и, как следствие, повышенной поверхностной энергией частиц. Вследствие этого температуры начала окисления компонентов сухой бетонной смеси сдвинуты в область более низких величин, чем это указано в литературных данных [6], и может иметь место при разогреве перегородок в условиях цеха.

Проведенные исследования показали:

- производство бетонных перегородок из бетонных смесей с использованием в качестве заполнителя промышленных отходов в виде муллитокремнеземистого утилизированного заполнителя, получаемого при замене футеровки чугуновозных ковшей, возможно;

- количество воды, оставшейся в перегородках после изготовления и сушки при 400 °С у изготовителя, 2,6 %;

- разогрев перегородок в цехе проводится в окислительной атмосфере, поэтому возможно выгорание графита в перегородках, изготовленных с применением промышленных отходов, содержащих в своем составе графит и карбид кремния; это может привести к снижению шлакоустойчивости перегородок в процессе службы в промежуточном ковше МНЛЗ;

- разогрев перегородок необходимо проводить в три этапа с тремя выдержками при постоянной температуре.

Библиографический список

1. **Вдовин, К. Н.** Рафинирование стали в промежуточном ковше МНЛЗ : монография / К. Н. Вдовин, М. В. Семенов, В. В. Точилкин. — Магнитогорск : ГОУ ВПО МГТУ, 2006. — 118 с.

2. **Вдовин, К. Н.** Непрерывная разливка стали / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, И. М. Ячиков. — Магнитогорск : Изд-во Магнитогорского техн. ун-та, 2012. — 540 с.

3. **Кащеев, И. Д.** Разработка технологии изготовления продувочных перегородок для промежуточных ковшей / И. Д. Кащеев, А. Г. Валуйев, И. С. Чеусов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2008. — № 7. — С. 24–27.

4. **Пыриков, А. Н.** Экология, состояние и перспективы применения огнеупорных материалов и их отходов / А. Н. Пыриков, С. К. Вильданов, А. В. Лиходиевский, П. И. Черноусов // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 165–168.

5. **Абызов В. А.** Выбор рациональных областей применения промышленных отходов в технологиях жаростойкого бетона / В. А. Абызов // Вестник ЮУрГУ. — 2008. — № 25. — С. 37–39.

6. **Теуда, Х.** Коррозионные свойства SiC-огнеупоров при высокой температуре / Х. Теуда, Ю. Хойс, Н. Биомато // Огнеупоры и техническая керамика. — 2011. — № 11/12. — С. 49–54.

7. **Анголенко, Л. А.** Сравнительная характеристика стойкости к окислению набивных масс композиции

$Al_2O_3-SiC-C$ на АФС до термообработки и после термообработки / Л. А. Анголенко, Г. Д. Семченко, С. В. Тищенко [и др.] // Новые огнеупоры. — 2009. — № 2. — С. 38–43.

Angolenko, L. A. Oxidation resistance before and after heat treatment for compacted $Al_2O_3-SiC-C$ mixtures with aluminum-chromium-phosphate binder / L. A. Angolenko, G. D. Semchenko, S. V. Tishchenko [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 1. — P. 52–56.

8. **Белоусова, В. Ю.** Разогрев бетонной футеровки дна сталеразливочного ковша в условиях цеха / В. Ю. Белоусова, А. В. Черняков // Новые огнеупоры. — 2011. — № 1. — С. 27–32.

Belousova, V. Yu. Heating of a steel-pouring ladle bottom concrete lining under workshop conditions / V. Yu. Belousova, A. V. Chernyakov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 1. — P. 23–28.

9. **Очагова, И. Г.** Совершенствование корундографитовых изделий с добавкой карбида кремния ($Al_2O_3-SiC-C$) для футеровки чугуновозных ковшей / И. Г. Очагова // Новые огнеупоры. — 2004. — № 10. — С. 104–105. ■

Получено 09.12.14

© К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин,
К. Г. Пивоварова, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

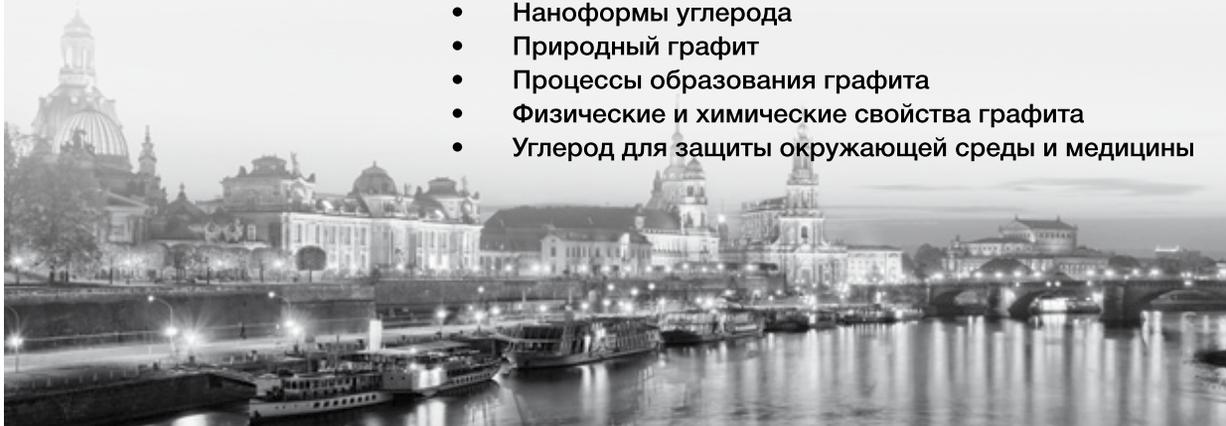


Ежегодная международная конференция по углеродным материалам — Карбон 2015

12–17 июля 2015 г.
г. Дрезден, Германия

Тематика:

- Активированный уголь и адсорбция
- Углерод, полученный на биомассе
- Сажа
- Углеродные волокна и композиты
- Углеродные материалы для хранения энергии
- Гранулированный уголь и графит
- Технический углерод и графит
- Наноформы углерода
- Природный графит
- Процессы образования графита
- Физические и химические свойства графита
- Углерод для защиты окружающей среды и медицины



<http://www.carbon2015.org>

УДК 66.041.592 (66-958)

ЦИКЛОННАЯ ПЕЧЬ КАЛЬЦИНАЦИИ

Первая в России циклонная печь кальцинации новой конструкции производительностью 500 т/сут создана и запущена в промышленную эксплуатацию на Уральском алюминиевом заводе Сибирско-Уральской алюминиевой компании (г. Каменск-Уральский) взамен вращающейся печи № 6 в марте 2004 г. Основные преимущества циклонной печи: снижение расхода топлива в 1,5 раза; уменьшение выбросов вредных веществ на 40 %; получение глинозема с низким содержанием α -фазы (от 5 до 7 %); увеличение коэффициента использования с 0,82 до 0,973; низкий расход условного топлива — 95,9 кг/т глинозема. Печь проработала 10 лет без замены футеровки и крупных ремонтов. Успешный опыт эксплуатации и высокая экономическая эффективность (срок окупаемости 2,5 года) свидетельствуют о необходимости замены существующего парка малоэффективных, устаревших вращающихся печей для производства глинозема.

Ключевые слова: глинозем, вращающаяся печь, циклонная печь, кальцинация, расход топлива, кальцинатор, циклон.

Весь производимый в Российской Федерации глинозем до настоящего времени получали исключительно во вращающихся печах кальцинации. Имеющийся парк вращающихся печей морально и физически устарел. Срок службы подавляющего большинства существующих агрегатов от 30 до 60 лет, они не отвечают современным требованиям. Вращающиеся печи имеют существенные недостатки:

- низкий тепловой КПД, затраты топлива в среднем составляют 140–150 кг у. т./т глинозема;
- невозможность получения металлургического глинозема с низким содержанием α -фазы (менее 6 %), позволяющего повысить экономичность процесса электролиза; глинозем получается с содержанием α -фазы от 15 до 35 %;
- повышенный унос пыли, что не только снижает эффективность работы печи, но и ухудшает экологию;
- большие эксплуатационные затраты, так как вращающаяся печь — это механический агрегат, поэтому периодически нуждается в замене или капитальном ремонте футеровки и узлов печи (опорные, корпус, привод).

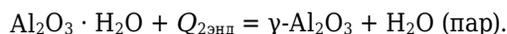
Как альтернатива вращающимся печам в СССР на Николаевском глиноземном заводе были построены печи кипящего слоя немецкой фирмы «Lurgi Metallurgy GmbH». Другим направлением модернизации является создание циклонных печей кальцинации GSC фирмы F.L. SMIDTH. Печи поставлены во многие страны мира. В Китае только в начале 2000-х годов построено 11 печей такого типа.

В связи с предельным износом вращающейся печи № 6 Уральского алюминиевого завода (г. Каменск-Уральский) его руководством и компанией СУАЛ в 2003 г. была поставлена задача разработки и строительства высокоэффективной печи кальцинации, не уступающей лучшим зарубежным аналогам. В проектировании*, строительстве и пуске печи принимали участие специалисты УГТУ-УПИ, ЗАО НПО «Техноком», ОАО «Уралгипромез», УАЗ-СУАЛ, ЗАО «Уралстальконструкция», ЗАО «РТСофт», горелочного центра ВНИИМТ. Генеральным проектировщиком являлось ОАО «Уралалюминий». С целью снижения капитальных затрат для новой печи циклонного типа предполагалось использовать систему газочистки печи № 6 (электрофильтр, трубы выброса). С учетом этого производительность проектируемой установки циклонного типа была принята 500 т/сут.

Технология получения глинозема из гидроксида алюминия должна включать три процесса — сушку, прокаливание и охлаждение. Прокаливание, или удаление гидратной влаги из гидроксида алюминия, протекает в две стадии. Первая стадия — переход трехводного оксида алюминия (гидбсита) в бёмит по реакции



Эта эндотермическая реакция начинается при температуре выше 225 °С. Вторая стадия процесса прокаливания начинается с 500 °С. На этой стадии моногидрат переходит в гамма-оксид алюминия по реакции



* В проектировании и строительстве печи принимали активное участие Б. И. Смолянички, В. А. Попов, В. С. Черноскутов, В. И. Овсянников, В. К. Черемных, Б. А. Фетисов, Э. С. Фомин.



С. Ф. Шишкин

E-mail: shsf@planet-a.ru

Начиная с 950 °С протекает стадия модификационного превращения безводного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в α -форму (корунд) — практически полностью негигроскопичную форму безводного глинозема. Этот переход практически полностью завершается при 1200 °С.

В качестве аналога была выбрана теплотехнологическая схема циклонной печи фирмы F.L. SMIDTH. Схема включает сушку гидроксида алюминия отходящими газами, двухстадийное прокаливание в циклоне-подогревателе и кальцинаторе, охлаждение глинозема сначала в четырехступенчатом противоточном циклонном холодильнике и затем в водяном охладителе [1].

Основное преимущество данной схемы — использование отходящего из кальцинатора тепла глинозема для нагрева воздуха, поступающего на горение, и использование тепла отходящих газов для сушки. Кроме того, циклонная печь в отличие от вращающейся печи установка стационарная, что позволяет обеспечить хорошую теплоизоляцию и снизить потери тепла в окружающую среду.

В процессе разработки технологического регламента на проектирование пришлось решить ряд технических задач при оптимизации теплотехнологической схемы и режимных параметров, а также при разработке конструкции отдельных агрегатов печи. Для этого была создана математическая модель циклонной установки. Математическая модель включает систему нелинейных уравнений материальных и тепловых балансов по каждому из 10 агрегатов печи, учитывает циркуляционную нагрузку по отдельным компонентам твердой (гипс, бемит, глинозем) и газовой фазы (пар, воздух, дым), включает фазовые переходы и эндотермические эффекты. Модель позволяет рассчитать оптимальные рабочие режимы работы, параметры пуска и остановки печи, возможные нештатные ситуации и режимы. Впоследствии, после пуска печи, модель подтвердила свою адекватность и обеспечила совпадение расчетных и фактических температур по отдельным агрегатам с точностью до 1 град. С помощью данной математической модели была проанализирована теплотехнологическая схема циклонной печи фирмы F.L. SMIDTH. Выявлены недостатки печи.

1. Высокая температура выходящего из печи глинозема (250 °С) и, как следствие, тепловые потери с покидающим установку глиноземом. Повысить расход воздуха и снять тепло с материала на установке GSC фирмы F.L. SMIDTH без изменения теплотехнологической схемы не представляется возможным. Так, при повышении расхода воздуха через холодильник увеличится коэффициент избытка воздуха, поступающего на горение, что приведет к увеличению расхода топлива на подогрев избыточного воздуха и снизит тепловой КПД.

2. Высокая температура отходящих газов (160 °С). При ограниченном расходе воздуха влагосодержание сушильного агента высокое и достигает на входе не менее 800 г/кг сухого дыма. Как известно, главной движущей силой процесса сушки является разность парциальных давлений водяного пара в поверхностном слое высушиваемого материала и в объеме сушильного агента. Для того, чтобы полнее завершить процесс сушки в сушиле и не допустить попадания свободной влаги в подогреватель, приходится поднимать температуру отходящих газов до 160 °С, что также увеличивает тепловые потери и снижает тепловой КПД.

3. Неоптимальность теплового режима в отдельных ступенях печи. Этот недостаток связан одновременно с ограниченным тепловым КПД и качеством глинозема. В качественном металлургическом глиноземе α -фаза содержится в пределах 3–6 % и потери при прокаливании (п. п. п.) низкие. Очевидно, что п. п. п. и содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ взаимосвязаны: чем выше содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, тем ниже в общем случае должны быть потери при прокаливании. Неоптимальность теплового режима приводит к необходимости повышения температуры в кальцинаторе до 1150 °С, чтобы обеспечить низкий уровень п. п. п. Необходимость поддержания высокого уровня температуры в кальцинаторе вызвана также особенностью конструкции его и системы отопления, которая не позволяет добиться создания равномерного температурного поля. В конструкции кальцинатора GSC фирмы F.L. SMIDTH факел горелочного устройства располагается в слое материала. Вследствие температурной неравномерности внутри факела температура избыточна, что способствует образованию α -фазы. С другой стороны, вне факела температура может быть ниже необходимой и способствовать повышению п. п. п. В результате математического моделирования была предложена новая теплотехнологическая схема (рис. 1).

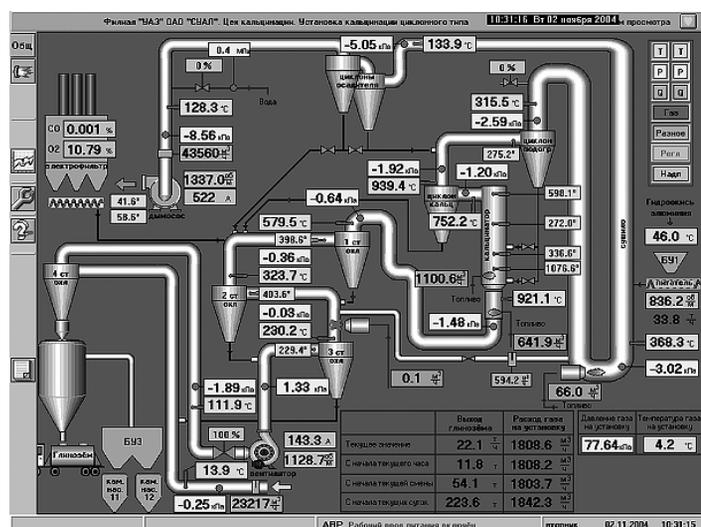


Рис. 1. Мнемосхема циклонной печи кальцинации на экране монитора

Основное отличие предложенной схемы циклонной печи — наличие байпасного воздуха между второй ступенью холодильника и сушилом и наличие форкамеры кальцинатора. Благодаря этому удалось получить оптимальное распределение температур по отдельным агрегатам печи и организовать более рациональный подвод тепла к различным ступеням печи. По сравнению с циклонной печью фирмы F.L. SMIDTН снижены температуры отходящих газов, глинозема на выходе из печи и в кальцинаторе. Это позволило уменьшить расход топлива до 95,9 кг у. т./т. На новую конструкцию циклонной печи получен патент РФ [2]. В процессе разработки технологического регламента были проведены экспериментальные исследования по выбору оптимальных конструктивных размеров циклонов. В результате предложена новая конструкция с коэффициентом сопротивления $\zeta_{ц} = 256$. Крышка циклона выполнена в виде свода. Эффективность улавливания глинозема циклоном диаметром 2 м составляет 93–95 %. На рис. 2 показана конструкция кальцинатора и высокотемпературных циклонов. Основные отличия конструкции кальцинатора — наличие форкамеры, сводобразная крышка, возможность распределения подвода тепловой мощности по высоте кальцинатора и форкамеры, специальная система отопления.

Строительство печи продолжалось 6 мес, и в марте 2004 г. состоялся ее пуск. Установка занимает площадь 12×12 м, все агрегаты размещены на этажерке. Высотная отметка самой высокой части печи (газохода) 58 м. Циклонная печь показана на рис. 3. Управление печью автоматическое. Система АСУТП реализована на базе SCADA — программы «In-Touch» фирмы «Wonderware» и позволяет в режиме реального времени отображать на экране монитора 79 параметров работы печи, производить архивацию и обеспечивать удаленный доступ к данным специалистов завода. Затраты на создание и пуск печи составили 90 млн руб. В табл. 1 приведены данные о работе циклонной и вращающихся печей за 2007–2008 гг. эксплуата-

Таблица 1. Сравнительные показатели работы циклонной и вращающейся печи за 2007–2008 гг. эксплуатации

Показатель	Вращающаяся печь	Циклонная печь
Производительность, т/ч	13,0	23,4
Расход топлива, кг у. т./т	143,3	95,9
Коэффициент использования	0,82	0,973
Расход воды на холодильник, м ³ /ч	100,0	Нет затрат
Выбросы в атмосферу вредных веществ, т в год	16,641	9,749
В том числе пыли, т в год	1,165	0,682
Затраты на капитальный ремонт, тыс. руб. в год	2224	За 10 лет не проводился

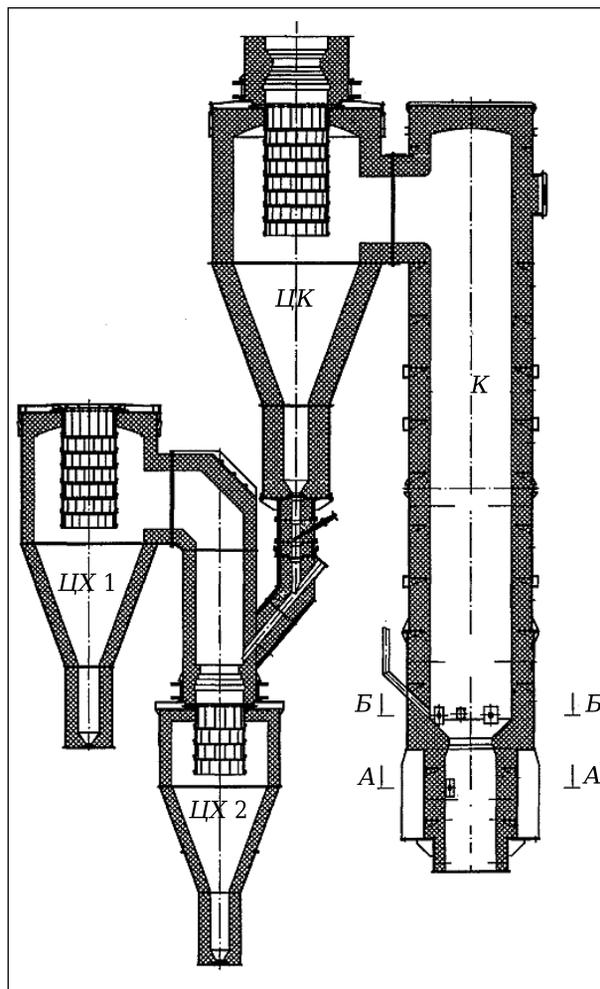


Рис. 2. Конструкция высокотемпературных циклонов и кальцинатора: ЦК — циклон кальцинатора; К — кальцинатор; ЦХ1 — циклон первой ступени холодильника; ЦХ2 — циклон второй ступени холодильника



Рис. 3. Циклонная печь кальцинации

тации, в табл. 2 — сравнительные характеристики печей различных типов для получения глинозема. Данные взяты из открытых публикаций, их можно найти в Интернете. Как следует из приведенных данных, разработанная циклонная печь обладает следующими преимуществами: в 1,5 раза ниже расход топлива — 95,9 кг у. т./т; на 40 % уменьшены выбросы вредных веществ; с 0,82 до 0,973 увеличен коэффициент использования; получен глинозем с содержанием α -фазы от 5 до 7 %.

Успешный опыт эксплуатации, существенное уменьшение выброса вредных веществ и высокая экономическая эффективность (срок окупаемости 2,5 года) свидетельствуют о необходимости замены существующего парка вращающихся печей циклонными. Так, по нашим оценкам, строительство еще одной циклонной печи производительностью 1500 т/сут на Уральском алюминиевом заводе позволило бы вывести из эксплуатации все имеющиеся малоэффективные вращающиеся печи, поднять на новый уровень качество получаемого глинозема, существенно сократить расход газа и электроэнергии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из представленных данных, удалось создать печной агрегат, который по своим характеристикам превосходит зарубежные аналоги. Например, по сравнению с печью фирмы F.L. SMIDTH снижен расход топлива, отсутствует водяное охлаждение. Успешный опыт эксплуатации, существенное уменьшение выброса вредных веществ и высокая экономическая эффективность (срок оку-

Библиографический список

1. *Raayaage, R. E.* GSC plant for alumina / *R. E. Raayaage, P. H. Hansen* ; Newsfrom F. L. Smidth & Co. — 1987. — P. 1–3.
2. Пат. 2213697 РФ. МПК⁷ С 01 А 7/44, А 27 В 9/10, 15/00. Способ, реактор и установка для термообработ-

Таблица 2. Сравнение показателей печей различных типов

Печь	Расход топлива, кг у. т./т		Затраты, млн долл.
	начальный уровень	настоящее время	
Вращающаяся АО «Алюминий Казахстана» (г. Павлодар)	147	143,3	60
Фирмы «Lurgi Metallurgy GmbH» (г. Николаев)	109,0	101,4	25
Фирмы F.L. SMIDTH*	106–107	101,0	25
Циклонная УАЗ-СУАЛ (г. Каменск-Уральский)	98,0	95,9	3

* Предложение фирмы.

паемости 2,5 года) свидетельствуют о необходимости замены существующего парка вращающихся печей на циклонные печи. Строительство еще одной циклонной печи производительностью 1500 т/сут на Уральском алюминиевом заводе позволило бы вывести из эксплуатации все имеющиеся малоэффективные вращающиеся печи, улучшить качество получаемого глинозема, значительно сократить расход электроэнергии. Однако после смены собственника в 2008 г. было приостановлено строительство циклонной печи производительностью 1100 т/сут на Богословском алюминиевом заводе (г. Краснотурьинск) при степени готовности объекта 85–90 %. В настоящее время в алюминиевой промышленности Российской Федерации отсутствует конкуренция. Модернизация печей глиноземного производства не проводится. Это главное препятствие на пути внедрения инновационных разработок в отрасли.

ки порошкообразного материала / Шишкин С. Ф. ; заявл. 08.01.02; опубли. 10.10.03, Бюл. № 28. ■

Получено 09.01.15
© С. Ф. Шишкин, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



11-я Международная Азиатско-Тихоокеанская конференция по керамике

30 августа – 4 сентября 2015 г.

о. Чеджу, Корея

www.pacrim11.org

Д. т. н. **В. Н. Анциферов** (✉), к. т. н. **М. Н. Каченюк**, к. т. н. **А. А. Смёткин**

ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь, Россия

УДК 621.762.04

ЗАКОНОМЕРНОСТИ УПЛОТНЕНИЯ И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Ti–SiC–C ПРИ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОМ СПЕКАНИИ

Представлены результаты исследования уплотнения и фазообразования в механоактивированной порошковой системе на основе титана, карбида кремния и углерода при различных параметрах плазменно-искрового спекания. Показано, что плазменно-искровое спекание механоактивированной смеси 3Ti–1,25SiC–0,75C в мольном соотношении при 1300 °С обеспечивает формирование плотного материала, содержащего максимальное количество карбосилицида титана. Консолидированный материал состоит из ламеллярной структуры Ti₃SiC₂ и микрокристаллических зерен Ti_xC_y.

Ключевые слова: карбосилицид титана, плазменно-искровое спекание, фазообразование, структура, твердость.

ВВЕДЕНИЕ

Современный уровень развития техники выдвигает все более сложные требования к материалам, работающим в условиях высоких температур и давлений, высокого вакуума, в различных агрессивных средах. Композиционные материалы со слоистой структурой к настоящему моменту рассматриваются наиболее приемлемой альтернативой износостойким металлическим сплавам и покрытиям. Одним из новых и перспективных функциональных материалов для изготовления деталей и изделий, подвергающихся интенсивному износу в процессе эксплуатации, является карбосилицид титана Ti₃SiC₂, обладающий слоистым строением и вследствие этого необычными полезными свойствами.

Карбосилициду титана присущи свойства как керамики, так и металла. Подобно металлам он обладает отличной электро- и теплопроводностью, обрабатываемостью, высоким модулем Юнга и умеренной прочностью при изгибе, стойкостью к термоудару и высоким температурам. Также тернарный карбосилицид титана дублирует некоторые свойства керамики: хорошее сопротивление окислению до 1400 °С, относительно низкую плотность (~4,52 г/см³) и высокую (~1700 °С) температуру разложения. Наиболее подробно описание физико-механических и химических свойств представлены М. W. Barsoum и др. [1–5].

Достаточно большое количество исследований направлено в последнее время на изучение различных методов механоактивации и консолидации порошковых композиций для полу-

чения композиционных материалов на основе Ti₃SiC₂ [6–11]. Примером исходных смесей являются такие варианты, как TiH₂/Si/C, Ti/Si/C, Ti/SiC/C, Ti/Si/TiC и TiC/Si.

Цель проведенных исследований заключалась в изучении процессов уплотнения и фазообразования механоактивированной смеси состава Ti–SiC–C при плазменно-искровом спекании.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

Для получения композиционных материалов на основе карбосилицида титана использовали порошок титана ТПП-7 фракции <0,325 мм, порошок технического карбида кремния фракции <10 мкм, порошок углерода С-1. Механоактивацию шихты проводили в планетарной мельнице «Санд» при частоте вращения барабана от 280 мин⁻¹ в атмосфере вакуума ($P < 10$ Па) на протяжении 3 ч. Соотношение масс мелющих тел и обрабатываемого материала 7,5 : 1,0. Для исключения загрязнения материала при размоле использовали оснастку, изготовленную из титана.

Плазменно-искровое спекание порошковых композиций проводили на установке «Dr. Sinter SPS-1050b» в графитовой пресс-форме, обрабатываемый материал отделен от графитовой оснастки молибденовой фольгой. Температура варьировалась в пределах 1200–1300 °С, изотермическая выдержка составляла 1, 5 и 25 мин, давление 30 МПа. Температуру измеряли пирометром на внешней стороне графитовой матрицы, обернутой для уменьшения тепловых потерь и выравнивания температуры графитовым войлоком. Средняя скорость нагрева 80 °С/мин. Величина тока для образцов диаметром 20 мм 1100–1300 А в зависимости от конечной температуры спекания.



В. Н. Анциферов
E-mail: director@pm.pstu.ac.ru

Плотность и пористость консолидированных образцов определяли гидростатическим взвешиванием по стандартной методике [12]. Рентгенофазовый анализ синтезированных порошков и материалов на их основе проводили на дифрактометре XRD-6000 (фирма «Shimadzu») в λ -Co излучении. Содержание фаз рассчитывали при помощи ПО «PowderCell».

Шлифы для исследования микроструктуры готовили по методике, представленной в публикации [13]. Травление проводили в течение 2–5 мин универсальным водным раствором плавиковой и азотной кислоты при соотношении $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$, равном: 1 : 1 : 3 [14]. Микроструктуру материалов исследовали на сканирующих электронных микроскопах «Ultra-55» (Carl Zeiss) и «Phenom» (FEI) в режимах вторичных электронов. Элементный анализ выполнен с помощью энергодисперсионного спектрометра «Inca Energy 450». Твердость по Виккерсу определяли на микротвердомере ПМТ-3 по стандартной методике при нагрузке 50 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для исследования синтеза карбосилицида титана использовали механоактивированную в планетарной мельнице смесь порошков титана, карбида кремния и углерода в мольном соотношении $3\text{Ti}-1,25\text{SiC}-0,75\text{C}$. В этом составе титан и углерод находятся в стехиометрическом соотношении, кремний — в избытке на 25 % (относительно формулы карбосилицида титана Ti_3SiC_2). Избыток кремния необходим, поскольку при термообработке в вакууме происходит его испарение в рабочем пространстве печи. Кроме того, в работе [15] показано, что испарение избыточного кремния — необходимое условие синтеза карбосилицида титана при реакционном спекании компонентов.

Механоактивация в планетарной мельнице позволяет, во-первых, равномерно перемешать исходные компоненты, во-вторых, повысить их реакционную способность. Образцы, полученные на основе механоактивированной шихты, имеют плотность, близкую к теоретической, уже при температуре горячего прессования 1400 °C [16], тогда как уплотнение малодефектного карбосилицида титана, полученного реакционным спеканием, требует значительно более высоких температур или применения спекающих добавок [7].

Шихта после механоактивации характеризуется средним размером частиц 4 мкм, удельной поверхностью около 5 м²/г и неизменным фазовым составом (титан, карбид кремния, линии углерода сливаются с фоном).

На рис. 1 изображена шихта после механоактивации. Согласно рентгеноспектральному микроанализу шихта состоит из композиционных частиц различного состава. Во всех точках анализа в массовых долях представлены титан и различное количество кремния и углерода. Шихта

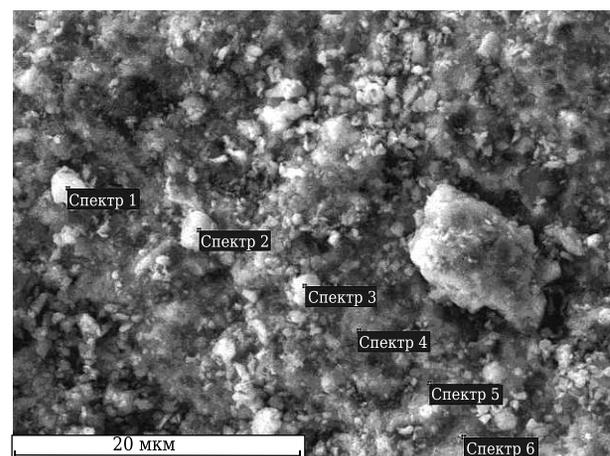
содержит в основном мелкую фракцию и незначительное количество частиц размером 10–20 мкм.

При плазменно-искровом спекании (ПИС) вследствие пропуска электрического тока через материал и оснастку происходит их разогрев. При одновременном воздействии приложенного механического давления происходит уплотнение порошкового материала, начинают протекать различного типа реакции синтеза соединений.

Изменение плотности и пористости образцов показано на рис. 2, а, б. Плотность материала интенсивно увеличивается до 1300 °C, затем рост замедляется, а при выдержке 1 мин наблюдается незначительный спад (около 0,01 г/см³, что сравнимо с точностью определения плотности). Пористость образцов снижается при повышении как температуры, так и продолжительности выдержки. Однако при повышении температуры спекания от 1300 до 1400 °C пористость практически не снижается, некоторое увеличение абсолютной плотности обусловлено изменением фазового состава: увеличивается содержание карбида титана, имеющего большую плотность. Материал, обладающий минимальной относительной пористостью (~2 %), получен при 1300 и 1400 °C и выдержке 25 мин.

Фазовый состав образцов изменяется в зависимости от температуры и продолжительности высокотемпературной выдержки (рис. 3).

При 1200 °C и минимальной выдержке образец содержит только 25 % карбосилицида титана



Спектр*	C	Si	Ti	Итого
1	51,15	31,40	17,45	100,00
2	47,83	33,30	18,86	100,00
3	48,16	35,33	16,51	100,00
4	20,10	6,90	73,01	100,00
5	15,40	3,59	81,00	100,00
6	8,58	0,73	90,68	100,00
Среднее	31,87	18,54	49,59	100,00

* Спектры используются в статистической обработке.

Рис. 1. Микроструктура (СЭМ) и результаты рентгеноспектрального анализа порошковой смеси $3\text{Ti}-1,25\text{SiC}-0,75\text{C}$ после механоактивации

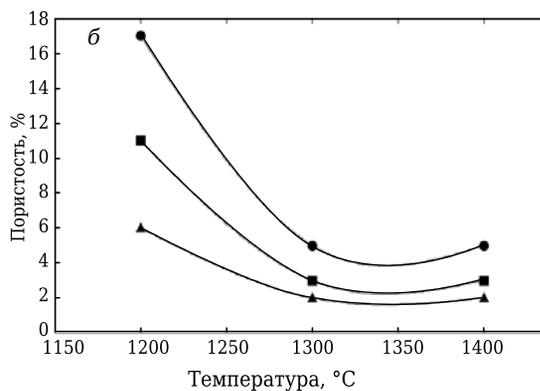
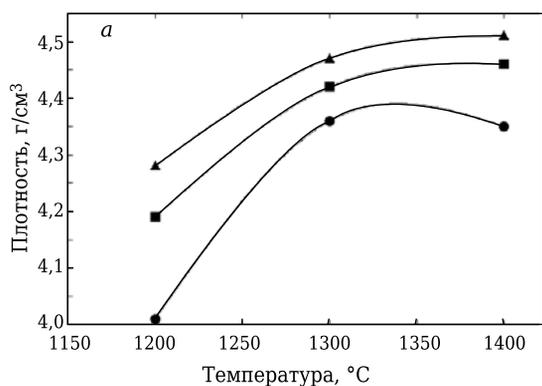


Рис. 2. Плотность (а) и пористость (б) образцов на основе порошковой композиции 3Тi–1,25SiC–0,75C после ПИС образцов в зависимости от температуры спекания и продолжительности высокотемпературной выдержки, мин: ● — 1; ■ — 5; ▲ — 25

(остальное — карбид титана). При увеличении продолжительности выдержки доля карбосилицида титана растет, что свидетельствует о невысокой скорости его образования при данной температуре.

При повышении температуры до 1300 °C содержание карбосилицида титана увеличивается. При этой температуре увеличение продолжительности выдержки также повышает содержание фазы Ti₃SiC₂, однако в значительно меньшей степени, чем при 1200 °C.

При 1400 °C материал содержит практически такое же количество Ti₃SiC₂, однако в данном случае увеличение продолжительности выдержки приводит к сокращению его доли. Этот факт свидетельствует о том, что при 1400 °C начинается разложение карбосилицида титана, т. е. температура слишком высока для синтеза. Таким образом, максимальным содержанием фазы Ti₃SiC₂ обладает материал, полученный при 1300 °C и выдержке 25 мин.

Микротвердость изменяется от 7 ГПа для образцов с максимальным содержанием фазы Ti₃SiC₂ до 20 ГПа для образцов с минимальным ее содержанием.

Микроструктура образца, спеченного при 1300 °C и выдержке 25 мин, представлена на

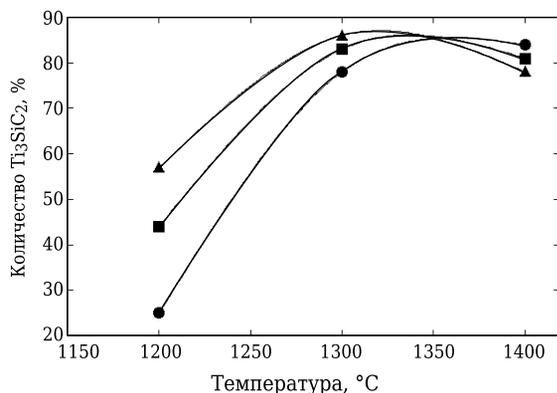


Рис. 3. Содержание карбосилицида титана после ПИС образцов в зависимости от температуры спекания и продолжительности высокотемпературной выдержки, мин: ● — 1; ■ — 5; ▲ — 25

рис. 4. Образцы содержат два основных структурных элемента: зерна карбосилицида титана ламеллярного строения размерами от 1 до 10 мкм и зерна карбида титана размерами от 0,5 до 10 мкм. Микроструктура неоднородная, встречаются области с равномерным распределением карбосилицида и карбида титана, а также с преимущественным содержанием одной из фаз.

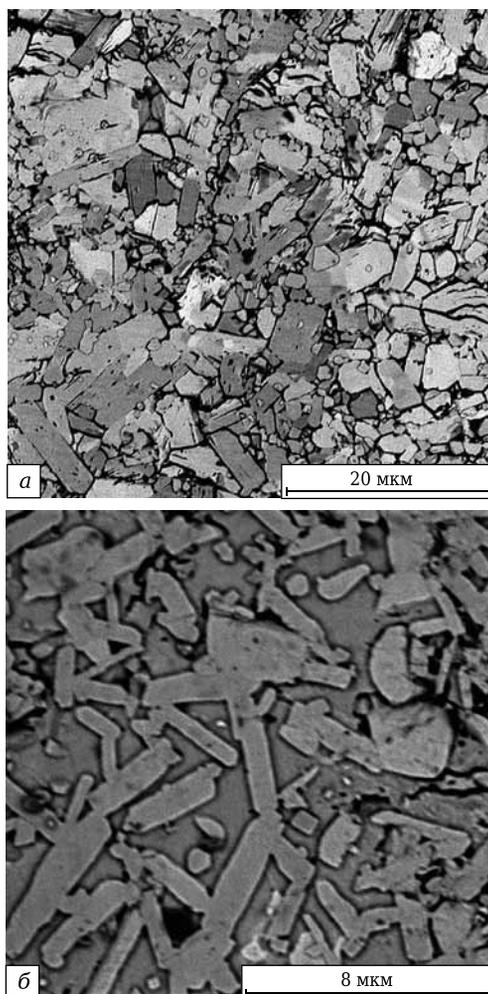


Рис. 4. Изображение (СЭМ) поверхности материала после ПИС при 1300 °C: а — ×5000; б — ×15000 (разные области)

Для образца, спеченного при температуре ПИС 1300 °С, характерна локализация включений, имеющих сложную форму.

В областях, подвергшихся воздействию индентора, наблюдаются расслоившиеся и деформированные зерна карбосилицида титана (рис. 5). Заметно квазипластическое поведение зерен — изгибание пакета за счет образовавшихся микротрещин без сплошного разрушения зерна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При повышении температуры ПИС до 1300 °С происходит интенсивный рост плотности материала. Дальнейшее повышение температуры лишь незначительно повышает плотность и снижает пористость. Увеличение времени выдержки также способствует уменьшению пористости. Наименьшая достигнутая пористость 2 %.

Повышение температуры до 1300 °С увеличивает содержание фазы Ti_3Si_2 , дальнейшее повышение температуры до 1400 °С при малой выдержке также приводит к росту количества карбосилицида титана. Однако продолжительная выдержка при 1400 °С уменьшает количество Ti_3SiC_2 .

Микротвердость изменяется от 7 до 20 ГПа в зависимости от содержания карбосилицида титана.

Микроструктура содержит зерна карбосилицида титана столбчатой формы и зерна карбида титана равноосной формы.

Библиографический список

1. **Barsoum, M. W.** The M_N+1AX_N : a new class of solids: thermodynamically stable nanolaminates / *M. W. Barsoum // Prog. Solid St. Chem.* — 2000. — Vol. 28. — P. 201–281.
2. **Sarkar, D.** Understanding the fretting wear of Ti_3SiC_2 / *D. Sarkar, B. V. Manoj Kumar, B. Basu // J. Europ. Ceram. Soc.* — 2006. — Vol. 26, № 13. — P. 2441–2452.
3. **Barsoum, M. W.** Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti_3SiC_2 / *M. W. Barsoum, T. El-Raghy // J. Amer. Ceram. Soc.* — 1996. — Vol. 79, № 7. — P. 1953–1956.
4. **Barsoum, M. W.** Thermal properties of Ti_3SiC_2 / *M. W. Barsoum, T. El-Raghy, C. J. Rawn [et al.] // J. Physics and Chemistry of Solids.* — 1999. — Vol. 60, № 4. — P. 429–439.
5. **Barsoum, M. W.** Formation and thermal stability of amorphous Ti–Si–C alloys / *M. W. Barsoum, D. Brodtkin, T. El-Raghy // Scripta Materialia.* — 1997. — Vol. 36, № 5. — P. 535–541.
6. **Chen, Deqiang.** Rapid synthesis of TiC/Ti_3SiC_2 composites by laser melting / *Deqiang Chen, Xiangjun Tian, Huaming Wang, Zheng Huang // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* — 2014. — Vol. 47. — P. 102–107.
7. **Надуткин, А. В.** Керамические композиты на основе Ti_3SiC_2 для изделий сложной формы / *А. В. Надуткин, П. В. Истомин, Ю. И. Рябков [и др.] // Конструкции из композиционных материалов.* — 2007. — № 1. — С. 50–56.
8. **Gao, N. F.** Dense Ti_3SiC_2 prepared by reactive HIP / *N. F. Gao, Y. Miyamoto, D. Zhang // J. Materials Science.* — 1999. — Vol. 34, № 18. — P. 4385–4392.
9. **Sun, Z. M.** Ternary compound Ti_3SiC_2 . Part I: pulse discharge sintering synthesis / *Z. M. Sun, Z. F. Zhang,*

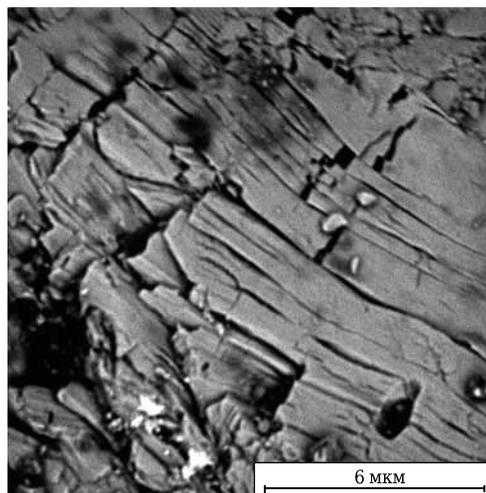


Рис. 5. Расслоение зерен карбосилицида титана в области локальной деформации. $\times 18000$

* * *

Результаты, отраженные в публикации, получены при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проекта ФЦП, государственная регистрация № 114102340083, соглашение № 14.574.21.0065 (отчет о ПНИ, разделы 4–9). Проект выполняется в Пермском национальном исследовательском политехническом университете.

H. Hashimoto [et al.] // Materials Transactions. — 2002. — Vol. 43, № 3. — P. 428–431.

10. **El Saeed, M. A.** Influence of SPS parameters on the density and mechanical properties of sintered Ti_3SiC_2 powders / *M. A. El Saeed, F. A. Deorsola, R. M. Rashad // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* — 2013. — Vol. 41. — P. 48–53.

11. **Meng, F.** Investigation of formation mechanism of Ti_3SiC_2 by self-propagating high-temperature synthesis / *F. Meng, B. Liang, M. Wang // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* — 2013. — Vol. 41. — P. 152–161.

12. ГОСТ 2409–95. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения.

13. **Лившиц, Б. Г.** Металлография / *Б. Г. Лившиц.* — М.: Металлургия, 1996. — 236 с.

14. **Беккерт, М.** Способы металлографического травления: справочник / *М. Беккерт, Х. Клемм.* — М.: Металлургия, 1988. — С. 198, 199.

15. **Истомин, П. В.** Получение Ti_3SiC_2 / *П. В. Истомин, А. В. Надуткин, Ю. И. Рябков [и др.] // Неорганические материалы.* — 2006. — № 42. — С. 250–255.

16. **Каченюк, М. Н.** Получение композиционного материала на основе Ti_3SiC_2 методом механосинтеза / *М. Н. Каченюк // Вопросы материаловедения.* — 2008. — № 2. — С. 210–218. ■

Получено 27.11.14

© В. Н. Анциферов, М. Н. Каченюк, А. А. Смёткин, 2015 г.

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

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

УДК 666.762.2:666.3.04

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВКВС ПЛАВЛЕННОГО КВАРЦА. Часть 4. Изучение кинетики изотермического и неизотермического спекания*

Изучен процесс изотермического и неизотермического спекания отливок, полученных на основе как суспензий плавленного кварца с различной дисперсностью, так и литейных систем с зернистым наполнителем на их основе. Обнаружен эффект существенного спекания изученных материалов на стадии нагрева образцов (неизотермическое спекание) до конечной температуры обжига 1250 °С. В зависимости от дисперсности и зернового распределения частиц твердой фазы исходных суспензий для большинства материалов их оптимальные характеристики достигаются после изотермической выдержки 0,5–1,0 ч при 1250 °С. Ее превышение хотя и сопровождается определенным понижением пористости, но связано с разупрочнением материала в связи с начальной стадией кристобалитизации.

Ключевые слова: плавленный кварц, ВКВС, изотермическое и неизотермическое спекание, кристобалит, наночастицы, интегральное и дифференциальное распределение частиц, высокодисперсный плавленный кварц, коэффициент полидисперсности K_p , шликерное литье, пористость, усадка при спекании.

Под спеканием керамических или огнеупорных материалов обычно понимают термически активированный процесс, проходящий в пористом полуфабрикате (прессовке, отливке и др.) под действием сил поверхностного натяжения, приводящий к упрочнению системы и способствующий ее переходу в термодинамически более равновесное состояние [1–3]. С физико-химической точки зрения спекание является самопроизвольным процессом уменьшения свободной энергии дисперсно-пористого тела при нагреве. «Движущая сила» процесса — свободная энергия частиц [1, 4]. С технологической точки зрения спекание представляет процесс получения прочного малопористого камневидного тела из полуфабриката при воздействии высоких температур. В технологии керамики и огнеупоров механизм спекания реализуется посредством обжига — термической обработки, заключающейся в нагреве материала, выдержке при максимальной температуре и охлажде-

нии до комнатной температуры. В технологии керамики и огнеупоров процесс обжига обычно относится к наиболее энергоемким.

По сравнению со спеканием других керамических и огнеупорных материалов спекание материалов на основе ВКВС прозрачного и непрозрачного кварцевого стекла отличается рядом особенностей. В значительной мере особенности обусловлены исключительно высокой степенью упаковки дисперсных частиц непосредственно на стадии отформованного полуфабриката [1, 5–8]. Благодаря этому высокие или даже близкие к максимально достижимым значения механической прочности кварцевой керамики достигаются при незначительных (1,0–1,5 %) показателях усадки или доли спеченных пор [1–4]. С другой стороны, для подавляющего большинства видов кварцевой керамики или огнеупоров вследствие отмеченной особенности отпадает необходимость в достижении плотноспеченного состояния. Вместе с тем наряду с отмеченными преимуществами при спекании материалов рассматриваемого класса при определенных условиях возможно нежелательное образование в них кристобалита [1, 5, 9, 10].

В отличие от всех других керамических и огнеупорных материалов кварцевая керамика характеризуется аморфным (стеклообразным) состоянием. Наличие в ней заметного количества кристаллических фаз приводит к понижению термостойкости и механической прочности. В этой связи кварцевая керамика с точки зрения

* Часть 1 статьи опубликована в № 7 за 2014 г., части 2 и 3 в № 1 и 3 за 2015 г.



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

структуры и внутреннего строения может дополнительно характеризоваться как «спеченное стекло» или «аморфная керамика» [1].

В настоящей работе поставлена задача изучения влияния дисперсности и зернового распределения частиц твердой фазы ВКВС непрозрачного кварцевого стекла (плавленого кварца), используемого в производстве огнеупоров на Первоуральском динасовом заводе (ПДЗ) [1, 10–12], на кинетику спекания и свойства материалов на его основе.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ВКВС И ОТЛИВОК НА ИХ ОСНОВЕ

В качестве исходного материала для получения плавленого кварца на ПДЗ применяют обогащенный кварцевый песок (раменский концентрат), содержащий преимущественно, %: 99,3–99,5 SiO_2 , 0,03–0,05 Fe_2O_3 , 0,25–0,4 Al_2O_3 . На протяжении около 30 лет для получения плавленого кварца, предназначенного для производства кварцевых огнеупоров на Подольском заводе огнеупорных изделий (ПЗОИ), применяли печи ПС-75А, разработанные в бывшем НИИ кварцевого стекла [1]. Процесс плавки в этой печи и полученный при этом плавленый кварц с технико-экономической точки зрения характеризовались существенными недостатками [1, 5].

В связи с этим на ПДЗ в начале 90-х годов прошлого века в промышленном масштабе освоен способ получения плавленого кварца в плазменных реакторах, конструкция которых (рис. 1) разработана в Казахском НИИ энергетики. Доработанный и впервые освоенный на заводе вариант плазмотрона по параметрам значительно отличается от первоначального [11].

Плавильная камера из нержавеющей стали диаметром 360 и высотой 483 мм имеет небольшую конусность для свободного выхода наплавленного слитка. Электроэнергия в рабочее пространство печи подводится с помощью двух графитовых электродов, расположенных под углом 36° друг к другу. Нижние концы электродов в рабочем состоянии находятся на расстоянии 40–50 мм.

Песок в камеру для плавки поступает через вибропитатель последовательными порциями. Полное плавление материала происходит в поверхностном слое блока. Блок вытягивается вниз со скоростью его наплавления с помощью механизма вытягивания. Масса наплавленного блока 650–700 кг при длине 2,5 м. Расход электроэнергии около 2 кВт/кг. Наплавленный блок кварцевого стекла после воздушного охлаждения тщательно очищают от недоплава и кварцевой корки и дробят с помощью пневмо- или гидромолота, щековой и роторной дробилок с последующей магнитной сепарацией [1, 11].

По химическому составу дробленое и измельченное кварцевое стекло должно содержать, мас.

%: SiO_2 не менее 99 и Fe_2O_3 не более 0,1. Продолжительность плавки одного блока 2,5–3,0 ч. Производительность печи 3,5–4 т/сут. На ПДЗ одновременно используются 5–6 таких установок. Технико-экономическое преимущество способа получения плавленого кварца в плазмотроне по сравнению с используемым при применении печи ПС состоит в следующем. В электропечи ПС-75 блок после наплавления находится в интервале температур возможной кристобалитизации на протяжении 10–15 ч. В плазмотроне наплаваемый блок подвергается резкому охлаждению, период охлаждения в нем блока в области опасных температур в 10–15 раз короче. Наплаваемый на печи ПС-75 блок по всему периметру содержит 20–30 % непроплава (так называемой шубы). Для дополнительного оплавления поверхности блока необходимо использовать опытно-промышленную установку, доля удаляемого поверхностного непроплава на заготовке, получаемой в плазмотроне, не превышает 3–5 % от общей массы [1, 5, 11].

Плавленый кварц производства ПДЗ (до измельчения и получения суспензии) содержит, %: SiO_2 99,25–99,5, Fe_2O_3 0,04–0,06, Al_2O_3 0,2–0,3, углерод С 0,1–0,15. После крупного и среднего дробления в материале появляется металлическое железо, усредненное содержание которого 0,020–0,025 %, однако в тонких фракциях (<1 мм) его может быть 0,05–0,1 %. В результате последующих технологических операций (мокрый помол в мельницах с высокоглиноземистыми мелющими

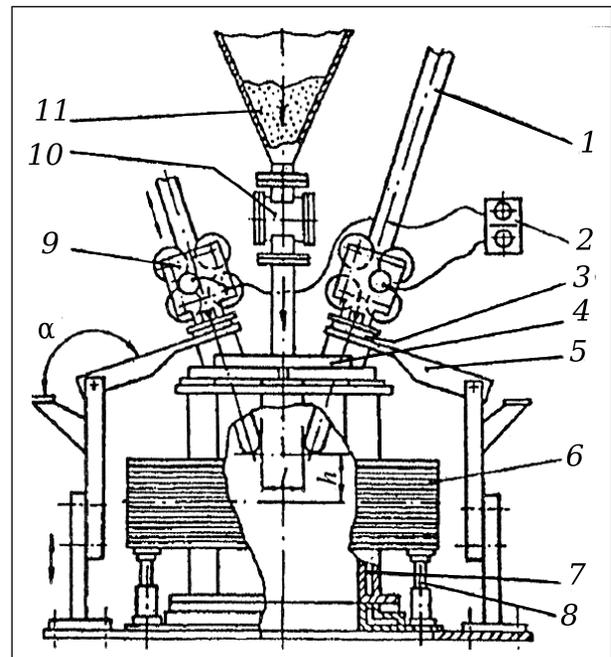


Рис. 1. Схема плазменного реактора ПР-400: 1 — стержневые электроды; 2 — блок управления; 3 — втулка для охлаждения электродов; 4 — крышка; 5 — кронштейн; 6 — магнитная система; 7 — продольные электроизоляционные секции; 8 — регулировочный винт; 9 — механизм подачи электродов; 10 — барабанный питатель; 11 — бункер

ми телами и футеровкой [1], обжиг в окислительной среде) в готовых изделиях содержание SiO₂ понижается до 98,5–99 %, Al₂O₃ повышается до 0,5–0,7 %, Fe₂O₃ — до 0,075–0,10 %; потери при прокаливании 0,15–0,25 %.

По сравнению с прозрачным непрозрачное кварцевое стекло отличается высоким содержанием рассеивающих свет газовых микропузырей диаметром от 3 до 300 мкм [13, 14]. Этим обстоятельством обусловлена и существенно меньшая плотность непрозрачного кварцевого стекла (2,02–2,08 г/см³) по сравнению с плотностью прозрачного (2,20–2,21 г/см³) [13]. Преимущественно закрытая пористость в непрозрачном кварцевом стекле может достигать 5–8 %, т. е. объемная доля газовых микропузырей в непрозрачном кварцевом стекле весьма значительна. В связи с этим пределы прочности при изгибе и сжатии для непрозрачного кварцевого стекла примерно в 2,0 раза ниже аналогичных показателей для прозрачного [13, 14]. Так, согласно данным [14, с. 267], для непрозрачного кварцевого стекла пределы прочности при сжатии и изгибе 310 и 44 МПа соответственно.

Следует отметить, что наличие пор в структуре плавленного кварца и его пониженная механическая прочность способствуют ускорению процесса мокрого измельчения по сравнению с прозрачным (беспористым) кварцевым стеклом. При этом разрушение частиц плавленного кварца при измельчении происходит преимущественно по границам пор, вследствие чего тонкодисперсные частицы ВКВС являются беспористыми несмотря на то, что относительно крупные (более 50–100 мкм) частицы могут еще содержать как открытые, так и закрытые поры. Кроме того, структура непрозрачного кварцевого стекла в большей мере, чем прозрачного, содержит различные макро- и микродефекты — реликты кварца и кристобалита, оксиды посторонних элементов, элементарный кремний, монооксид углерода. Это оказывает влияние на вязкость, механические и другие свойства плавленного кварца, а соответственно, и материалов на его основе.

В отличие от других керамических литейных систем, разжижение и стабилизация которых достигается введением различных дефлокулянтов, в технологии ВКВС плавленного кварца добавки, как правило, не вводятся. Оптимальный интервал их рН = 5,5÷6,5 достигается за счет образования в системе кремнекислоты и нарбот-

ки в процессе мокрого измельчения стабилизирующих наночастиц [1, 9, 15–18].

Исследования по кинетике спекания проводили на образцах в виде балочек размерами 10×10×80 мм, которые были отформованы методом шликерного литья в гипсовых формах [1, 6]. При этом, как это следует из табличных данных, исходные суспензии (табл. 1) и полученные на их основе системы с зернистым наполнителем (табл. 2) характеризовались существенно разными показателями. К важнейшим из них относится исходная концентрация твердой фазы (C_V), зерновой состав и пористость полученного полуфабриката.

Две из представленных в табл. 1 суспензий (1 и 4) получены по традиционной технологии ВКВС в производственных условиях [1, 12] и характеризуются обычной для них плотностью 1,91 г/см³, но существенно различаются по содержанию тонкодисперсных фракций (<2 мкм). Суспензия 2 представлена высокодисперсным сливом центробежного формования, 3 — смесью суспензий 1 (40 %) и 2 (60 %).

Следует отметить, что объективная оценка дисперсности и зернового распределения частиц твердой фазы в исходных суспензиях и формовочных системах на их основе, отличающихся высокой дисперсностью, представляет методические сложности [15, 16]. Если на начальных стадиях изучения дисперсности суспензий плавленного кварца основными методами были седиментационный (<50 мкм) и ситовый (>63 мкм) анализы [6], то в настоящее время для этой цели повсеместно используют зарубежные приборы — лазерный анализатор LA-300; 950; 960 фирмы «Horiba», Shimadzu sald-201 V [16]. Применительно к ВКВС на основе прозрачного кварцевого стекла в одних и тех же суспензиях отмечается почти полуторная разница в содержании тонких (<5 мкм) частиц, определенном методом седиментации и на лазерном приборе LA-950 (~21 %

Таблица 1. Характеристика исходных суспензий

Суспензия	Плотность, г/см ³	Объемная концентрация C _V	Содержание частиц, %, размером, мкм			Медианный диаметр d _{med} , мкм	П _{отл} , %
			<2	<5	>63		
1	1,91	0,76	15	40	13	7,5	11,1
2	1,73	0,61	61	95	–	1,5	21,6
3	1,80	0,67	43	73	5,2	4,7	17,3
4	1,91	0,76	27	41	9,3	9,2	12,5

Таблица 2. Характеристика литейных систем с зернистым наполнителем

Система	Плотность, г/см ³	Объемная концентрация C _V	Состав (по сухому), %		Содержание частиц, %, размером, мкм			П _{отл} , %
			суспензия	заполнитель (0,063–1 мм)	<2	<5	0,063–1*	
1	1,95	0,775	70	30	10,5	29	38	10,2
2	1,85	0,710	40	60	25	38	60	15,2
3	1,88	0,730	55	45	19	40	47	10,9

* Указано в миллиметрах.

по седиментации и 30–33 % на лазерном приборе LA-950) [15].

Достоверность результатов при применении лазерных приборов в значительной мере зависит от условий подготовки проб. В прибор вводится проба в количестве 1–2 капель суспензии. Проба должна содержать все представительные фракции. Как это следует из данных [16], особые проблемы возникают с достоверностью оценки содержания сверхтонких (<0,5 мкм) частиц вследствие того, что наночастицы обладают высокой поверхностной энергией и при циркуляции в системе прибора, сталкиваясь, образуют агрегаты. Определенные сложности при использовании этого метода возникают и при оценке содержания относительно крупных (>50 мкм) частиц.

В связи с изложенным для повышения достоверности оценки дисперсности твердой фазы исходных систем в настоящей работе использованы не только лазерные приборы марок LA-300; 950 и Shimadzu, но и ситовый анализ (для частиц от 40 мкм до 1 мм). Основные данные, характеризующие дисперсионные и иные показатели исходных систем, приведены в табл. 1.

На рис. 2 по данным прибора LA-960 и ситового анализа (частицы от 50 до 200 мкм) показана

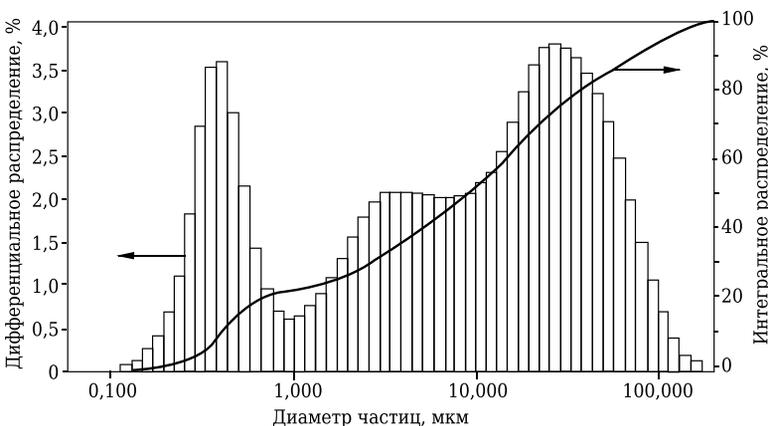


Рис. 2. Дифференциальное и интегральное распределение частиц твердой фазы ВКВС плавленного кварца повышенной дисперсности (см. табл. 1 суспензия 4)

но дифференциальное и интегральное распределение частиц твердой фазы ВКВС плавленного кварца повышенной дисперсности (см. табл. 1, суспензия 4).

Заметной особенностью приведенного на рис. 2 зернового состава является его бимодальный характер, определяемый наличием интервалов дисперсности. Первый из них в области размера частиц 0,1–1,0 мкм характеризуется пиковым (максимальным) содержанием частиц 0,4–0,5 мкм, второй — в интервале 10–100 мкм с пиком в интервале 20–30 мкм. Из интегральной кривой следует, что содержание частиц первого уровня (<1 мкм) составляет 23 %, из них частиц <0,5 мкм 17 %. Наличие ярко выраженного участка ультратонких частиц обусловлено спецификой мокрого измельчения плавленного кварца с предварительным введением «затравоочной» суспензии на основе слива после центробежного формования изделий. Частицы твердой фазы слива характеризуются высокой степенью дисперсности при $d_{max} = 10 \div 15$ мкм и $d_{med} = 1,5$ мкм (рис. 3). В процессе совместного мокрого измельчения при получении ВКВС на основе крупки плавленного кварца (0,5–5 мм) высокодисперсные частицы слива, вводимые в количестве 10–12

%, дополнительно измельчаются до $d_{max} = 0,3 \div 0,5$ мкм. Другая половина ультрадисперсных частиц ($d = 0,5 \div 1,0$ мкм) в процессе мокрого измельчения нарабатывается из основной загрузки материала. Как следует из рис. 2, ВКВС отличается высокой степенью полидисперсности и характеризуется $d_{med} = 9,2$ мкм и $d_{90} = 60$ мкм. При этом коэффициент полидисперсности $K_n = K_{80}/K_{20}$ [1, 9, 10] необычно высок и достигает 60.

Из представленного на рис. 3 дифференциального и интегрального распределения частиц высокодисперсного плавленного кварца

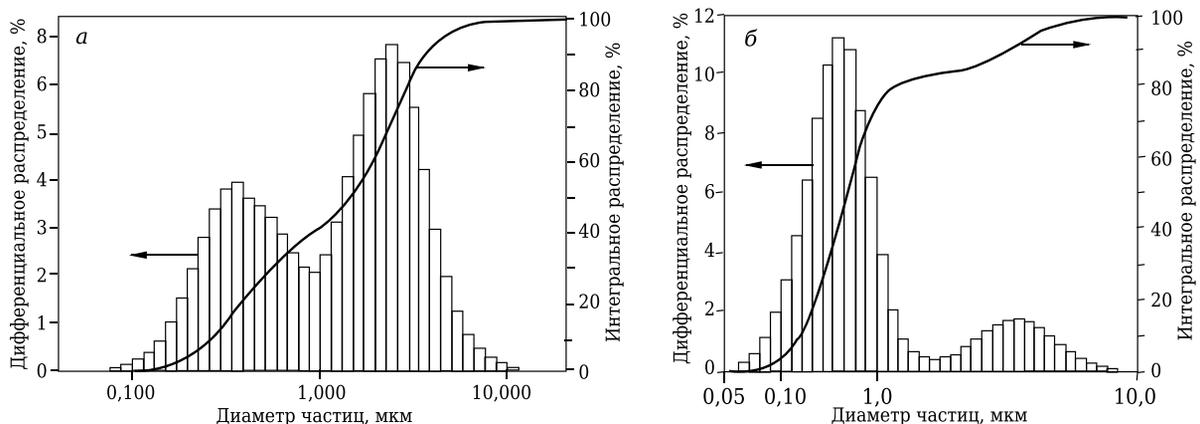


Рис. 3. Дифференциальное и интегральное распределения частиц ВДПК (см. табл. 1, суспензия 2) в виде слива (а) и частиц ВДПК в виде слива после его месячного отстаивания (б)

(ВДПК) в виде слива (см. табл. 1, суспензия 2) следует, что оно имеет бимодальный характер. Первый интервал дисперсности в области 0,07–1,0 мкм характеризуется пиковым значением в области $d = 0,3$ мкм. При этом содержание ВДПК в ультрадисперсной области частиц 40, а в тонкодисперсной 60 %. Значение d_{med} соответствует 1,5 мкм. Как и в случае, рассмотренном на рис. 1, наличие частиц ультрадисперсного уровня обусловлено тем, что они представляют собой дважды или многократно перемолотые частицы твердой фазы слива, вводимого в виде «затравки» при мокром измельчении. Основная их часть (1–10 мкм) представлена ВДПК предшествующего помола. Несмотря на высокую степень дисперсности суспензия слива характеризуется значительной полидисперсностью ($K_n = 16$), что позволяет на ее основе получить отливки с относительно низкой пористостью (~18 %).

Еще более высокой степенью дисперсности характеризуются частицы твердой фазы в сливе после его месячного отстаивания (рис 3, б). Содержание частиц мельче 100 нм около 5 %, мельче 1 мкм 85 %, $d_{med} = 0,23$ мкм. Как это впервые показано в работе [17], частицы именно этого уровня дисперсности, названные нами коллоидным компонентом, в значительной мере определяют реотехнологические, в том числе вяжущие, свойства ВКВС различных оксидных материалов [1, 9]. Немаловажную роль эти частицы играют в процессах спекания и формирования структуры, достижения конечных характеристик материала [1,19–21].

Для получения литейных систем с зернистым наполнителем и отливок на их основе (табл. 2) использовали дробленый и отмагниченный плавленый кварц фракции 0,1–1,0 мм. Содержание в нем частиц крупнее 0,315 мм 55 %, более крупных 0,45 — 35 %. Столь обширный интервал по дисперсности и зерновому распределению изучаемых образцов из суспензий и литейных систем важен не только в аспекте теории спекания, но и обусловлен практикой производства кварцевых огнеупоров. В частности, в структуре центробежно-формованного полуфабриката имеются зоны как с различным (в том числе предельно высоким) содержанием зернистого наполнителя, так и с высокодисперсным составом (на внутренней поверхности) [1, 22]. Методом шликерного литья в ОАО «Динур» в 2006 г. было произведено 760 тыс. мелкоштучных изделий для черной и цветной металлургии, химической, машиностроительной, стекольной и других областей промышленности [12]. Для формования применяют рядовые ВКВС (см. табл. 1, суспензия 1) и со значительным содержанием зернистого наполнителя (см. табл. 2, система 1). Последние эффективны при изготовлении крупногабаритных шиберов для выпуска стекломассы и блоков для футеровки дверей коксовых печей [1, с. 311].

Образцы для исследования спекали в лабораторной электропечи с силовыми нагревателями при скорости подъема температуры 300 °С/ч. Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ образцов после обжига определяли по трехточечной схеме с расстоянием между призмами 50 мм, а $\sigma_{сж}$ — на образцах-обломках в виде кубиков с ребром 10 мм.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО И НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО СПЕКАНИЯ

Под кинетикой спекания керамических материалов обычно понимают зависимость усадки l от времени в изотермических условиях [1–4]. Для оценки кинетики наибольшее распространение получила формула

$$\Delta l/l = kr^n,$$

где k — константа, или кинетический коэффициент скорости спекания; n — показатель степени, $n = 0,3 \div 0,5$.

С учетом влияния неизотермического спекания (период нагрева до температуры изотермической выдержки) кинетику оценивают уравнением

$$\Delta l/l = m + n \sqrt{t},$$

где m — коэффициент, представляющий собой значение усадки Δl к моменту изотермической выдержки; n — коэффициент, характеризующий скорость изотермической усадки.

Кинетику и эффективность процесса обычно оценивают показателями пористости (преимущественно открытой $P_{отк}$) и усадки l .

В пределах спекания отливок пористостью до 30 % объемная усадка обычно соответствует трем линейным [2, 3]. При спекании полуфабриката с существенно отличающимися значениями плотности удобен показатель относительной пористости, характеризующий долю «спеченных» пор в материале [1, 4]:

$$P = 1 - P_{отк} / P_n,$$

где P — доля спеченных пор; $P_{отк}$ — открытая пористость обожженных образцов; P_n — пористость образцов полуфабриката.

На кинетику процесса спекания оказывает влияние множество факторов, определяемых как видом исходного сырья (чистота, вид примесей, технология получения), характеристикой полуфабриката ((дисперсность, пористость, способ формования), так и режимом или условиями обжига (скорость подъема температуры, температура и продолжительность изотермического спекания, среда обжига и др.).

Важной характеристикой для кварцевой керамики и огнеупоров является их способность упрочняться в процессе спекания в зависимости от величины огневой усадки или, что

эквивалентно, от уменьшения пористости. Эту характеристику предложено [1] оценивать показателем удельного прироста прочности $\delta_{уд}$ из соотношения

$$\delta_{уд} = (\delta_{кон} - \delta_{исх}) / \Delta P_n,$$

где $\delta_{кон}$, $\delta_{исх}$ — соответственно конечная и исходная прочность керамики в рассматриваемом интервале пористости P_n .

При изучении спекания кварцевой керамики было установлено, что на кинетику процесса, кроме температуры и продолжительности изотермической выдержки, существенное влияние оказывает скорость нагрева образцов. При этом значительное уплотнение материала проявляется на стадии нагрева до температуры изотермического спекания. Следовательно, в режиме обжига необходимо учитывать долю спекания как на стадии подъема температуры (неизотермическое спекание), так и в процессе выдержки при конечной температуре (изотермическое спекание). На рис. 4 [6] показана кинетика неизотермического спекания (область I) в процессе подъема температуры со скоростью 300 °С/ч от 1100 до 1300 °С. Относительная доля спекания на неизотермическом участке для материала, соответствующего кривой 1, составляет 0,33, кривой 2 — 0,59. На рис. 4 показана также в качестве примера кинетика изотермического спекания (область II) образцов двух партий кварцевой керамики при 1300 °С.

Таким образом, вклад доли неизотермического спекания в общий процесс спекания весьма значительный. При постоянной скорости подъема температуры он тем больше, чем выше температура изотермического спекания. Образцам с более тонким зерновым составом при одном и том же режиме спекания соответствует большее значение относительной доли неизотермического спекания. При одинаковом зерновом составе образцы с большей исходной пористостью имеют меньшую ее долю по сравнению с более плотными.

Из приведенных на рис. 4 данных очевидно, что при прочих равных условиях доля неизотермического спекания тем больше, чем выше температура изотермического спекания и наоборот.

В работе [20] применительно к процессу спекания кварцевой керамики в электрической печи с силовыми нагревателями впервые были проведены исследования по изучению влияния скорости нагрева материала на кинетику его спекания. Было установлено, что при скорости подъема температуры 100–150 °С/ч в интервале 1100–1300 °С с последующей 1-ч выдержкой при 1300 °С на поверхности образцов образовался кристобалит. При скорости нагрева 300–600 °С/ч кристобалитовой поверхностной корки не отмечали. Кроме того, было установлено, что при постоянной 30-мин конечной выдержке при

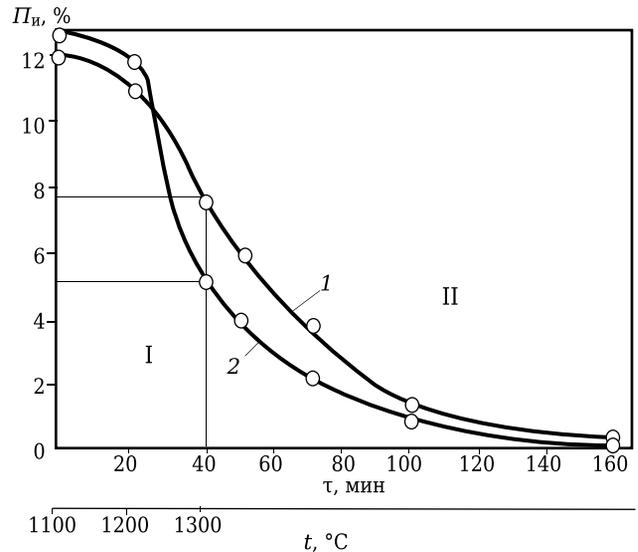


Рис. 4. Кинетика неизотермического (I) и изотермического (II) спекания кварцевой керамики на основе шликерных отливок: 1 — среднедисперсных ($P_{отл} = 12\%$); 2 — тонкодисперсных ($P_{отл} = 13\%$)

1300 °С для образцов, продолжительность нагрева которых в интервале 1000–1300 °С составляла 20 мин, конечная пористость была меньше, чем для образцов, у которых это время было 160 мин. Разница при этом составляла 2–3 %.

Было высказано предположение [20], что причина описанного явления заключается в следующем. При медленном нагреве зерна кварцевого стекла, имеющие, видимо, весьма дефектную и развитую поверхность, исчерпывают свои поверхностные несовершенства при низких температурах, поэтому их влияние на ускорение спекания при последующем изотермическом спекании невелико. При быстром нагреве значительная часть дефектов сохраняется до высоких температур, и их влияние на усадку весьма существенно. Кроме того, строение кварцевого стекла, по свидетельству многих исследователей, обнаруживает состояние значительной упорядоченности и по своей структуре близко к β-кристобалиту, поэтому можно предположить, что в данном случае может быть аналогия диффузионному спеканию кристаллических керамических порошков. В связи с рассмотренными особенностями поведения плавленного кварца и высокой термостойкостью изделий на его основе в режимах обжига как технической керамики, так и кварцевых огнеупоров предусмотрена достаточно высокая скорость нагрева [1, 5].

На рис. 5 представлены сопоставительные данные по кинетике линейной усадки образцов на основе исходных суспензий плавленного кварца с различной дисперсностью (кривые 1, 3, 5) и их же с зернистым наполнителем (кривые 2, 4, 6). Приведены данные усадки Y_L при изотермической выдержке при 1250 °С и на стадии

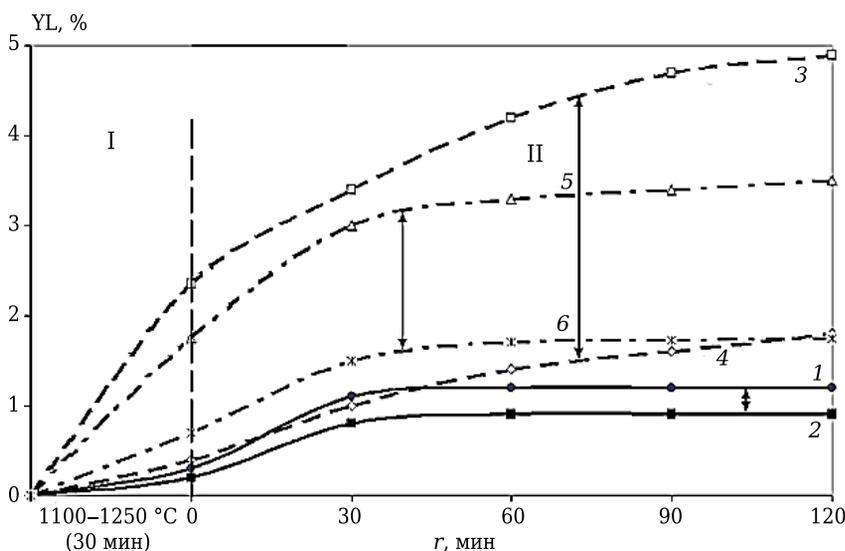


Рис. 5. Влияние продолжительности неизо термического (стадия I) и изо термического (стадия II) спекания t при $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ на показатели линейной усадки Y_L образцов на основе исходных суспензий (кривые 1, 3, 5) и их же с зернистым наполнителем (кривые 2, 4, 6): 1, 3, 5 — табл. 1, суспензии 1–3; 2, 4, 6 — табл. 2, системы 1–3

неизо термического спекания (нагрев в области $1100\text{--}1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин).

Перед началом изо термической выдержки в процессе нагрева происходит заметное или значительное неизо термическое спекание образцов всех составов, что сопровождается усадкой от 0,2 (кривая 2) до 2,3 % (кривая 4). Для образцов на основе исходных суспензий различной дисперсности наиболее интенсивная усадка проявляется после 30-мин изо термической выдержки. На этой стадии спекания достигается значительная (кривая 4) или основная (кривые 1, 5) доля уплотнения материала. При увеличении продолжительности изо термической выдержки до 2 ч для образцов, соответствующих кривым 1 и 5, показатели линейной усадки увеличиваются только на 0,2 и 0,5 % соответственно. Усадка на конечной стадии спекания значительно возрастает (на 1,6 %) для образцов на основе суспензии, характеризующейся высокой дисперсностью и повышенной пористостью исходной отливки (кривая 4).

Наблюдается весьма существенное различие показателей Y_L образцов с зернистым наполнителем и на основе исходных суспензий для их получения (соответствующие пары образцов на рис. 5 соединены стрелками). При этом общим является тот факт, что для образцов с зернистым наполнителем (кривые 2, 3, 6) как при неизо термическом спекании, так и при всех выдержках отмечается заметное (кривая 2) или значительное (кривые 3, 6) уменьшение показателей Y_L . Это обусловлено повышенной объемной концентрацией в исходном полуфабрикате безусадочного зернистого наполнителя, что способствует существенному понижению его

пористости по сравнению с показателем без введения наполнителя. Как следует из табличных данных, пористость исходных отливок на основе суспензий (кривые 4 и 5) 21,6 и 17,3 % соответственно. Исходная пористость образцов с зернистым наполнителем на основе тех же суспензий понижается до 15,2 и 10,9 %. Вследствие этого значения Y_L при максимальной продолжительности изо термического спекания (кривые 3 и 6) на 3,1 и 1,8 % ниже усадки образцов на основе исходных суспензий (кривые 4 и 5).

По аналогии с кинетикой усадки образцов на основе исходных суспензий основная доля спекания

или усадки образцов с зернистым наполнителем относится к стадии подъема температуры и 30-мин изо термического спекания при конечной температуре обжига. Относительная доля усадки на этой стадии (кривых 3 и 6) 86–88 %. Минимальные значения, как и минимальная разница, в показателях усадки Y_L отмечается для образцов, соответствующих кривым 1 и 2. Обусловлено это прежде всего значительно меньшей пористостью исходных отливок (11,05 и 10,21 %) по сравнению с ранее рассмотренными (кривые 3–6). Характерно, что после 30-мин изо термического спекания дальнейший рост показателей Y_L весьма низок (0,3 % для кривой 1) или вовсе отсутствует (кривая 2).

Пористость образцов различных составов в процессе их спекания показана на рис. 6. Приведены данные о пористости в процессе изо термической выдержки при конечной температуре обжига $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (стадия II), а также на участке неизо термического спекания (стадия I), протекающего в процессе нагрева образцов в интервале $1100\text{--}1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ на протяжении 30 мин. Следует отметить, что в области охарактеризованных на рис. 6 режимов обжига максимальные значения относительной доли спеченных пор в образцах различных составов находятся в широких пределах — от 0,25 (кривая 1) до 0,74 (кривая 3).

Такая существенная разница объясняется как значительно различающейся дисперсностью исходных суспензий (кривые 1, 3, 5), так и содержанием зернистого наполнителя (кривые 2, 4, 6). Как следует из данных рис. 5, минимальные значения $P_{отк}$ образцов всех составов находятся в интервале 5,5–9,0 %. Подобно

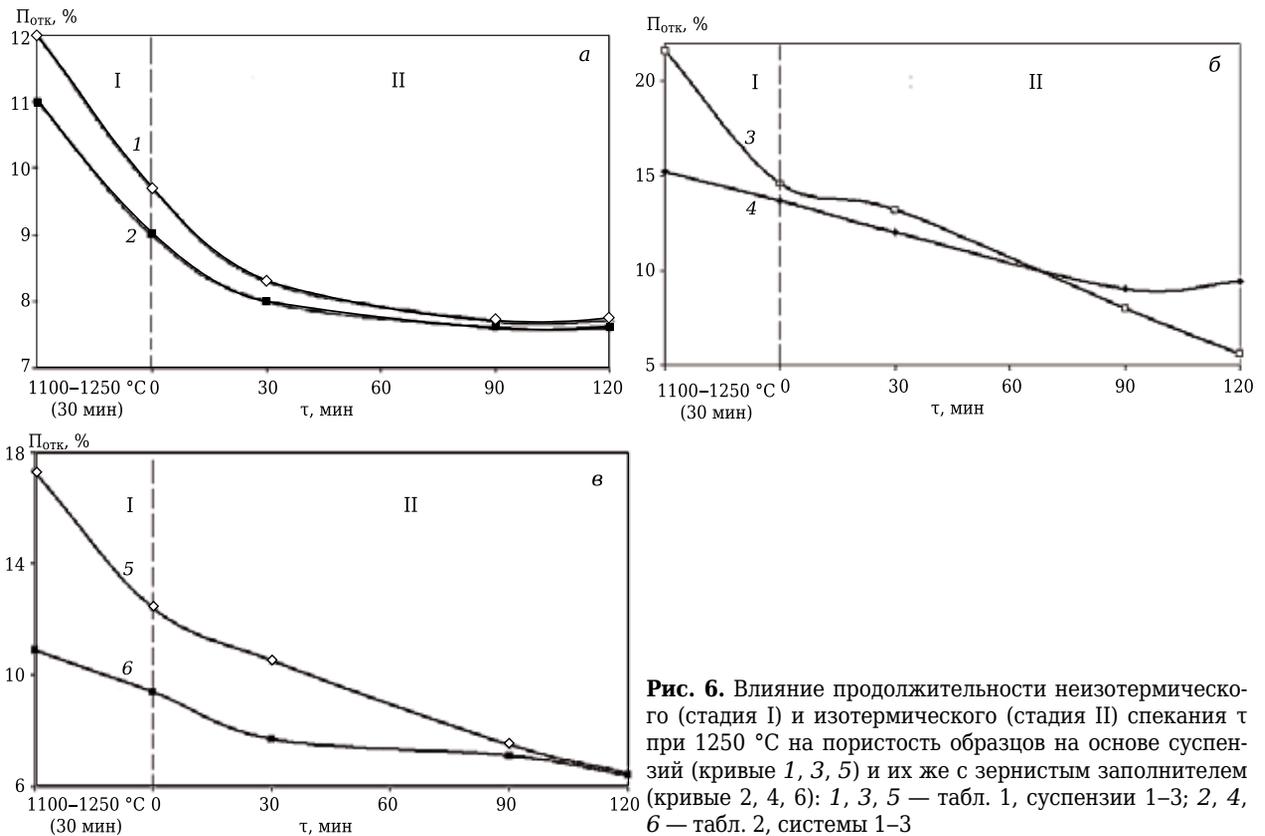


Рис. 6. Влияние продолжительности неизотермического (стадия I) и изотермического (стадия II) спекания τ при 1250 °C на пористость образцов на основе суспензий (кривые 1, 3, 5) и их же с зернистым наполнителем (кривые 2, 4, 6): 1, 3, 5 — табл. 1, суспензии 1-3; 2, 4, 6 — табл. 2, системы 1-3

традиционным керамическим материалам [2, с. 117] при аналогичных уровнях $P_{отк}$ закрытая пористость в кварцевой керамике практически отсутствует. Как известно, закрытая пористость в керамических материалах возникает в температурном интервале спекшегося состояния, когда общая пористость представлена в основном закрытыми порами [2]. Поэтому приводимые на рис. 6 значения пористости образцов вполне объективно характеризуют не только их открытую, но и общую пористость.

Из рис. 6 следует, что по аналогии с данными об усадке (см. рис. 5) на стадии нагрева образцов до заданной температуры, т. е. на участке неизотермического спекания (стадия I), отмечается значительное понижение пористости. В наибольшей степени это характерно для образцов на основе высокодисперсного слива (кривая 3). Перед началом изотермического спекания доля спеченных пор в образцах этого состава 0,33 (уменьшение пористости при нагреве с 21,6 до 14,5 %). Резкое уменьшение степени спекания на данной стадии отмечается для образцов с зернистым наполнителем. В частности, для образцов с зернистым наполнителем (кривая 4) доля спеченных пор по сравнению с этим показателем для образцов исходной суспензии падает в 3,3 раза (уменьшение пористости с 15,2 до 13,7 %).

Из сопоставления показателей пористости образцов из исходной базовой суспензии (кри-

вая 1) и их же с зернистым наполнителем (кривая 2) следует, что исходная разница в показателях пористости 0,8 % после 30-мин спекания при 1250 °C уменьшается до 0,1 %, а на конечной стадии (120 мин) достигается минимальное значение 7,6 % (кривые 1 и 2).

Кардинальное отличие от рассмотренных данных характерно для пары образцов, соответствующих кривым 3 и 4 рис. 6. Состоит оно не только в существенно большей разнице исходной пористости образцов (6,4 %), но и в значительной разнице пористости (3,8 %) после максимальной продолжительности изотермического спекания. Если для образцов на основе исходной высокодисперсной суспензии (кривая 3) относительная доля спеченных пор составляет 0,74, то для образцов, содержащих зернистый наполнитель, аналогичный показатель почти в 2 раза ниже.

Для образцов, соответствующих кривым 5 и 6 на рис. 6, также характерна значительная разница (6,4 %) в показателях пористости исходных образцов. Однако эта разница после 2-ч изотермического спекания нивелируется и понижается до 6,5 %.

Следует отметить, что понижение пористости образцов на стадии выдержки более 1 ч незначительно, что обусловлено эффектом начальной кристобалитизации образцов. При этом наблюдается заметное падение прочности при изгибе.

Таким образом, в результате исследования процесса спекания отливок, полученных как из суспензий плавленного кварца различной дисперсности, так и из литейных систем с зернистым наполнителем на их основе, установлен эффект существенного спекания образцов на стадии нагрева (неизотермическое спекание).

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. В 2 т. Т. 1. Теоретические основы и технологические процессы / *Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев*; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М.: Теплоэнергетик, 2008. — 672 с.
2. **Андреанов, Н. Т.** Химическая технология керамики / *Н. Т. Андреанов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков* [и др.]; под ред. И. Я. Гузмана; 2-е изд. — М.: РИФ «Стройматериалы», 2012. — 496 с.
3. **Бакунов, В. С.** Оксидная керамика: спекание и ползучесть / *В. С. Бакунов, А. В. Беляков, Е. С. Лукин* [и др.]. — М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. — 584 с.
4. **Гегузин, Я. Е.** Физика спекания / *Я. Е. Гегузин*. — М.: Наука, 1967. — 360 с.
5. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. В 2 т. Т. 2. Материалы, их свойства и области применения / *Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев*; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М.: Теплоэнергетик, 2008. — 464 с.
6. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика / *Ю. Е. Пивинский, А. Г. Ромашин*. — М.: Металлургия, 1974. — 264 с.
7. **Пивинский, Ю. Е.** Влияние исходной пористости полуфабриката и гидратации твердой фазы на спекание керамических материалов / *Ю. Е. Пивинский* // Огнеупоры. — 1985. — № 3. — С. 14–21.
8. **Суздальцев, Е. И.** Свойства кварцевой керамики / *Е. И. Суздальцев* // Неорганические материалы. — 1984. — Т. 20, № 2. — С. 330–335.
9. **Пивинский, Ю. Е.** Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров: избр. тр. В 3 т. Т. 1. / *Ю. Е. Пивинский*. — СПб.: Стройиздат СПб., 2003. — 544 с.
10. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы: избр. тр. В 3 т. Т. 2 / *Ю. Е. Пивинский*. — СПб.: Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.
11. **Нагинский, М. З.** Технология изделий из плавленного кварца / *М. З. Нагинский, Л. А. Речнева* // Огнеупоры для промышленных печей и топок: справочник. Кн. 1. — М.: Интернет Инжиниринг, 2000. — С. 252–258.
12. **Гришпун, Е. М.** Двадцатилетняя эпоха сотрудничества / *Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский* // Новые огнеупоры. — 2007. — № 1. — С. 15–25.
13. **Ботвинкин, О. К.** Кварцевое стекло / *О. К. Ботвинкин, А. И. Запорожский*. — М.: Стройиздат, 1965. — 260 с.
14. **Артамонова, М. В.** Химическая технология стекла и ситаллов / *М. В. Артамонова, М. С. Асланова,*

Установлено, что в зависимости от исходной дисперсности и зернового распределения частиц твердой фазы в исходных суспензиях для большинства материалов их оптимальные характеристики достигаются после изотермической выдержки 0,5–1,0 ч при 1250 °С.

(Продолжение следует)

- И. М. Бужинский* [и др.]; под ред. Н. М. Павлушкина. — М.: Стройиздат, 1983. — 432 с.
15. **Суздальцев, Е. И.** Анализ методов определения фракционного состава суспензий / *Е. И. Суздальцев, А. А. Анашкина* // Новые огнеупоры. — 2009. — № 4. — С. 124–131.
16. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении: избр. тр. В 3 т. Т. 3 / *Ю. Е. Пивинский*. — СПб.: Политехника, 2012. — 682 с.
17. **Пивинский, Ю. Е.** ВКВС. Коллоидный компонент и вяжущие свойства / *Ю. Е. Пивинский, Ф. С. Каплан, С. Г. Семикова* [и др.] // Огнеупоры. — 1989. — № 2. — С. 13–18.
18. **Пивинский, Ю. Е.** Разжижающие, пластифицирующие и упрочняющие добавки как эффективные модификаторы в технологии ВКВС и керамобетонов / *Ю. Е. Пивинский* // Новые огнеупоры. — 2011. — № 12. — С. 11–16; там же. — 2012. — № 2. — С. 16–23.
- Pivinskii, Yu. E.** Thinning. Plastifying and strengthening additives as effective modifiers in HCBS and ceramic concrete technology / *Yu. E. Pivinskii* // Refractories and Industrial ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 2. — P. 21–23; 2012. — Vol. 53, № 1. — P. 12–18.
19. **Будников, П. П.** О влиянии спекания и кристаллизации керамики из плавленного кварца на ее прочность / *П. П. Будников, Ю. Е. Пивинский, Ф. Т. Горобец* // ДАН СССР. — 1968. — Т. 180, № 6. — С. 1411–1414.
20. **Будников, П. П.** Исследование спекания керамики из плавленного кварца / *П. П. Будников, Ю. Е. Пивинский* // ЖПХ. — 1968. — № 5. — С. 957–964.
21. **Пивинский, Ю. Е.** Высокоплотная кварцевая керамика / *Ю. Е. Пивинский, Ф. Т. Горобец* // Огнеупоры. — 1968. — № 6. — С. 45–51.
- Pivinskii, Yu. E.** High - density fused - seleda ceramics / *Yu. E. Pivinskii, F. T. Gorobets* // Refractories and Industrial Ceramics. — 1968. — Vol. 9, № 7/8. — P. 509–516.
22. **Пивинский Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 3. Изучение и совершенствование процесса центробежного формования / *Ю. Е. Пивинский* // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 79, 90. ■

Получено 13.11.14

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

Д. т. н. Г. Д. Семченко¹ (✉), В. В. Макаренко¹, д. т. н. С. М. Логвинков²,
к. т. н. И. Ю. Шутеева³, А. С. Катюха¹

¹ НТУ «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина

² Харьковский национальный экономический университет, г. Харьков, Украина

³ Компания «АКВАТИКА», г. Харьков, Украина

УДК 666.762

ОСОБЕННОСТИ СОЗДАНИЯ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОПРОЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

В основу технологии положено применение золь-гель метода для предохранения от кристаллизации поликристаллического корундового волокна при нагревании до высоких температур и для низкотемпературного синтеза заданных фаз в корундовой матрице с целью улучшения эксплуатационных характеристик композиционных материалов на основе корунда. В результате обжига шихты на основе модифицированного тетраэтоксисиланом порошка электрокорунда и модифицированного этилсиликатом-32 поликристаллического корундового волокна при 1360 °С созданы материалы с очень высокими прочностными характеристиками. Материалы обладают электроизоляционными свойствами и являются стойкими в потоках ионизированного газа на уровне лучших известных аналогов в результате создания самоармированной муллитом и β -SiC корундовой матрицы, армированной поликристаллическим волокном и интенсивно спеченной из-за наличия оксинитрида кремния.

Ключевые слова: структура, КМ, муллит, модифицированное волокно, тетраэтоксисилан (ТЭОС), оксинитрид кремния, β -SiC.

Прогресс в области жаростойких материалов во многом связан с развитием высоких технологий в керамическом материаловедении. В настоящее время особое внимание уделяется вопросам разработки и внедрения энергосберегающих технологий. Значительное количество публикаций в отечественной и зарубежной литературе посвящено этим проблемам, а также методам синтеза жаростойких материалов с заданными свойствами.

Для ускорения научно-технического прогресса в разных отраслях промышленности, повышения эффективности различных производств необходимо создание и внедрение новых передовых процессов и установок, эксплуатация которых связана с высокими температурами и другими экстремальными условиями. Интенсивность научных исследований и разработок в керамическом материаловедении обусловлена решением насущных проблем, таких как необходимость создания новых материалов для передовых отраслей промышленности и новой техники, экономия энергии, снижение потребления дефицитных материалов и охрана окружающей среды. XXI век — век керамики, так как свойства передовой керамики лежат

за границей применения металлов и сплавов на их основе и она должна решить очень многие проблемы прогресса. Совершенствование существующих жаростойких материалов и разработка новых, обладающих комплексом свойств, удовлетворяющих требованиям экстремальных условий эксплуатации, — задача, требующая поиска новых путей синтеза материалов. Налицо все возрастающий интерес к применению золь-гель метода в керамическом материаловедении для низкотемпературного синтеза заданных фаз с целью улучшения эксплуатационных характеристик материалов, а также для снижения температуры спекания материалов на основе тугоплавких оксидов, в том числе и на основе корунда. Создание новых композиционных материалов (КМ) и реализация возможности их широкого применения являются характерной тенденцией современного развития науки и техники.

Развитию высокотехнологичных керамических материалов способствует появление новых технологий, которые благодаря проведению исследований на молекулярном уровне дают возможность создавать новые материалы со специфическими свойствами и для специальных целей применения вместо того, чтобы только усовершенствовать существующие.

Особые возможности конструирования структуры керамических матриц появляются в результате создания межзеренных границ из синтезирующихся фаз заданного состава и мор-



Г. Д. Семченко
E-mail: sgd.ceram@mail.ru

фологии при использовании алкоксида кремния и золь-гель композиций на его основе.

Из анализа литературных данных следует, что еще недостаточно изучены вопросы модифицирования тугоплавких заполнителей, особенно различных видов волокон, путем введения в измельчаемую систему органических добавок, в том числе кремнийорганики. Применение алкоксида кремния с этой целью становится все более популярным в технологии КМ на основе тугоплавких заполнителей, в том числе и на основе корунда.

Поиски методов интенсификации спекания различных заполнителей для изготовления конструкционной и композиционной керамики, модификация их в процессе измельчения с различными ПАВ, в том числе с кремнийорганическими веществами, привели к выбору довольно универсального модифицирующего вещества, применение которого дает желаемый результат при получении материалов с заданными свойствами [1].

В качестве добавки, приводящей к значительным структурным нарушениям систематического или несистематического [2, 3] характера в кристаллической решетке тугоплавких заполнителей при их измельчении использовали алкоксид кремния в виде тетраэтоксисилана (ТЭОС) или этилсиликата (ЭТС), которые применяли при создании КМ на основе корунда и волокна с использованием комбинированного золь-гель связующего [4]. При модифицировании поликристаллического и каолинового волокна также использована добавка алкоксида кремния.

Задачей является разработка, а также выяснение особенностей технологии изготовления КМ специальной структуры на основе корунда и Al_2O_3 -содержащего волокна и изделий сложной конфигурации из него с высокой плотностью и стойкостью в потоках ионизированных газов.

Система $Al_2O_3-SiO_2$ [5–8] — основополагающая при создании КМ на основе корунда с использованием каолинового и поликристаллического корундового волокна, модифицированного добавкой алкоксида кремния, так как именно муллитизация корундовой матрицы приводит к повышению ее прочностных свойств и термостойкости [9]. Синтез муллита при малых количествах аморфного кремнезема в корундовой матрице начинается при температурах значительно ниже $1000\text{ }^\circ\text{C}$, расплав появляется при $1100\text{ }^\circ\text{C}$, что интенсифицирует спекание материала на основе корунда и волокна. Пленка аморфного кремнезема, покрывающая поверхность волокна, аморфизует ее, замедляя процесс его кристаллизации, что улучшает физико-механические свойства композиционного материала

В данном случае разработку материалов, армированных керамическими волокнами, на-

чали с выбора технологического процесса, который позволит получить изделия с заданными свойствами и структурой. Ключевыми моментами, которые учитывали при разработке требуемых материалов, были следующие:

- композиционный материал должен обладать однородной мелкозернистой структурой, обеспечивающей высокие прочностные характеристики;
- волокнистый армирующий компонент КМ должен быть предохранен от рекристаллизации;
- проведение механической обработки поверхности сырца (заготовки изделия) из разрабатываемых материалов, поскольку при механической обработке обожженной керамики возможно образование трещин и необходим дорогостоящий твердосплавный инструмент;
- облегчение формования изделий сложной конфигурации из шихты с компонентами высокой дисперсности и волокнистого компонента и механической обработки изделий путем использования модифицированного термопластичного связующего.

Для получения материалов высокой дисперсности исходные компоненты диспергировали и одновременно смешивали в шаровой мельнице. Скорость измельчения волокон значительно выше, чем огнеупорных материалов, поэтому волокна загружали в мельницу после того, как основные компоненты практически измельчились до нужного размера. Модифицирующую добавку вводили в мельницу совместно с волокном в количестве 1–3 % от массы загруженного материала. Большой рост плотности заготовок отмечен при использовании волокон, модифицированных в воде. При этом плотность материала на термопластичном связующем возрастает значительно с повышением температуры обжига при введении в массу большего количества модификатора (рис. 1).

При этом установлено, что нанесенная на поверхность волокна пленка аморфного кремнезе-

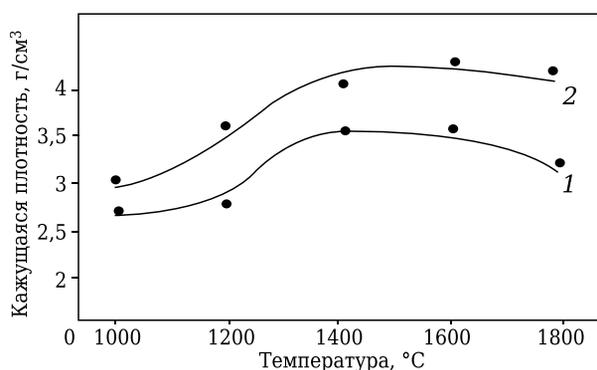


Рис. 1. Зависимость кажущейся плотности КМ на термопластичном связующем от температуры спекания и количества модификатора (1 — 1 %, 2 — 3 % алкоксида кремния) поликристаллического Al_2O_3 волокна

ма модификатора аморфизирует поверхность волокна (рис. 2) и задерживает его кристаллизацию. Взаимодействие этилсиликатной связки с корундовым наполнителем исследовали в шлифах и микропорошках на микроскопе МБИ 15У4.2 с высокотемпературной приставкой.

Исследовали также температуру появления расплава при обжиге образцов. Порошки необожженных исходных материалов в иммерсионных препаратах на плоско-полировочных пластинках помещали в нагревательный муфель, подъем температуры в котором осуществляли со скоростью более 10 °С/мин. Появление расплава (рис. 3) было зафиксировано при 1000–1100 °С в смесях тонкомолотого электрокорунда с этилсиликатной связкой.

Появление расплава при более низких, чем обычно, температурах при взаимодействии оксида алюминия с аморфным высокодисперсным оксидом кремния из этилсиликатной связки положительно влияет на интенсификацию спекания и получение материала с более низкой пористостью, особенно при высоких температурах обжига. Повышение плотности материала при спекании способствует увеличению показателей его физико-механических свойств.

Во время обжига при температуре выше 1350 °С синтезируются нитевидные кристаллы муллита в корундовых зернах и в связующей части корундовой матрицы (рис. 4).

Использование алкоксида кремния при измельчении порошков тугоплавких соединений влияет на характер диспергирования порошков и их структуру. При измельчении изменяется структура органического вещества, скорость и теплота его растворения, температура и теплота плавления и другие его свойства. Механохимическое диспергирование высокомолекулярных соединений, как известно, приводит к разрушению слабых молекулярных взаимодействий, к разрыву валентных связей основных полимерных цепей. В результате появляются свободные радикалы реакционного характера, которые, реагируя с поверхностью компонентов модифицированной смеси, могут

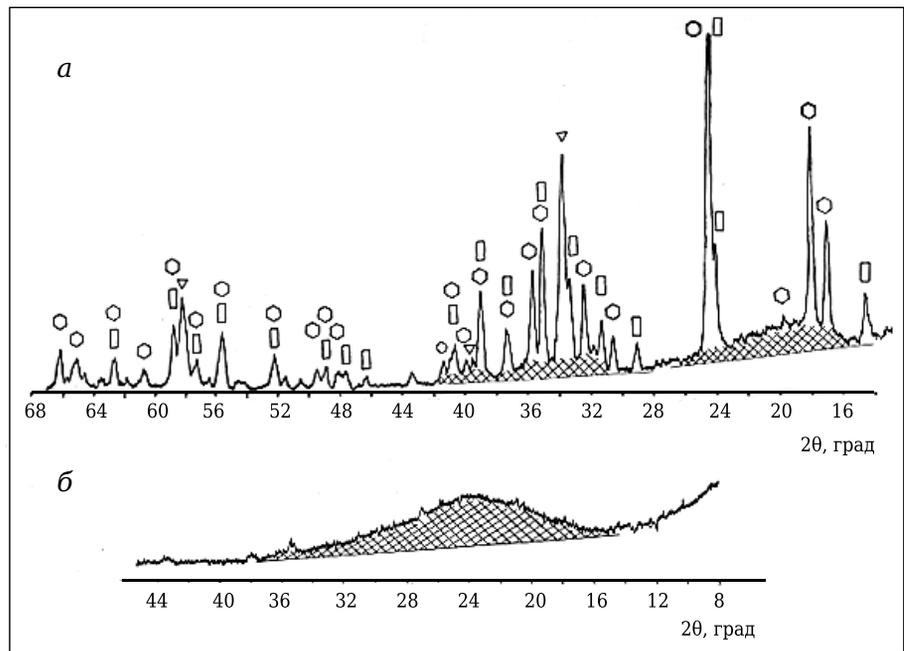


Рис. 2. Дифрактограммы (Cu K α -излучение) материала, обожженного при 1580 °С (а, 40 кВ, 25 мА), и модифицированного (б, 35 кВ, 22 мА) поликристаллического волокна: о — корунд; □ — муллит; ▽ — карбид кремния; ⬡ — оксинитрид кремния Si₂ON₂

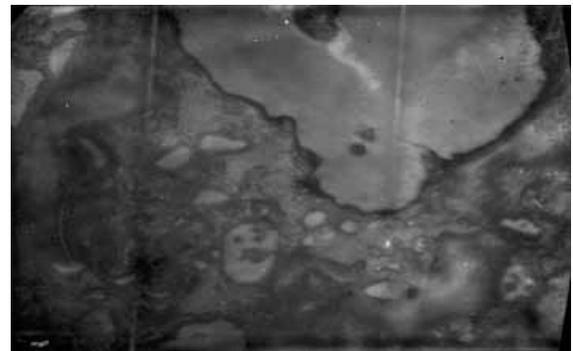


Рис. 3. Появление расплава на поверхности корундового наполнителя. Свет проходящий. ×1600

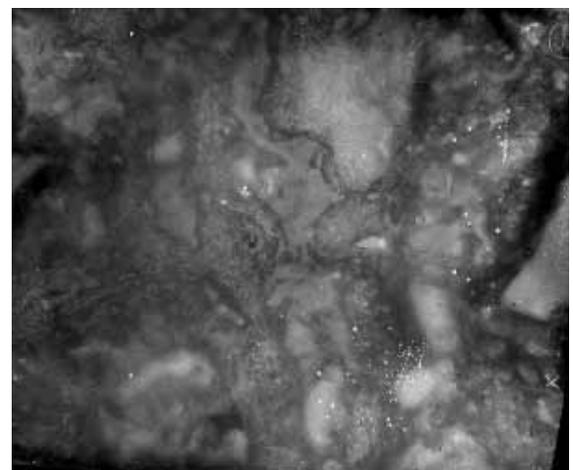


Рис. 4. Муллитизация корундовой матрицы. ×280

изменять их свойства и характер взаимодействия. При превращении алкоксида кремния возникает радикал ($-\text{CH}_3$), который является прекурсором компонентов для синтеза карбида и оксинитридов кремния, а также нитрида кремния.

Известно, что обязательным условием синтеза SiC из кремнийорганических веществ является присутствие водорода в среде синтеза. При исследовании процесса модифицирования электрокорунда установлено образование водорода и метана и изменение их количества при модифицировании в результате попеременной термодеструкции продуктов поликонденсации продуктов гидролиза алкоксида кремния и механохимического синтеза соединений. Наблюдающееся в микрообъемах измельчаемого порошка повышение температуры и давления механохимически активирует превращение продуктов гидролиза и пиролиза, что приводит к созданию в мелющем агрегате давления вследствие образования метана и водорода, которые восстанавливают кремнезем остатка кремнеземистого кластера до монооксида кремния. В результате в области «магма-плазма» в реакторах (пустотах гелевого кластера β -кристаллитовой структуры) на воздухе происходит синтез тугоплавких соединений β -SiC и Si_2ON_2 , а в азоте — α - Si_3N_4 . При синтезе давление газов в мельнице понижается, при механо- и термодеструкции продуктов органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n$ — повышается (рис. 5). Наличие H_2 и CH_4 и изменение их давления в процессе измельчения подтверждены хроматографическим анализом и водяным манометром соответственно. β -SiC синтезируется в области 760 °С.

Измельчением корунда с добавкой алкоксида кремния обеспечивается устойчивый механохимический синтез структурно-совершенной метастабильной фазы муллита, что подтверждается рентгенофазовым анализом.

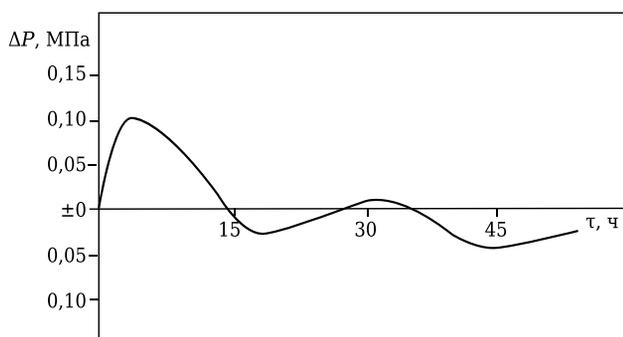


Рис. 5. Изменение давления ΔP в мельнице при модифицировании алкоксидом кремния заполнителя (электрокорунда) при измельчении в шаровой мельнице

Глубинные механохимические процессы при измельчении корунда с добавкой алкоксида кремния вызывают нарушение кристаллической решетки α - Al_2O_3 , как указывалось выше, аморфизацию поверхностного слоя тугоплавкого заполнителя, с которым контактирует аморфный кремнезем модифицирующей добавки. При этом происходит самоорганизация ближнего порядка в участках разупорядоченной структуры α - Al_2O_3 с находящимися в ближайшем контакте с ним аморфным кремнеземом в момент сосредоточенного удара в сторону образования сиботаксических групп AlO_4 , AlO_6 и SiO_4 в соотношении, необходимом для синтеза муллита. Механохимически синтезированный (550 °С) муллит сохраняется при нормальной температуре неопределенно долго, при повышенных температурах его термостабильность резко падает. При воздействии высоких температур при обжиге модифицированного корунда происходит залечивание дефектов структуры α - Al_2O_3 . В обожженном при 1000 °С модифицированном корунде наблюдаются лишь следы механохимически синтезированного муллита, механохимически синтезированный β -SiC термостабилен и даже происходит рост его наночастиц при обжиге. Размер кристаллов муллита не превышает 0,1 мкм. Появившаяся после 1 ч измельчения полоса при 750 cm^{-1} , ответственная за муллит, с увеличением продолжительности измельчения растет. В результате обжига при 1360 °С созданы материалы с очень высокими прочностными характеристиками, обладающие электроизоляционными свойствами (рис. 6).

Таким образом, использование модифицированных алкоксидом кремния порошков корундового заполнителя и поликристаллического волокна оказалось полезным для создания КМ с заданной структурой и свойствами и изделий сложной конфигурации из них, коррозионно-

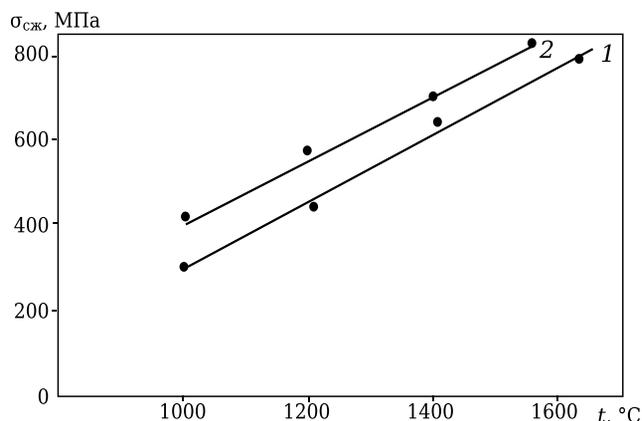


Рис. 6. Зависимость предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ КМ от температуры обжига t и атмосферы спекания: 1 — восстановительная; 2 — азот

стойких в потоках ионизированных газов, так же как при создании высокопрочной и трещиностойкой конструкционной керамики на основе карбида и нитрида кремния, плотных корундовых покрытий для защиты графита от окисления.

Библиографический список

1. Семченко, Г. Д. Горячепрессованная карбидкремниевая керамика с добавками кремнийорганики / Г. Д. Семченко // Аннотации стенд. докл. участников семинара Европейской экономической комиссии ООН «Новые материалы и их применение в машиностроении». — Киев : ИПМ АН УССР, 1992. — С. 60, 61.
2. Семченко, Г. Д. Исследования механохимической активации синтеза SiC в процессе помола с добавками кремнийорганического соединения / Г. Д. Семченко, С. В. Тищенко, В. В. Калинин [и др.] // Теория и практика процессов измельчения и разделения. — Одесса : ОГМА, 1995. — С. 88–91.
3. Семченко, Г. Д. Измельчение и активация порошков V_4C для получения твердой и прочной керамики / Г. Д. Семченко, А. С. Бережной, В. В. Калинин [и др.] // Вибротехнология-95 по измельчению и активации. — Одесса : НПО «Вогум», 1995. — Ч. 1. — С. 36, 37.
4. Семченко, Г. Д. Технологические особенности и свойства нитридной керамики / Г. Д. Семченко, Е. Е. Старолат, В. А. Фоменко // Новые технологии — источник экономически чистого производства. — М. : МХТИ, 1990. — С. 24.
5. Логвинков, С. М. Термодинамические аспекты фазообразования в системе $Al_2O_3-SiO_2$ / С. М. Логвинков, В. В. Макаренко, Н. С. Чопенко [и др.] // Вестник НТУ «ХПИ». — 2003. — № 12. — С. 52–54.
6. Логвинков, С. М. Моделирование границы муллитовых твердых растворов в высокоглиноземистой области системы $Al_2O_3-SiO_2$ / С. М. Логвинков, Д. А. Бражник, Н. К. Вернигора [и др.] // Вестник НТУ «ХПИ». — 2005. — № 52. — С. 143–147.
7. Логвинков, С. М. Наноструктурирование и высокотемпературное упрочнение материалов системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ / С. М. Логвинков, Н. К. Вернигора, Г. Н. Шабанова [и др.] // Тез. докл. XX Всероссийского совещания по температуроустойчивым функциональным покрытиям (к 60-летию ИХС РАН), 27–28 ноября 2007, СПб., 2007. — С. 55, 56.
8. Логвинков, С. М. Принципы наноструктурирования и высокотемпературного упрочнения материалов в многокомпонентных оксидных системах / С. М. Логвинков, Г. Д. Семченко, Г. Н. Шабанова [и др.] // Физика и химия твердого тела. — 2010. — Т. 11, № 3. — С. 723–732.
9. Семченко, Г. Д. Конструкционная керамика и огнеупоры / Г. Д. Семченко. — Харьков : Штрих, 2000. — 304 с. ■

Получено 03.01.15

© Г. Д. Семченко, В. В. Макаренко, С. М. Логвинков, И. Ю. Шутеева, А. С. Катюха, 2015 г.

THERM PROCESS
www.thermprocess-online.com
www.tbwom.com

ДЮССЕЛЬДОРФ/ГЕРМАНИЯ
16–20 ИЮНЯ 2015

THERM PROCESS®

11-я МЕЖДУНАРОДНАЯ ВЫСТАВКА
И СИМПОЗИУМ ТЕРМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

ni
worldwide

eco Metals
EFFICIENT PROCESS SOLUTIONS

FOGI

Преимущество инновационных термических технологий

11-я международная выставка термических технологий и симпозиум охватывают все темы относящиеся к промышленным термообрабатывающим предприятиям. Новые идеи и инновации в областях промышленных печей и теплоснабжения.

Платформа обмена знаниями

Здесь встречаются лучшие представители нескольких индустрий для совместной презентации достижений в производстве высокотехнологичного оборудования и в обрабатывающей сфере – последние научные разработки и исследования.

Добро пожаловать в Дюссельдорф!

000 «Мессе Дюссельдорф, Москва»
119021 Россия, Москва
ул. Тимура Фрунзе, д. 3 стр. 1
Тел.: +7 (495) 955 919 9 факс: +7 (499) 246 92 77
E-mail: info@messe-duesseldorf.ru
www.messe-duesseldorf.ru

Messe Düsseldorf

УДК 666.266.6

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА СТЕКЛОКЕРАМИКИ β -СПОДУМЕНОВОГО СОСТАВА. Часть 3. Исследование возможности переработки обожженного материала β -сподуменового состава*

Предложен эффективный способ переработки технологических отходов после обжига стеклокерамики, обеспечивший введение в основное производство около третьей части исходного сырья при существенном увеличении производительности помольного оборудования.

Ключевые слова: помол сырья, постадийная загрузка помольного оборудования, плотность, вязкость, pH шликера, плотность и пористость отливок.

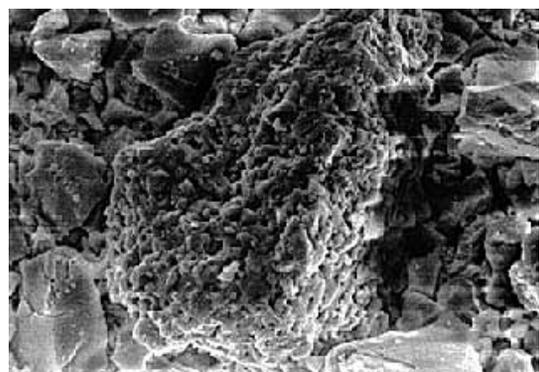
В предыдущей публикации отмечены возможные потенциальные потери исходного сырья на этапах приготовления шликера и формирования заготовок. Показано, что введение в технологический цикл повторной переработки отформованных заготовок в шликер решает проблему отрицательного влияния на количество агрегатов из субмикротонких частиц размалываемого материала (см. рисунок), а дополнительная корректировка pH шликера введением HCl несколько разрыхляет керамическую заготовку, что в комплексе позволяет ускорить процесс формирования заготовок и полностью исключить стекание стенки после завершения процесса (табл. 1). Предложенное техническое решение позволяет не только возвращать в переработку брак заготовок после формирования (до 3 % всех отформованных деталей), но и, что самое главное, полностью задействовать технологические сливы из литниковых камер, которые по объему исходного сырья в 10 раз превышают расход сырья, отнесенного к браку непосредственно заготовок.

При рассмотрении дальнейшей технологической цепочки производства стеклокерамических изделий видно, что до склада готовой продукции не дошло еще 36 % всех обожженных

заготовок. В расчете на исходное сырье для рассмотренных деталей это составляет 10480 кг.

Таким образом, в современных условиях возвращение в производство технологических отходов после обжига деталей представляется актуальной задачей не только по экономическим соображениям, но и по природоохранным, поскольку данные отходы пополняли свалку. В этой связи утилизация отходов является средством повышения эффективности производства и снижения нагрузки на экосистему.

В процессе разработки технологии получения стеклокерамических изделий в качестве помольного оборудования для производства шликеров использовали шаровые мельницы с футеровкой из оксида алюминия. При этом установлена оптимальная шаровая загрузка мельницы: шары : материал : вода = 3 : 1 : 0,17. Однако даже при такой загрузке мелющих тел помол крупки из аморфного литийалюмосиликатного стекла продолжался не менее 24 ч, а температура шли-



Агрегаты из мелких частиц в структуре отформованной заготовки из аморфного литийалюмосиликатного стекла. $\times 600$

* Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 12 за 2014 г., часть 2 в № 2 за 2015 г.



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

Таблица 1. Свойства шликера и отливок из литийалюмосиликатного стекла при стабилизации введением HCl

Количество HCl, мл/л	Параметры шликера			Длительность формования заготовки толщиной 14 мм, ч	Свойства отливок	
	плотность, г/см ³	вязкость, Па·с	pH		плотность, г/см ³	пористость, %
<i>Шликер из аморфного стекла после помола и механической стабилизации</i>						
Без добавки	1,99	0,155	9,03	22,0	Стекание заготовки	
0,2	1,99	0,163	8,27	21,0	2,13	13,1
0,4	1,99	0,170	8,00	20,0	2,11	13,6
0,6	1,99	0,173	7,80	18,0	2,09	14,2
1,0	1,99	0,175	7,60	15,5	2,07	14,8
<i>Шликер из закристаллизованного стекла после помола и механической стабилизации</i>						
Без добавки	2,10	0,210	9,30	26,0	Стекание заготовки	
0,2	2,10	0,215	8,50	24,0	2,21	14,5
0,4	2,10	0,220	8,10	20,0	2,19	15,6
0,6	2,10	0,226	7,73	17,5	2,17	16,3
1,0	2,10	0,228	7,40	13,0	2,16	17,5
<i>Шликер после повторной переработки отформованных заготовок из аморфного стекла</i>						
1*	2,01	0,178	7,4	14,3	2,09	14,6
<i>Шликер после повторной переработки отформованных заготовок из закристаллизованного стекла</i>						
1*	2,12	0,226	7,4	12,5	2,18	17,3

* Указано в процентах.

кера в конце помола не превышала 50 °С. Столь низкая температура, достигаемая в мельницах в процессе помола, объясняется тем, что футеровочные элементы (керамическая плитка из Al₂O₃) приклеивают непосредственно к поверхности металлического барабана, который непрерывно охлаждается при ее вращении, а активность охлаждения существенно зависит от температуры помещения. Более того, в первые 8–10 ч от начала помола отобрать пробу шликера на ана-

лиз не представляется возможным, поскольку между мелющими телами находится вязкая масса. Таким образом, низкая температура шликера при помолу и невозможность корректировки процесса вынуждают применять метод смешивания шликеров от различных помолов для получения параметров шликера, соответствующих его кондиционному состоянию. Данное явление характерно для помола как литийалюмосиликатного стекла, так и кварцевого стекла (табл. 2)

Таблица 2. Сравнительные данные о кинетике помола различных материалов при одностадийной загрузке мельниц

Продолжительность помола, ч	Температура шликера, °С	Плотность, г/см ³	Вязкость, Па·с	Влажность, %	pH	Количество частиц, %, размером, мкм:	
						≤5	>63
<i>Помол аморфного литийалюмосиликатного стекла</i>							
5	37					Анализ выполнить невозможно	
7	38				»	»	
9	40				»	»	
11	44	2,01	0,190	15,8	9,4	10,3	26,1
13	47	2,01	0,201	15,6	9,3	13,2	22,2
15	49	2,02	0,203	15,5	9,2	15,3	19,2
17	48	2,01	0,205	15,4	9,1	17,1	15,9
19	50	2,01	0,210	15,3	9,1	19,7	12,4
21	50	2,01	0,215	15,2	9,0	22,3	11,1
24	50	2,02	0,217	15,2	9,1	25,8	10,5
<i>Помол кварцевого стекла</i>							
8						Анализ выполнить невозможно	
10	45	1,86	0,119	14,6	5,5	9,2	19,2
12	49	1,86	0,121	15,0	5,5	10,7	15,9
14	50	1,87	0,130	15,0	5,4	13,8	14,7
16	52	1,87	0,145	15,0	5,4	16,3	11,2
18	52	1,86	0,160	14,8	5,3	18,5	9,7
20	52	1,88	0,165	14,1	5,3	20,8	6,0
22	52	1,88	0,170	14,1	5,3	23,3	5,1

Наличие большого количества технологических отходов после спекания и кристаллизации исходных заготовок требует решения задачи их эффективного использования. В этом плане дробление кускового материала с последующей магнитной сепарацией полученной крупки обеспечили получение материала с химическим составом, аналогичным исходному сырью. Однако использование традиционного метода получения литейных водных шликеров с одностадийной разовой загрузкой мельницы мелющими телами, сырьем и водой не дало положительных результатов. Во-первых, длительность помола увеличилась до 40 ч и более, во-вторых, остаток несмолотого материала достигал 7–10 %, в-третьих, существенно уменьшилась концентрация твердой фазы в готовом шликере. Основная причина данных явлений связана с более высокой прочностью закристаллизованного стекла ($\sigma_{изг} > 120$ МПа) по сравнению с аморфным ($\sigma_{изг} = 75 \div 80$ МПа).

В этой связи для повышения производительности помольного оборудования и получения удовлетворительных литейных свойств получаемых шликеров из предварительно закристаллизованного литийалюмосиликатного стекла

был предложен и реализован на практике новый способ помола [1].

Способ заключается в том, что в мельницу с принятым соотношением мелющих тел, материала и воды 3 : 1 : 0,17 первоначально загружают 50 % от количества исходного материала, создавая при этом на начальном этапе помола соотношение мелющих тел и материала 6 : 1 при наличии избытка воды. За 1–2 ч помола тонина шликера (остаток на сетке 0,063) достигает значений менее 1 %. После этого в мельницу вводят вторую порцию материала в количестве 25 % от его общей массы. При этом снижается отношение мелющих тел к материалу до 3,6 : 1, хотя остается довольно высоким, обеспечивая за 2–3 ч помола получение материала тониной 3–5 %. Затем вводится окончательная третья порция материала в количестве 25 % и через 2–3 ч помола получается готовый шликер с тониной 6–9 % для перелива в стабилизатор. Данный способ [1] апробирован на различных исходных материалах и во всех случаях показал стабильность как по продолжительности помола, так и по уровню параметров получаемых шликеров (табл. 3). Длительность помола исходных материалов (литийалюмосиликатное стекло в раз-

Таблица 3. Кинетика помола различных материалов с дискретной загрузкой мельниц

Продолжительность помола, ч	Загрузка материала, %, от общей массы	Параметры шликера					Количество частиц, %, размером, мкм	
		температура, °С	плотность, г/см ³	вязкость, Па·с	влажность, %	pH	≤5	>63
<i>Помол крупки аморфного литийалюмосиликатного стекла</i>								
1,0	50	28	1,61	0,03	36,5	10,2	–	0,57
Добавлено в первый раз:								
2,0	25	38	1,87	0,1	21,1	9,9	–	14,8
3,0	25	44	1,89	0,06	21,0	9,9	–	3,1
Добавлено во второй раз:								
4,0	25	50	1,96	0,15	17,4	9,8	–	14,7
6,0	25	62	1,99	0,18	16,1	9,6	–	12,1
8,0	25	68	2,00	0,22	15,3	9,5	25,5	9,5
<i>Помол крупки из закристаллизованного литийалюмосиликатного стекла</i>								
1,0	50	35	1,77	0,04	29,2	10,2	–	0,63
Добавлено в первый раз:								
2,0	25	45	2,00	0,12	18,5	9,6	–	7,2
3,0	25	50	2,02	0,10	18,1	9,9	–	2,17
Добавлено во второй раз:								
4,0	25	53	2,09	0,18	15,0	9,6	–	6,4
6,0	25	62	2,10	0,20	14,4	9,6	–	6,3
8,0	25	68	2,12	0,25	13,6	9,5	26,9	6,2
<i>Помол трубки из кварцевого стекла</i>								
1,0	50	38	1,77	0,02	21,4	7,4	–	2,18
Добавлено в первый раз:								
2,0	25	46	1,85	0,10	16,9	6,9	–	9,3
3,0	25	51	1,86	0,07	16,5	6,8	–	3,1
Добавлено во второй раз:								
4,0	25	54	1,89	0,12	14,2	6,6	–	14,1
6,0	25	58	1,90	0,14	14,0	6,4	–	9,4
8,0	25	60	1,91	0,15	13,8	6,3	27,0	6,1

личных модификациях, кварцевое стекло) сократилась в 3 раза по сравнению с необходимой при традиционном способе получения водных шликеров (одностадийная загрузка мельницы), а следовательно, в 3 раза увеличилась производительность помольного оборудования и достигла значений 4,5–5,0 л/ч, также в 3 раза сократился расход электроэнергии на 1 л получаемого шликера.

Как следует из данных табл. 2, при одностадийной разовой загрузке мельницы в первые 7–8 ч от начала помола отбор проб шликера для анализа практически невозможен и только спустя 9–10 ч от начала помола удается взять пробу на анализ. Это означает, что первая половина всего процесса идет бесконтрольно и вмешаться в него для какой-либо корректировки не представляется возможным.

Постадийная или дискретная загрузка материала на помол (см. табл. 3) не только дает возможность определения параметров шликера от начала помола, но и, что самое главное, обеспечивает управление процессом. В него можно вмешаться на любой стадии и откорректировать параметры введением дополнительного количества воды или материала. Процесс помола можно остановить в нужное время при достижении требуемых параметров шликера, не допуская передела материала как по плотности, так и по гранулометрическому составу. В технологии шликерного литья заготовок данные возможности принципиально важны, поскольку способствуют получению качественных заготовок.

Более того, варьируя количеством частиц размером до 5 мкм в шликерах, удается получить их удовлетворительные литейные свойства при более высокой плотности, что обеспечивает получение отливок с меньшей пористостью, и уменьшить усадку при обжиге с обеспечением заданных требований к изделиям по уровню физико-технических свойств. Так, с использованием этого метода при помоле кварцевого стекла можно получить шликеры плотностью

до 1,97 г/см³ и отливки плотностью до 1,99 г/см³. Обжиг таких заготовок при 1100 °С при усадке 0,2–0,3 % обеспечивает предел прочности при изгибе материала до 45 МПа [2]. Аналогичным образом можно регулировать выходные параметры шликеров и отливок из литийалюмосиликатного стекла и других материалов.

Анализ данных табл. 2 и 3 свидетельствует о принципиальных различиях в процессах измельчения материалов при различной загрузке мельниц. В условиях традиционного метода помола при одностадийной загрузке мельниц в течение последних 10–12 ч помола наблюдается постепенное увеличение вязкости суспензии. При этом происходит натирание наноразмерных частиц от футеровки и мелющих тел и их последующее агрегатирование (см. рисунок).

В условиях помола материалов при постадийной, или дискретной, загрузке мельниц отмечается быстрое измельчение материала в первые 1–2 ч помола при чрезвычайно низкой вязкости. Дальнейшая догрузка материала в мельницу существенным образом не замедляет процесс помола, поскольку мелкофракционным составом твердой фазы обеспечивается легкое перемещение (скольжение) мелющих тел. Существенное ускорение процесса помола при таком способе снижает содержание наноразмерных частиц в шликерах, что подтверждается отсутствием агрегатов при исследовании структуры отформованных из них заготовок.

Таким образом, результаты исследований показали возможность и целесообразность переработки технологических отходов из спеченной стеклокерамики литийалюмосиликатного состава. Предложенный метод постадийной, или дискретной, загрузки материала при получении литейных шликеров может быть использован для различных материалов. Он позволяет увеличить производительность помольного оборудования примерно в 3 раза с обеспечением объективного контроля процесса помола и его управления.

Библиографический список

1. Пат. 2366637 РФ, МПК С04В 35/19, С04В 33/28. Способ получения высокоплотных водных шликеров на основе литийалюмосиликатного стекла / Суздальцев Е. И., Русин М. Ю., Харитонов Д. В., Зайчук Т. В., Ипагова Н. И. — № 2008102891/03 ; заявл. 25.01.08 ; опубл. 10.09.09, Бюл. № 25.
2. Пат. 2513072 РФ, МПК С04В 35/14. Способ получения высокоплотного водного шликера на основе

кварцевого стекла / Суздальцев Е. И., Харитонов Д. В., Цветкова М. М., Савченко П. М., Русин М. Ю. — № 2012154132/03 ; заявл. 13.12.12 ; опубл. 20.04.2014, Бюл. № 11. ■

Получено 21.08.14
© Е. И. Суздальцев, 2015 г.



Д. т. н. В. Антонович (✉), д. х. н. Я. Керене, д. т. н. Р. Стонис,
Р. Борис, д. т. н. Е. Шкамат

Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса,
г. Вильнюс, Литва

УДК 666.974.2:666.762.1].017:620.178.16

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ОГНЕУПОРНОГО МАТЕРИАЛА ФУТЕРОВКИ КОТЛА, РАБОТАЮЩЕГО НА ТВЕРДОМ БИОТОПЛИВЕ*

Проведен анализ структуры и фазового состава алюмосиликатного огнеупорного материала разрушенной футеровки энергетического котла, работающего на биотопливе, современными методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновского микроанализа и рентгенографического фазового анализа. На основании результатов исследования изменений в микроструктуре и фазовом составе установлен наиболее вероятный механизм разрушения материала.

Ключевые слова: алюмосиликатный огнеупор, биотопливо, разрушение, структура, «щелочной взрыв».

ВВЕДЕНИЕ

Расширение применения возобновляемых источников энергии — приоритетное направление в развитии энергетической отрасли стран и регионов, не располагающих собственными ископаемыми топливными ресурсами. Так, согласно планам [1, 2] в Литве к 2020 г. доля возобновляемых источников энергии должна составить не менее 60 % от всей централизованно поставляемой тепловой энергии и не менее 80 % в домашних хозяйствах. При этом наиболее распространенными и перспективными по-прежнему являются различные виды твердого биотоплива: древесина (дрова, щепа, опилки, сучья и кора деревьев, отходы деревоперерабатывающей промышленности), солома, торф и др.

Наиболее частая проблема при использовании различных агрегатов, работающих на таком топливе, преждевременное разрушение огнеупорного материала футеровки топочной камеры. Многочисленные наблюдения показывают, что для биотопливных агрегатов, футеровка которых выполнена из традиционных шамотных материалов (кирпича или бетона), эксплуатационный период в 2–3 раза короче по сравнению с агрегатами, использующими газ или мазут. Высокие температуры, частые термические удары, коррозия, вызванная взаимодействием со шла-

ком, абразивное воздействие твердых частиц и другие факторы являются причинами быстрого разрушения огнеупорных материалов в целом. В случае использования твердого биотоплива образующиеся продукты горения дополнительно отрицательно влияют на долговечность используемых огнеупоров.

Наличие щелочных соединений калия и натрия в продуктах горения биотоплива может вызывать процессы химической коррозии, формирование новообразований, растворение и снижение когезионной прочности материала футеровки. Хорошо известна щелочная коррозия огнеупоров в шахте доменной печи [3]. В редуцированной среде доменной печи щелочные примеси из технологического сырья испаряются, накапливаются в огнеупорном материале и реагируют с ним. В результате щелочной реакции образуются следующие соединения: кальсилит $(K,Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, лейцит $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, полевой шпат $(K,Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ и др. Такие же процессы химической коррозии наблюдаются и в аппаратах, использующих альтернативное топливо (различные отходы) [4].

В некоторых случаях разрушение жаростойкого бетона происходит из-за карбонизации гидратов кальцийалюминатного цемента [5–7]. Известно, что после запуска печи в эксплуатацию огнеупорный бетон прокаливается при высокой температуре и в нем практически не остается гидратов алюминатного цемента, которые могли бы карбонизироваться. Однако в продуктах горения древесины образуется до 25 % H_2O и до 15 % CO_2 . При определенных условиях (частых остановках и охлаждении футеровки) возможна повторная гидратация минералов цемента с последующей их карбонизацией под воздействи-

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



В. Антонович
E-mail: valentin.antonovic@vgtu.lt

ем продуктов горения: CO_2 , H_2O , KOH и NaOH . Проведенные эксперименты [8] показали, что многократное чередование процессов дегидратации, повторной гидратации и карбонизации, сопровождающееся изменениями объемов минералов, вызывает разрушение жаростойкого бетона.

Поскольку механизм разрушения материала футеровки может изменяться в зависимости от конкретных условий и преобладающих нагрузок (механических, термических, химических), проблема подбора огнеупорного материала, наиболее соответствующего определенным условиям службы, вполне актуальна. С этой точки зрения несомненную практическую пользу и научный интерес могут представлять исследования механизма и причин разрушения огнеупорных материалов, изготовленных различными способами и имеющих различный химический состав, при их эксплуатации в зоне горения твердого биотоплива.

Цель данной работы — выявление причин быстрого разрушения алюмосиликатных материалов (шамотного бетона и муллитового кирпича) в энергетических котлах, работающих на твердом биотопливе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали материалы из двух энергетических котлов, использованных в арочной конструкции, — шамотный бетон (I) и муллитовый кирпич (II). В обоих котлах, работающих на древесной щепе, после 6 мес эксплуатации произошло разрушение материала и частичное обрушение отдельных пролетов арочной конструкции. Декларируемая рабочая температура в котлах 1000 °С, максимально возможная 1200 °С. Основные характеристики исследуемых материалов приведены в таблице.

На рис. 1 представлены рентгенограммы исходных (неэксплуатировавшихся) материалов. В обожженном при 1000 °С шамотном бетоне (см. рис. 1, а) идентифицированы муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, кварц SiO_2 , геленит $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, гематит Fe_2O_3 , анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, гроссит $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ и тридимит SiO_2 . В структуре муллитового кирпича (см. рис. 1, б) идентифицированы муллит, корунд Al_2O_3 , кварц и кристобалит SiO_2 .

Характеристика исследуемых материалов

Показатели	Шамотный бетон	Муллитовый кирпич
Массовая доля, %:		
Al ₂ O ₃	30	61
SiO ₂	49	34
Температура применения, °С	1250	1550
Предел прочности при сжатии, МПа	50*	80
Кажущаяся плотность, кг/м ³	1900*	2500
* После обжига при 1200 °С.		

Для установления фазового состава исследуемых образцов использовали рентгеновский дифрактометр «SmartLab (Rigaku)» с вращающимся медным анодом мощностью 9 кВт; излучение $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0,154180$ нм. Анализ рентгенограмм выполняли с использованием базы данных PDF-4+(2013). Исследования микроструктуры материалов и их локальный рентгеноспектральный элементный анализ (рентгеновский микроанализ) проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-7600F фирмы JEOL, имеющего приставку для рентгеновского микроанализа — энергодисперсионный спектрометр (ЭДС) Inca Energy 350, оснащенный кремниеводрейфовым детектором X-Max20 фирмы «Oxford Instruments». Исследовали поверхность скола материала, предварительно покрытую токопроводящим слоем золота в вакуумной напылительной установке QUORUM Q150R ES. Микроструктуру изучали при ускоряющем напряжении 4 кВ с использованием детекторов сигналов вторич-

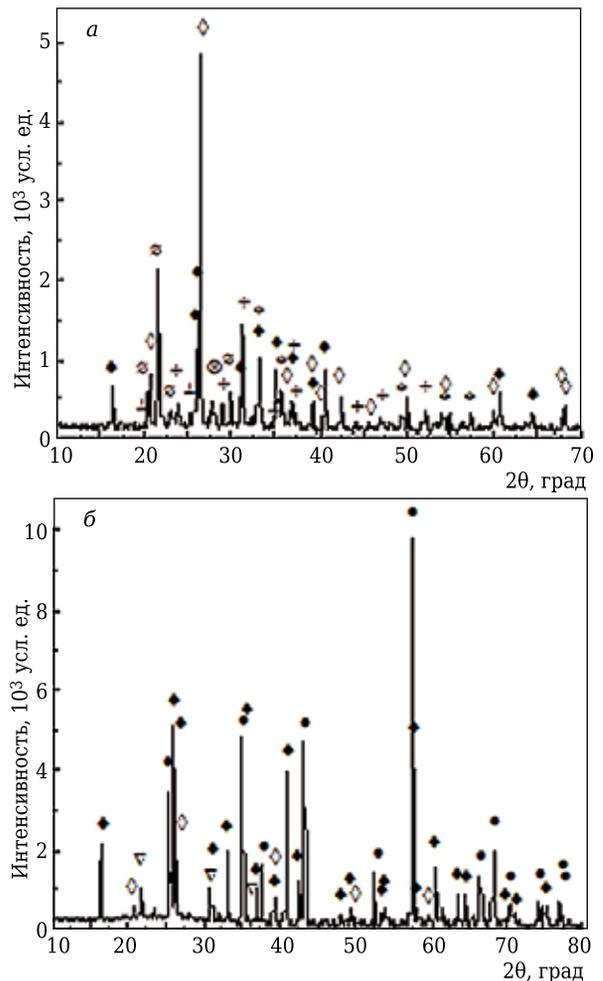


Рис. 1. Рентгенограммы исходных материалов: а — шамотный бетон (I) после обжига при 1000 °С; б — муллитовый кирпич (II); ◆ — муллит; ● — корунд; ◇ — кварц; ▽ — кристобалит; + — геленит; * — гематит; ⊗ — анортит; ⊥ — гроссит; ∅ — тридимит

ных SE и отраженных BS электронов (*r*-фильтр: 50 % SE / 50 % BS). Рентгеновский микроанализ проводили при ускоряющем напряжении 10 кВ с использованием программного обеспечения INCA (Oxford Instruments).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты исследования причин разрушения шамотного бетона

Фрагмент бетонного блока из разрушившейся конструкции арки показан на рис. 2. Поверхность образца покрыта слоем шлака, который образовался в результате оплавления частиц золы, прилипших к поверхности бетона. Указывается [9], что температура размягчения и оплавления древесной золы 1200–1250 °С. Исходя из этого, можно предположить, что котел работал на максимально заявленных температурах эксплуатации аппарата (1200 °С), близких к максимальной температуре применения использованного шамотного бетона (см. таблицу).

При рассмотрении поперечного излома образца бетона (см. рис. 2) легко различимы две характерные зоны материала: располагающийся под слоем шлака поверхностный пористый слой бетона серого цвета толщиной ~20 мм (см. рис. 2, I-1) и остальная визуально плотная и спекшаяся часть материала, обладающая ярким красноватым оттенком (см. рис. 2, I-2). Отчетливо заметны трещина и расслоение материала по границе слоев.

Результаты рентгенографического фазового анализа образовавшихся слоев бетона представлены на рис. 3. На рентгенограмме плотного материала слоя I-2 (рис. 3, б), расположенного на глубине 30 мм от рабочей поверхности, преобладают пики анортита и муллита, а также менее интенсивные пики кварца и гематита. По сравнению с результатами рентгенографического фазового анализа образца, обожженного при 1000 °С и исходного (см. рис. 1, а), в фазовом составе глубинных слоев (I-2) образца бетона после службы отсутствуют геленит и гроссит. Эти различия возможны из-за разной температуры обжига образцов бетона.

На рентгенограмме (см. рис. 3, а) поверхностного слоя бетона (I-1), находящегося в непосредственном контакте с образовавшимся шлаком, идентифицированы анортит, муллит и продукт коррозионного процесса (реакции калия с алюмосиликатами) лейцит $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$.

Методом рентгеновского микроанализа в этом слое образца установлена высокая концентрация калия (~14 %), многократно превышающая среднюю концентрацию калия в глубинном слое I-2 материала (~0,6 %).

Очевидно, что изменение фазового состава в поверхностном слое образца вызывает изме-

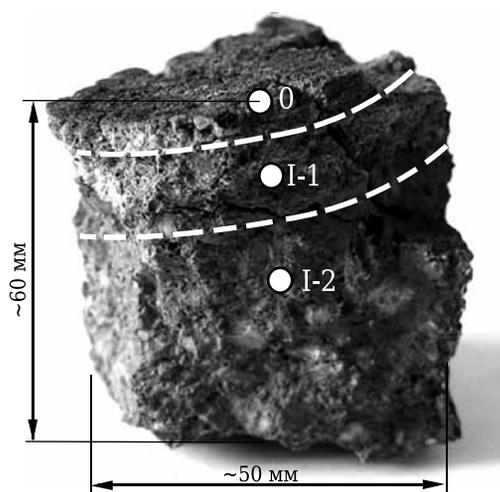


Рис. 2. Образец шамотного бетонного блока с точками выемки проб в слоях I-1 и I-2; 0 — слой шлака; пунктирные линии — примерные границы между слоями материала и шлаком

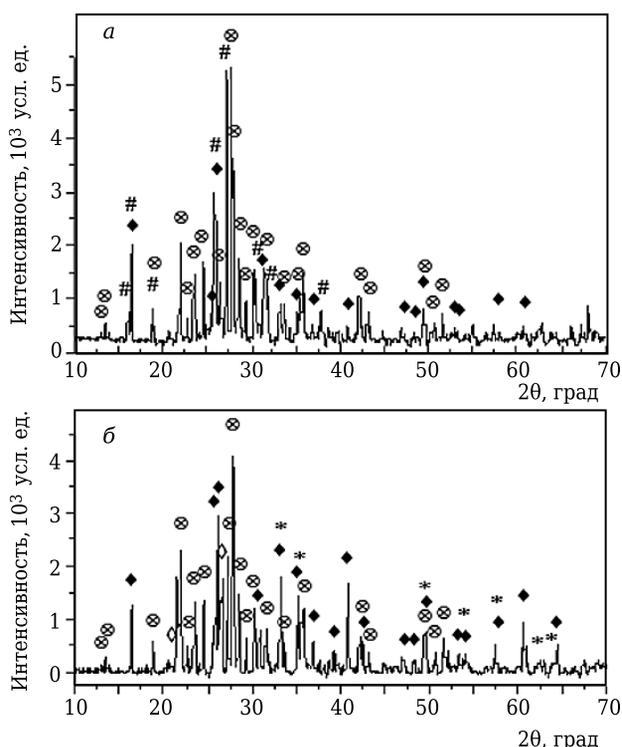


Рис. 3. Рентгенограммы проб из зон I-1 (а) и I-2 (б) бетонного блока: ◆ — муллит; ◈ — кварц; ⊙ — анортит; # — лейцит; * — гематит

нения микроструктуры материала. Это наглядно показали результаты микроструктурных исследований. Установлено, что находящийся в слое I-2 материал обладает довольно плотной структурой (рис. 4, а) с наличием большого количества мелких игольчатых кристаллов, дислоцированных в стеклофазе (рис. 4, б). Методом рентгеновского микроанализа в игольчатых кристаллах обнаружены Al, Si и O в соотноше-

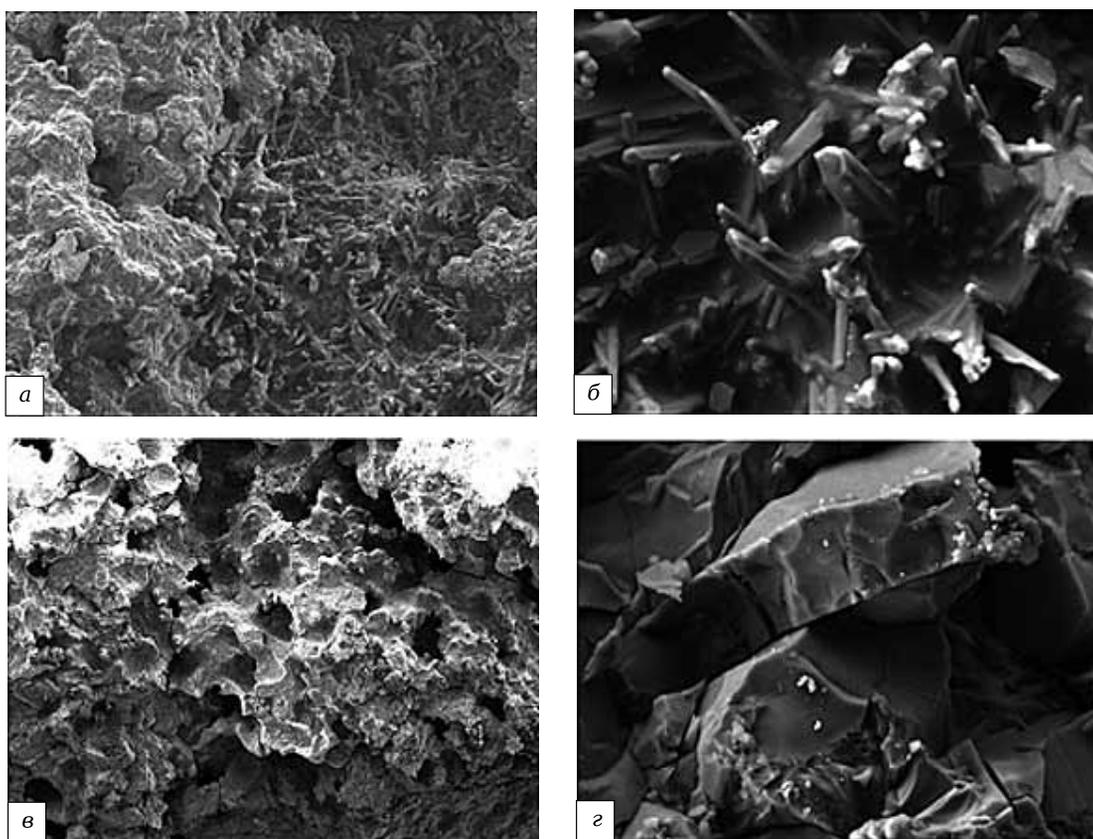


Рис. 4. Микроструктура бетона в слоях I-2 (а, б) и I-1 (в, г); увеличение: а — $\times 500$; б — $\times 3000$; в — $\times 85$; г — $\times 3000$

нии, позволяющем утверждать, что это муллит. В то же время в насыщенной калием зоне I-1 обнаружены существенные микроструктурные изменения (рис. 4, в, г): в ней преобладает стекловидное вещество с большим количеством пор (рис. 4, в). По нашему мнению, при оплавлении золы и образовании шлака на поверхности бетона калий из шлака легко проник в его структуру и начал реагировать с алюмосиликатами, что вызвало расслоение в поверхностных слоях бетонной футеровки. Фактором, ускорившим разрушение бетона, послужила рабочая температура в аппарате, близкая к максимальной температуре применения использованного в футеровке шамотного бетона.

Результаты исследования причин разрушения муллитового кирпича

Использование в арочной конструкции энергетического котла материала более высокого класса — муллитового огнеупорного кирпича с температурой применения $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ — также не принесло положительных результатов: как и в случае шамотного бетона, произошло быстрое разрушение материала.

Исследуемый образец разрушившегося муллитового кирпича показан на рис. 5. На поверхности так же, как и в первом случае, наблюдается образование слоя шлака и двух характерных слоев: поверхностного (II-1) глубиной примерно

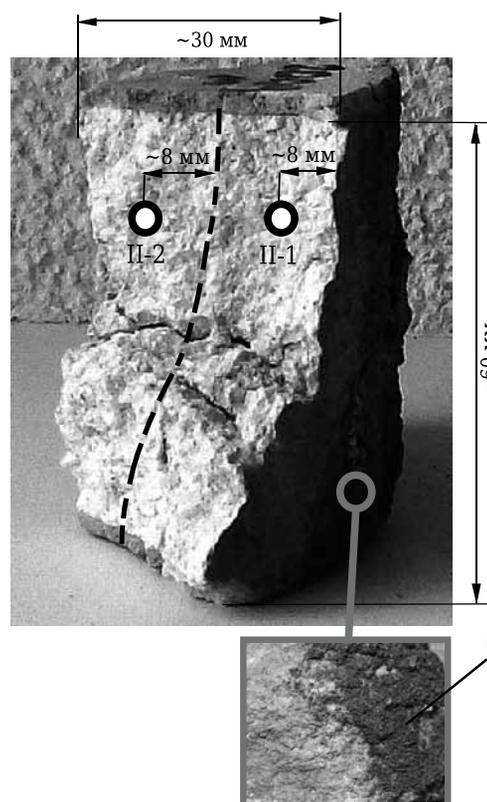


Рис. 5. Образец муллитового огнеупорного материала с точками выемки проб в слоях II-1 и II-2; 0 — слой шлака; пунктирной линией отмечена примерная граница между слоями

до 20 мм, который имеет темный (красноватый) оттенок, и более глубокого светлого слоя (II-2).

Рентгенографическим фазовым анализом установлено, что основу материала в слое II-2 составляют муллит, кварц, кристобалит и корунд (рис. 6, б), что соответствует рентгенограмме исходного материала (см. рис. 1, б). Отсутствие серьезных фазовых превращений свидетельствует о том, что материал этого слоя остался практически неповрежденным. На рентгенограмме материала слоя II-1 отчетливо видно значительное увеличение интенсивности отражений, свойственных муллиту, и дополнительно к минералам, находящимся в слое II-2, идентифицирован лейцит. Концентрация калия в поверхностном слое II-1 ~22 %, в неповрежденной части (II-2) ~ 1,5 %.

Установлено, что находящийся в слое II-2 неповрежденный материал обладает очень плотной структурой (рис. 7, а) с наличием игольчатых кристаллов муллита и октаэдрами кристобалита (рис. 7, б). В поверхностном слое II-1 обнаружены существенные микроструктурные изменения (рис. 7, в): преобладает рыхлая структура, состоящая из хаотично ориентированных крупных фрагментов (рис. 7, г).

Таким образом, независимо от качества алюмосиликатного материала, продукты сгорания биотоплива, представляющие собой соединения калия, реагируют с минералами материала такого типа, и образуется новый

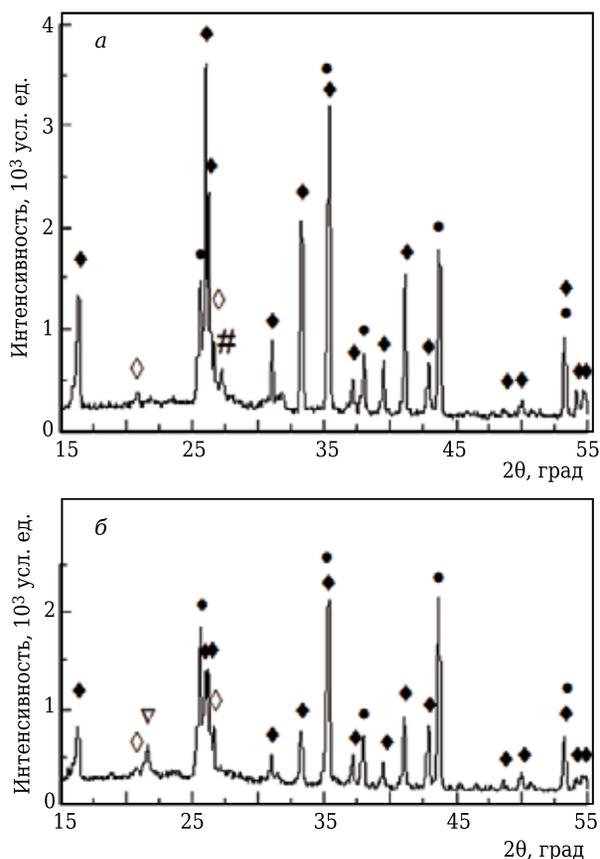


Рис. 6. Рентгенограммы огнеупорного материала слоев II-1 (а) и II-2 (б): ◆ — муллит; ● — корунд; ◇ — кварц; ▽ — кристобалит; # — лейцит

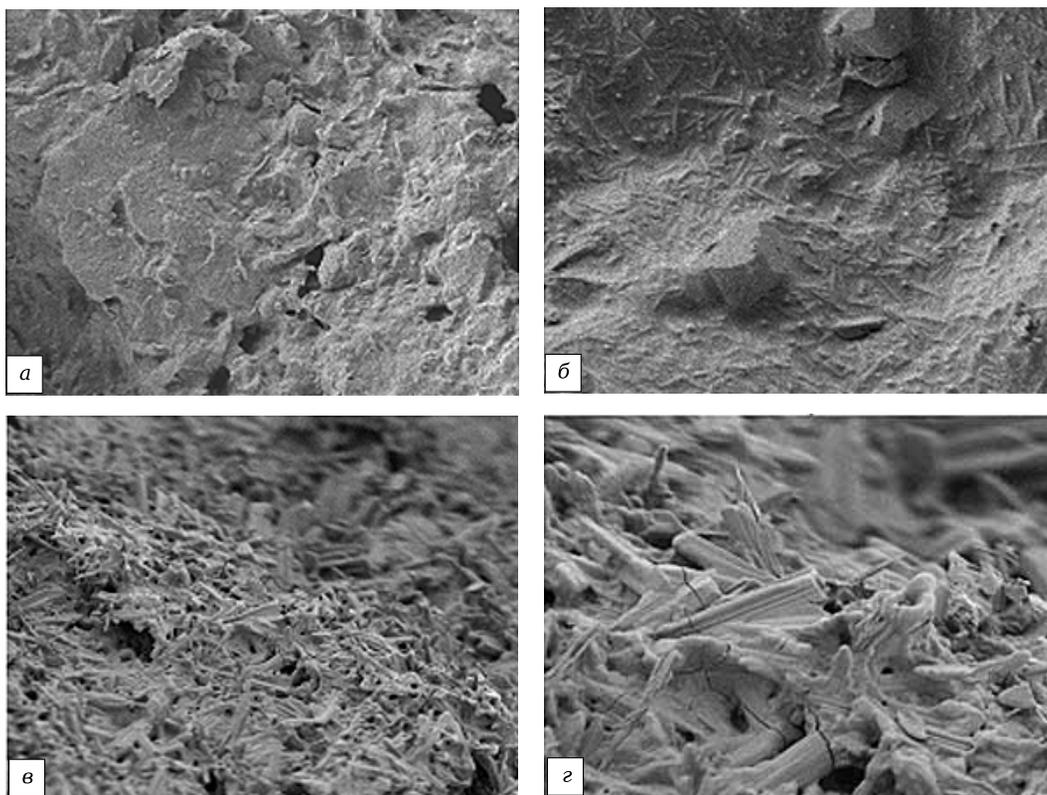


Рис. 7. Микроструктура муллитового огнеупорного материала, эксплуатированного в зонах II-2 (а, б) и II-1 (в, г); увеличение: а, в — $\times 1000$, б — $\times 10000$, г — $\times 3000$

минерал — лейцит. Это вызывает так называемый щелочной взрыв [10, 11] — формирование более рыхлой структуры и микротрещин, что, в свою очередь, способствует дальнейшему проникновению соединений калия в более глубокие слои огнеупора и продолжению процессов химической коррозии. В настоящей работе это хорошо прослеживается при исследовании муллитового огнеупора. В случае с шамотным бетоном процесс химической коррозии совпал с возможным превышением температуры применения использованного в футеровке бетона, поэтому наблюдаемый характер разрушения — увеличение стеклофазы и расслоение материала из-за возникающих термических деформаций.

Результаты проведенных исследований позволяют утверждать, что условия службы энергетического котла, при которых на поверхности огнеупора образуется содержащий соединения калия шлак, и продолжительная работа агрегата при максимально возможных температурах службы огнеупоров футеровки ускорили процесс химической коррозии использованных алюмосиликатных материалов, произошло быстрое частичное разрушение арочных пролетов

в энергетическом котле. Для предотвращения быстрого разрушения материала футеровки котлов, работающих на твердом биотопливе, нельзя допускать при их эксплуатации образования шлаков или применять в рабочем слое футеровки материалы, стойкие к щелочному воздействию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа результатов, полученных при исследовании изменения фазового состава и микроструктуры алюмосиликатных материалов в виде муллитового огнеупора и шамотного бетона, и соответствующих литературных данных можно утверждать, что основной причиной разрушения огнеупоров во время эксплуатации агрегатов, работающих на твердом биотопливе, является химическая коррозия материала вследствие реакции соединений калия из золы и шлака с алюмосиликатами огнеупоров футеровки энергетического котла.

Авторы благодарят научный центр строительной инженерии Вильнюсского технического университета им. Гедиминаса за использование научного оборудования центра.

Библиографический список

1. Закон Литовской Республики об энергетике, основанной на возобновляемых ресурсах № XI-1375 (Žin., 2011, № 62-2936) // Государственный вестник. — 2011. — № 05-24.
2. Энергетика Литвы 2011. Институт энергетики Литвы, 2012, 20 с.
3. **Nishikawa, A.** Technology of monolithic refractories / A. Nishikawa // Plibrico Japan CO. Ltd., Tokyo, Japan, 1984. — P. 225–227.
4. **Alibasic, E.** Design of castables and their relevance to alkali resistance applications / E. Alibasic, J. Oldin, S. Kannabiran // EUROGRESS, September 24–25, 2014, Aachen, Germany. — P. 67–69.
5. **Sakamoto, S.** Carbonation of alumina cement-bonded castable refractories / S. Sakamoto, E. Kudo // J. of Tech. Assoc. of Refract. (Япония). — 2000. — № 23. — P. 18–23.
6. **Blenkinsop, R. D.** The carbonation of high alumina cement / R. D. Blenkinsop, B. R. Currel, H. G. Midgley [et al.] // Cem. Concr. Res. — 1985. — Vol. 2, № 15. — P. 276–284.
7. **Puertas, F.** Influence of KOH solution on the hydration and carbonation of high alumina cement mortars / F.

- Puertas, L. Fernandes-Carrasco, M. Blanco-Varela [et al.] // J. of Mater. Sci. — 1996. — № 31. — P. 2819–2827.*
8. **Pundienė, I.** Carbonation of alumina cement-bonded conventional refractory castable in fire-place / I. Pundienė, S. Goberis, V. Antonovič [et al.] // Material Science. — 2006. — Vol. 4, № 12. — P. 333–337.
9. **Vares, V.** Manual for biofuel users / V. Vares, Ü. Kask, P. Muiste [et al.]. — Tallinn : Tallinn University of Technology: TUT Press, 2005. — 178 p.
10. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания: справочник // Воздействие щелочных оксидов / под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М. : Интермет Инжиниринг, 2010. — С. 274–275.
11. **Scudeller, L. A. M.** Potassium vapour attack in refractories of the alumina-silica system / L. A. M. Scudeller, E. Longo, J. A. Varela // J. Amer. Ceram. Soc. — 1990. — Vol. 73, № 5. — P. 1413–1416. ■

Получено 29.01.15

© В. Антонович, Я. Керене, Р. Стонис,
Р. Борис, Е. Шкамат, 2015 г.

Д. т. н. **В. Н. Соков** (✉), к. т. н. **С. Д. Сокова**, к. т. н. **В. В. Соков**

ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет», Москва, Россия

УДК 666.974.2:666.762.111.017:620.186

ТЕРМОСТОЙКИЙ КОРУНДОВЫЙ БЕТОН, АРМИРОВАННЫЙ ВОЛОКНАМИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, СИНТЕЗИРУЕМЫМИ В МАТРИЦЕ ПРИ ОБЖИГЕ. Часть 8. Петрографические и рентгенографические исследования армированного огнеупорного бетона*

Отмечено, что армирующий компонент достаточно равномерно распределен в бетоне. Сцепление со связкой прочное. Под действием высоких температур происходит активный переход сырьевых волокон в корунд с увеличением их объема. Созданный материал превосходит неармированный бетон по прочностным характеристикам и термостойкости, отличается высоким объемопостоянством при эксплуатации.

Ключевые слова: минеральный и фазовый составы, рентгеноструктурный анализ, корунд, матрица, микроструктура, армирующий компонент.

Для прогнозирования свойств композиционного корундового бетона необходимо было определить равномерность распределения армирующих компонентов в матрице материала, изучить структурные изменения, происходящие в нем после термообработки, определить минеральный и фазовый составы армированного корундового бетона.

Исследование микроструктуры армированного корундового бетона (рис. 1) показало, что

образцы представляют собой белую спеченную массу, в которой зерна корунда-заполнителя сцементированы между собой мелкодисперсным веществом-связкой. Структура материала крупнозернистая пористая; поры имеют щелевидный характер и не сообщаются между собой. Армирующий компонент достаточно равномерно распределен в бетоне. Химического взаимодействия волокна с материалом матрицы не обнаружено, но сцепление армирующе-

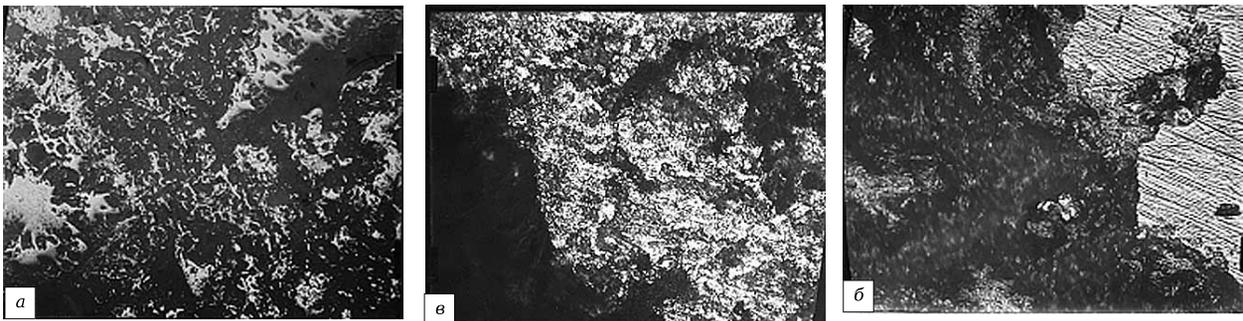


Рис. 1. Микроструктура армированного корундового бетона: а — $\times 120$; б — $\times 300$; в — $\times 500$

* Части 1–4 опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 5–8 за 2014 г., части 5–7 — в журнале № 1–3 за 2015 г.

✉
В. Н. Соков
E-mail: sersok_07@mail.ru

го компонента со связкой достаточно прочное вследствие увеличения его объема при переходе в корунд [1, 2]. Под действием высокой температуры происходит активное превращение введенных сырьевых волокон в корундовые по всей их поверхности соприкосновения с бетоном (см. рис. 1, в). Одновременно увеличивается пористость материала, что обусловлено спеканием связки. Увеличение объема армирующего

компонента при переходе его в корунд и уменьшение объема связки при спекании в совокупности обеспечивают минимальное изменение объема материала в целом. При исследовании в иммерсионных препаратах вышеуказанных проб установлено, что основную массу бетона составляют анизотропные кристаллы корунда с серо-голубыми интерференционными цветами и непрозрачные хлопьевидные агрегаты, являющиеся связующими веществами в бетоне.

Данные рентгеноструктурного анализа армированного корундового бетона подтвердили (рис. 2), что основными фазами в исследуемом материале являются корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, а также алюминаты кальция переменного состава.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что введение в состав бетонной смеси армирующих волокон позволяет получить после термообработки материал, содержащий в структуре корундовые волокна, равномерно диспергированные по объему. Материал, обладающий такой структурой, превосходит неармированный бетон по прочностным характеристикам, обладает высокой термостойкостью и стойкостью в восстановительной атмосфере, отличается высоким объемом постоянства при эксплуатации.

Опытные шестигранные насадочные изделия (рис. 3), изготовленные из термостойкого

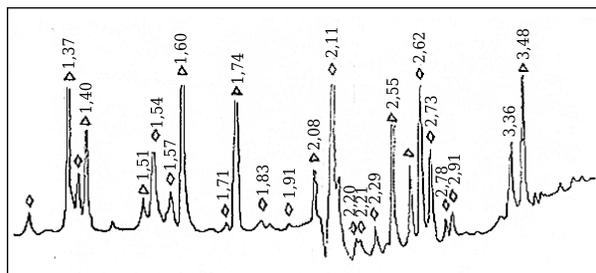


Рис. 2. Рентгенограмма термостойкого армированного бетона, обожженного при 1600 °С: Δ — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; \square — исходное волокно; \diamond — CA_2 ; \circ — $\alpha\text{-SiO}_2$

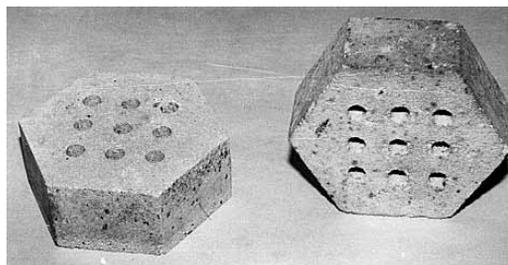


Рис. 3. Термостойкие армированные корундовые насадочные изделия до службы

корундового армированного бетона, прошли испытания в шахтном реакторе аммиака. Осмотр изделий после испытаний показал, что они находятся в хорошем состоянии.

Библиографический список

1. Соков, В. Н. Волокнистые нанокорундовые изделия для службы в высокотемпературном газовом потоке / В. Н. Соков, В. В. Соков // Новые огнеупоры. — 2012. — № 11. — С. 29–33.

Sokov, V. N. Fibrous nanocorundus products for use in a high temperature gas flow / V. N. Sokov, V. V. Sokov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 53, № 6. — P. 379–383.

2. Соков, В. Н. Исследование теплофизических свойств волокнистого нанокорундового материала с защитным покрытием в высокотемпературном газо-

вом потоке / В. Н. Соков, В. В. Соков // Новые огнеупоры. — 2012. — № 12. — С. 22–24.

Sokov, V. N. Study of the thermophysical properties of a fibrous nanocorundus — based material with a protective coating in a high temperature gas flow / V. N. Sokov, V. V. Sokov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 53, № 6. — P. 357–359. ■

Получено 23.09.14
© В. Н. Соков, С. Д. Сокова,
В. В. Соков, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

CALL FOR PAPERS 11th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications

Abstracts due December 10th
Hyatt Regency Vancouver
ceramics.org/11cmcee

CMCEE June 14–19, 2015

11-й Международный симпозиум по керамическим материалам и компонентам для энергетики и экологии

14-19 июня 2015 г. г. Ванкувер, Канада

<http://ceramics.org/>

Д. х. н. Р. А. Апакашев, д. т. н. С. Я. Давыдов (✉)

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

УДК 666.762.2.017:620.193.93

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСПЛАВЛЕННОГО АЛЮМИНИЯ С КОНТАКТНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ КВАРЦЕВОГО ОГНЕУПОРА

Представлены результаты исследований кинетики реакции восстановления кремния из диоксида расплавленным алюминием, а также микро- и наноструктура алюминия, контактировавшего в расплавленном состоянии с поверхностью кварцевого огнеупора. Установлено, что контактное взаимодействие компонентов гетерогенной системы Al-SiO₂ при 985 К развивается со средней скоростью 5,7·10⁻¹ моль/(м²·с). Показано, что матричная структура алюминия, кристаллизующегося в данной системе, характеризуется наличием микро- и наночастиц кремния.

Ключевые слова: расплавленный алюминий, кварцевый огнеупор, высокотемпературное взаимодействие, скорость гетерогенной реакции, микрочастицы, наночастицы, алюмоматричный композиционный материал.

Кварцевые огнеупоры, используемые в алюминиевой промышленности, характеризуются малым термическим расширением, высокой термостойкостью и низкой теплопроводностью. Плавленные кварцевые огнеупоры получают из расплава природного или синтетического кремнезема, содержащего более 99 % SiO₂. Способ отливки позволяет изготавливать кремнеземистые изделия сложных форм. Поэтому применение этих огнеупоров очень разнообразно, в том числе их используют при непосредственном контакте с расплавленным металлом.

Термодинамический анализ реакции в системе Al-SiO₂ свидетельствует о возможности восстановления кремния из его диоксида расплавленным алюминием [1]. Практическая реализация такого взаимодействия используется при получении алюминиево-кремниевых сплавов вследствие растворения в алюминии кремния, восстановленного из кремнезема [2, 3]. В научной литературе практически отсутствуют сведения о кинетических параметрах высокотемпературного взаимодействия в системе Al-SiO₂. Наличие подобной информации позволяет оценить скорость растворения в расплавленном алюминии контактной поверхности кварцевого огнеупора. Тем самым предоставляется возможность учитывать вероятный источник и количество поступления примесных элементов в металлический расплав, а также прогнозировать срок службы огнеупора.

В настоящей статье представлены результаты исследований скорости реакции восстановления кремния из диоксида расплавленным алюми-

ем, а также результаты электронной микроскопии структуры алюминия, контактировавшего в расплавленном состоянии с поверхностью кварцевого огнеупора.

В качестве компонентов модельной системы Al-SiO₂ использовали первичный алюминий марки А0 (аналог зарубежного материала ENAW-1100) и огнеупорные трубки из плавленого кварца оптического качества. Для реализации высокотемпературного контакта компонентов системы Al-SiO₂ нами было разработано специальное устройство [4].

Устройство (рис. 1) включает нагревательную печь 1 заданных мощности и объема рабочей зоны, тигель 2 для алюмоматричного расплава 3 с донной частью 4, в которую вставлен шибберный затвор 5 и сливной металлопровод 6. Внутренняя полость сливного металлопровода 6 по всей длине снабжена пустотелой вставкой 7 из плавленого кварца. Сливной металлопровод 6 замыкается дополнительным шибберным затвором 8.

Конструкция разработанной установки не требует применения дисперсных частиц SiO₂ и несущего газа для их доставки в расплавленный алюминий, а также последующего механическо-

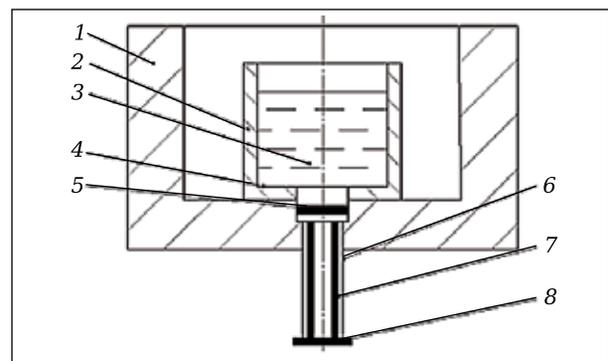


Рис. 1. Устройство для реализации высокотемпературного контакта компонентов системы Al-SiO₂



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

го замешивания расплава. Это устраняет загрязнение расплавленного металла газами и необходимость применения специального оборудования для замешивания расплава.

Установку использовали для проведения экспериментов при 985 К. В корундовом тигле 2, размещенном в печи 1, плавил алюминий. Затем сливали расплав в металлопровод 6 с установленной в нем вставкой 7 из кварца. Время контакта расплава с материалом вставки 7 регулировали дополнительным шиберным затвором 8. Открыв затвор, сливали расплав в литейную форму для кристаллизации при комнатной температуре. Длину металлопровода 6 с внутренней вставкой из кварца в разных экспериментах варьировали от 50 до 160 мм, внутренний диаметр — от 5 до 10 мм.

Из средней части полученных с помощью установки слитков вырезали цилиндрические образцы высотой 15 и диаметром 20 мм. Структуру образцов исследовали с помощью электронных микроскопов «Quanta 200» и «Zeiss Cross Beam AURIGA». Химический состав образцов изучали с помощью приставки рентгеновского микроанализа микроскопа «Quanta 200».

В результате исследований установлено, что высокотемпературный контакт алюминия с поверхностью кварцевой трубки сопровождается интенсивным восстановлением кремния из его диоксида. На рис. 2 показана характерная структура металлического материала, полученного при контакте расплавленного алюминия с внутренней поверхностью кварцевой трубки в течение 60 с. Материал представляет собой композит из металлической матрицы, наполненной дисперсными частицами кремния.

Преобладающий линейный размер частиц кремния в матрице алюминия на рис. 2 составляет 3–5 мкм. Процесс сливания металлического расплава из кварцевой трубки для последующей кристаллизации способствует относительно равномерному распределению частиц кремния в объеме слитка. По результатам рентгеновского микроанализа массовая доля этих частиц в композиционном материале достигает 29,86 %.

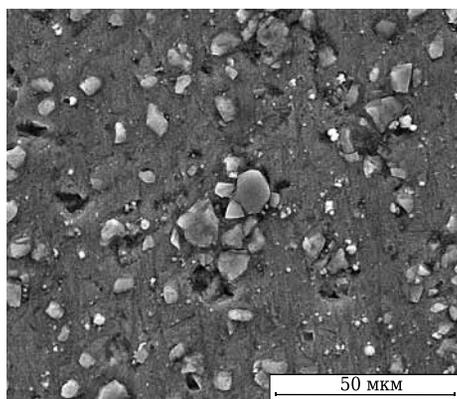


Рис. 2. Алюмоматричный композиционный материал, содержащий частицы кремния

На рис. 3 и 4 представлены результаты рентгеновского микроанализа как отдельной частицы кремния в матричном металле, так и самого матричного металла. Согласно результатам микроанализа содержание кремния в частице достигает 97,79 %. При этом содержание алюминия в матрице 98,18 %, а содержание растворенного кремния в матричном алюминии 1,82 %. Отметим, что массовая доля кремния в исходном алюминии марки А0 не более 0,95 %. Превышение этой величины свидетельствует о процессе растворения гетерогенных частиц кремния, образующихся в расплавленном алюминии при восстановлении из SiO₂. Известно, что процесс растворения твердого кремния в алюминии проходит относительно медленно и, несмотря на гранулометрию, выбранную для вводимого кремния, растворение вполне может продолжаться около 1 ч [5]. По-видимому, способствовать интенсификации процесса может развитая поверхность большого числа микрочастиц кремния, образующихся в результате высокотемпературного взаимодействия компонентов системы Al–SiO₂.

Полученные результаты экспериментальных исследований позволяют оценить среднюю скорость $v_{ср}$ гетерогенной реакции взаимодействия расплавленного алюминия с диоксидом кремния. Соответствующую величину в настоящей работе рассчитывали как отношение количества веще-

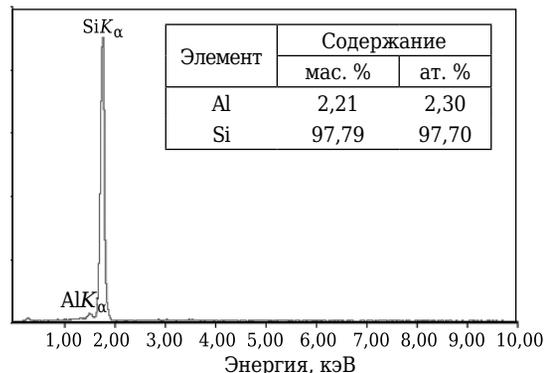


Рис. 3. Результаты рентгеновского микроанализа частицы кремния в алюмоматричном композиционном материале

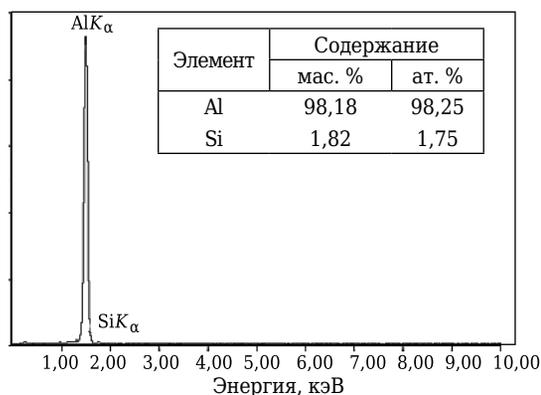


Рис. 4. Результаты рентгеновского микроанализа алюминиевой матрицы композиционного материала

ства кремния n , образовавшегося в ходе реакции, к площади S контактной поверхности кварцевой трубки и к продолжительности реакции t :

$$v_{cp} = n/(St).$$

Рассчитанное по приведенной зависимости значение средней скорости реакции при ее протекании в кварцевой трубке диаметром 5 и высотой 50 мм в течение 60 с составляет $5,7 \cdot 10^{-1}$ моль/(м²·с).

Высокотемпературное взаимодействие компонентов системы Al–SiO₂ проводили при различной длительности контакта расплавленного алюминия с поверхностью кварца. Минимальное время контакта составило не более 2 с. Структура полученного при этих условиях металломатричного материала показана на рис. 5. Структура материала соответствует высокотемпературному контакту расплавленного алюминия с внутренней поверхностью кварцевой трубки в течение 2 с.

Линейный размер частиц кремния в матрице алюминия составляет около 10 нм (см. рис. 5). Массовая доля этих частиц в композиционном материале по результатам рентгеновского микроанализа для данного образца достигает 2 %. В свою очередь, расчетное значение массовой доли кремния, при условии средней скорости реакции восстановления SiO₂ равной $5,7 \cdot 10^{-1}$ моль/(м²·с), составляет 1,5 %. Имеющее место расхождение значений массовой доли частиц кремния, вероятно, связано со сложностью и многостадийностью, характерными для большинства гетерогенных реакций.

Также следует принимать во внимание, что значение средней скорости реакции может меняться в зависимости от длительности временного интервала, в котором рассчитывается средняя скорость.

Ранее нами установлено [6], что взаимодействие алюминия с плавным кварцем разрушает контактирующую с металлическим расплавом поверхность огнеупора. Разрушение отдельных участков поверхности происходит неравномерно, что приводит к появлению выраженного рельефа поверхности огнеупора. По-видимому, соответствующее изменение площади S контактной поверхности влияет на величину мгновенной ско-

Библиографический список

1. **Рафальский, И. В.** Термодинамический анализ реакций взаимодействия фаз компонентов литейных сплавов, полученных из алюмоматричных композиций на основе системы Al–SiO₂ / И. В. Рафальский, А. В. Арабей // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. — 2012. — Т. 9, № 3. — С. 375–378.
2. **Пат. 117439 РФ.** Установка для получения алюмоматричных композиционных расплавов и отливок из них / Алимова О. Т., Гришанова М. С., Минаев А. А. — № 2012110096/02; заявл. 16.09.12; опубл. 27.06.12.
3. **Пат. 16558 ВУ.** Способ получения алюминиево-кремниевых сплавов / Рафальский И. В., Арабей А. В. — № а 20101849; заявл. 20.12.10; опубл. 30.08.12.
4. **Пат. 149240 РФ.** Устройство для получения литого кремнийсодержащего алюмоматричного композицион-

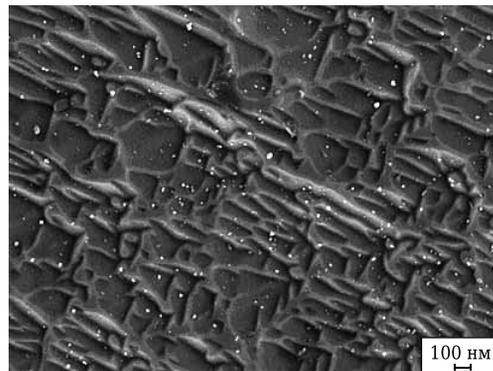


Рис. 5. Алюмоматричный композиционный материал, содержащий наноразмерные частицы кремния; белые мелкодисперсные включения в матрице — наночастицы кремния

рости реакции, но усредняется при относительно большой длительности гетерогенной реакции.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что высокотемпературное взаимодействие компонентов гетерогенной системы Al–SiO₂ развивается со средней скоростью $5,7 \cdot 10^{-1}$ моль/(м²·с). В результате отмеченного взаимодействия образуется алюмоматричный композиционный материал, наполненный микро- и нанодисперсными частицами кремния.

Показано, что преобладающий линейный размер частиц кремния и их массовая доля в композиционном материале зависят от длительности высокотемпературного контакта компонентов системы Al–SiO₂. Так, при длительности высокотемпературного контакта 60 с массовая доля кремния в дисперсных частицах достигает 97,79 %, а массовая доля алюминия в матрице составляет 98,18 %. При этом отмечено частичное растворение восстановленного кремния, повышающее содержание этого элемента в матричном металле.

Полученные результаты позволяют оценить скорость растворения поверхности кварцевого огнеупора при ее контакте с расплавленным алюминием, а также прогнозировать срок службы огнеупора.

* * *

Результаты настоящей работы получены в рамках реализации проектной части государственного задания в сфере научной деятельности.

ного материала / Апакашев Р. А., Давыдов С. Я, Валиев Н. Г. — № 2014127377; заявл. 04.07.14; опубл. 28.12.14.

5. **Пат. 2269583 РФ.** Производство сплавов типа алюминий — кремний / Тома М. — № 2003112624; заявл. 27.09.01; опубл. 10.02.2006.

6. **Апакашев, Р. А.** Образование алюмоматричного композиционного материала при высокотемпературном взаимодействии компонентов системы Al–SiO₂ / Р. А. Апакашев, С. Я. Давыдов // *Новые огнеупоры*. — 2014. — № 3. — С. 91–93.

Apakasev, R. A. Formation of aluminum matrix composite material with high-temperature reaction of Al–SiO₂ system components // *R. A. Apakasev, S. Ya. Davydov // Refractories and Industrial Ceramics*. — 2014. — Vol. 54, № 2. — P. 84–86. ■

Получено 11.11.14

© Р. А. Апакашев, С. Я. Давыдов, 2015 г.

К. т. н. М. А. Волосова, д. т. н. С. Н. Григорьев, д. т. н. В. В. Кузин (✉)

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

УДК 621.778.1.073:666.3]:669.018.25

ВЛИЯНИЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ НИТРИДА ТИТАНА НА СТРУКТУРНУЮ НЕОДНОРОДНОСТЬ НАПРЯЖЕНИЙ В ОКСИДНО-КАРБИДНОЙ КЕРАМИКЕ. Часть 5. Действует комбинированная нагрузка*

Изучено влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике под действием комбинированной нагрузки. Выявлено значительное влияние покрытия на характеристики, определяющие структурную неоднородность напряжений в керамике. Отмечена необходимость учета структурной неоднородности напряжений при проектировании изделий из оксидно-карбидной керамики с покрытием.

Ключевые слова: керамика, покрытие, структурная неоднородность напряжений, тепловой поток, тепловое состояние, структурный элемент.

ВВЕДЕНИЕ

Цель исследования — анализ влияния покрытия из нитрида титана на неоднородность напряжений в поверхности структурных элементов оксидно-карбидной керамики под действием комбинированной нагрузки. Решение этой научной задачи дополнит закономерности влияния силовых нагрузок на напряженно-деформированное состояние керамических материалов, приведенных в работах [1–5] и имеющих важное инженерное приложение [6, 7].

Методика выявления и анализа структурной неоднородности напряжений σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и интенсивности напряжений σ_i в поверхностном слое (поверхности) структурных элементов керамики под действием внешней нагрузки приведена в работе [8]. Более подробно положения этой методики изложены в работах [9–12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим основные результаты численных экспериментов, в которых пластины из керамики систем (TiC–MgO–Al₂O₃)–СЧ32 (система № 1) и (TiC–MgO–Al₂O₃)–TiN–СЧ32 (система № 2) нагружали комбинированной нагрузкой: сосредоточенная сила $F = 0,01$ Н; распределен-

ная нагрузка $P = 4 \cdot 10^8$ Па и тепловой поток $Q = 2 \cdot 10^7$ Вт/м². При этом осуществляли теплоотвод в окружающую среду с постоянным коэффициентом $h = 10^5$ Вт/(м²·град) с поверхностями, свободных от теплового потока.

Установлено, что под действием комбинированной нагрузки пластины из керамики рассматриваемых систем деформируются по однотипной схеме — «расплющенное» зерно вдавливается в матрицу. При этом степень упругих деформаций пластин из керамики двух систем существенно различается. В пластине из керамики системы № 1 значения перемещений КТ в горизонтальном направлении превышают значения их вертикальных перемещений в 5,9 раза, в системе № 2 — только в 2,2 раза.

Столь существенное влияние покрытия из нитрида титана на деформацию пластины определяет разницу в неоднородности напряжений в поверхностном слое структурных элементов оксидно-карбидной керамики. Последовательно проанализируем особенности изменения напряжений σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i в КТ поверхности разных структурных элементов керамики двух систем под действием комбинированной нагрузки.

Структурная неоднородность напряжений в поверхностном слое зерна. В этом поверхностном слое керамики системы № 1 формируются напряжения σ_{11} , которые изменяются в диапазоне 462 МПа — от -77 в КТ10 до 385 МПа в КТ2 при их среднем значении $\sigma_{cp} = 117,1$ МПа и стандартном отклонении $s = 128,21$ МПа. Напряжения σ_{11} дважды изменяют знак: между КТ6–КТ7 и КТ12–КТ13. Покрытие из TiN уменьшает диапазон изменения σ_{11} в этой поверхности до 287 МПа — от -96 в КТ10 до 191 МПа в КТ2

* Окончание. Части 1–3 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 8, 10 и 12 за 2014 г., часть 4 в № 2 за 2015 г.



В. В. Кузин
E-mail: kyzena@post.ru

при $\sigma_{cp} = 49,8$ МПа и $s = 96,97$ МПа. В керамике системы № 2 эти напряжения также 2 раза изменяют знак: между КТ6–КТ7 и КТ14–КТ15.

Напряжения σ_{22} в поверхностном слое зерна керамики системы № 1 изменяются в диапазоне 551 МПа — от -198 в КТ21 до 353 МПа в КТ4 при $\sigma_{cp} = 74,5$ МПа и $s = 113,6$ МПа. Напряжения 3 раза изменяют знак. В поверхностном слое зерна керамики системы № 2 напряжения σ_{22} изменяются в диапазоне 183 МПа — от -32 в КТ9 до 151 МПа в КТ4 при $\sigma_{cp} = 70,5$ МПа и $s = 51,19$ МПа. Покрытие на керамике уменьшает число смен знака σ_{22} до 2 раз.

Напряжения σ_{12} в поверхностном слое зерна системы № 1 изменяются в диапазоне 266 МПа — от 362 в КТ8 до 628 МПа в КТ22 при $\sigma_{cp} = 478,3$ МПа и $s = 62,51$ МПа. Напряжения σ_{12} в КТ этой же поверхности системы № 2 изменяются в диапазоне 206 МПа — от 295 в КТ8 до 501 МПа в КТ22 при $\sigma_{cp} = 404,2$ МПа и $s = 65,78$ МПа. В двух системах напряжения σ_{12} в поверхностном слое зерна не изменяют знак.

Характер изменения интенсивности напряжений σ_i в КТ поверхности зерна керамики двух систем под действием комбинированной нагрузки показан на рис. 1, а. Видно, что неоднородность напряжений в КТ этой поверхности керамики двух систем носит только количественный характер, причем σ_i во всех КТ системы № 2 имеют меньшие значения по сравнению с σ_i системы № 1. В керамике системы № 1 σ_i изменяется в диапазоне 469 МПа — от 631 в КТ8 до 1100 МПа в КТ22 при $\sigma_{cp} = 845,5$ МПа и $s = 116,34$ МПа. В системе № 2 σ_i изменяется в диапазоне 364 МПа — от 515 в КТ8 до 879 МПа в КТ22 при $\sigma_{cp} = 707,3$ МПа и $s = 116,79$ МПа. Кривые имеют три выраженных участка с разнонаправленным изменением σ_i .

Структурная неоднородность напряжений в поверхностном слое межзеренной фазы, примыкающей к зерну. В КТ этой поверхности керамики системы № 1 формируются напряжения σ_{11} , которые изменяются в диапазоне 580 МПа — от -630 в КТ34 до -50 МПа в КТ31 при $\sigma_{cp} = -290,7$ МПа и $s = 205,61$ МПа. Напряжения σ_{11} в КТ этой же поверхности керамики системы № 2 изменяются в диапазоне 581 МПа — от -682 в КТ34 до -101 МПа в КТ31 при $\sigma_{cp} = -427,1$ МПа и $s = 176,68$ МПа. Установлено, что напряжения σ_{11} не изменяют знак в КТ этой поверхности обеих систем.

Напряжения σ_{22} в КТ этой поверхности керамики системы № 1 изменяются в диапазоне 1420 МПа — от -550 в КТ31 до 870 МПа в КТ26 при $\sigma_{cp} = -84,1$ МПа и $s = 321,62$ МПа. Зафиксировано трехкратное изменение знака σ_{22} : на участках КТ28–КТ29, КТ34–КТ35 и КТ38–КТ39. В КТ этой же поверхности керамики системы № 2 напряжения σ_{22} изменяются в диапазоне 731

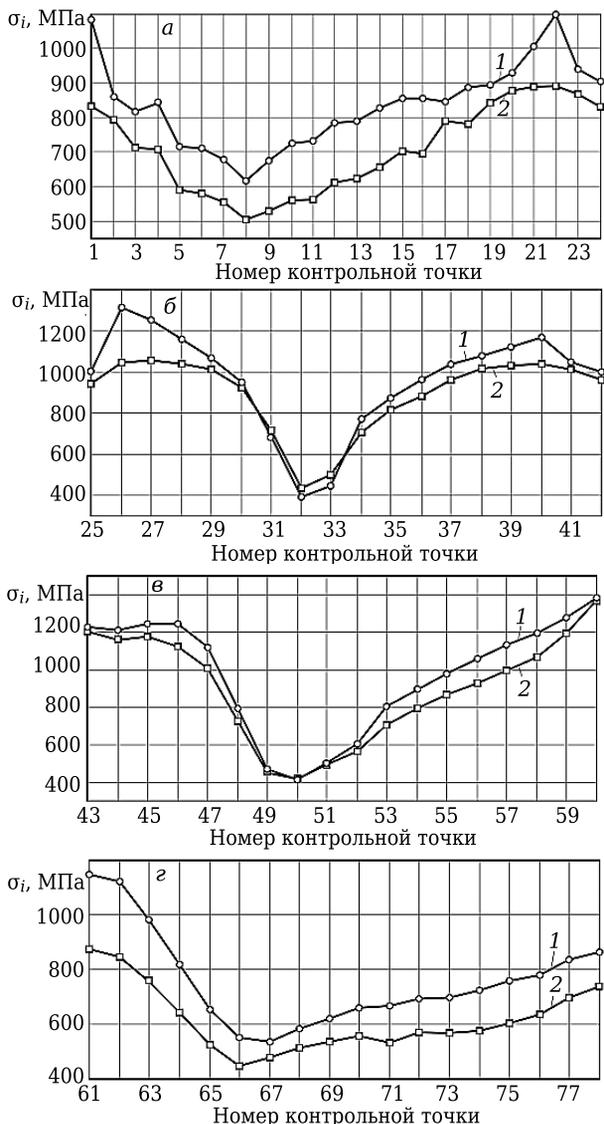


Рис. 1. Характер изменения интенсивности напряжений σ_i в поверхности зерна (а), межзеренной фазы, примыкающей к зерну (б) и к матрице (в), матрице, примыкающей к межзеренной фазе (г), керамики систем (TiC–MgO–Al₂O₃)–C432 (1) и (TiC–MgO–Al₂O₃)–TiN–C432 (2) под действием комбинированной нагрузки: $F = 0,01$ Н, $P = 4 \cdot 10^8$ Па и $Q = 2,0 \cdot 10^7$ Вт/м²

МПа — от -641 в КТ31 до 90 МПа в КТ34 при $\sigma_{cp} = -176,8$ МПа и $s = 253,4$ МПа. Напряжения σ_{22} в поверхностном слое керамики системы № 2 меняют знак 5 раз на участке КТ25–КТ38, однако эти смены происходят на уровне их практически нулевых значений.

Напряжения σ_{12} в КТ этой поверхности керамики системы № 1 изменяются в диапазоне 639 МПа — от 50 в КТ32 до 689 МПа в КТ27 при $\sigma_{cp} = 451,5$ МПа и $s = 197,84$ МПа. Напряжения σ_{12} не изменяют знак. Напряжения σ_{12} в КТ этой же поверхности керамики системы № 2 изменяются в диапазоне 641 МПа — от -32 в КТ32 до 609 МПа в КТ26 при среднем значении $\sigma_{cp} = 388,5$

МПа и $s = 210,32$ МПа. Напряжения σ_{12} в этом поверхностном слое 2 раза изменяют знак.

Интенсивность напряжений σ_i в КТ этой поверхности керамики системы № 1 изменяется в диапазоне 912 МПа — от 399 в КТ32 до 1311 МПа в КТ26 при $\sigma_{ср} = 934$ МПа и $s = 249,13$ МПа (рис. 1, б). Покрытие из нитрида титана значительно уменьшает структурную неоднородность σ_i в поверхностном слое межзеренной фазы, примыкающей к зерну. В этом случае σ_i изменяется в диапазоне 625 МПа — от 442 в КТ32 до 1067 МПа в КТ27 при $\sigma_{ср} = 877,1$ МПа и $s = 195,01$ МПа.

Структурная неоднородность напряжений в поверхностном слое межзеренной фазы, примыкающей к матрице. В КТ этой поверхности керамики системы № 1 формируются напряжения σ_{11} , которые изменяются в диапазоне 792 МПа — от -573 в КТ53 до 219 МПа в КТ60 при $\sigma_{ср} = -258,7$ МПа и $s = 232,66$ МПа. В этом поверхностном слое керамики системы № 2 напряжения σ_{11} изменяются в диапазоне 897 МПа — от -682 в КТ52 до 215 МПа в КТ60 при $\sigma_{ср} = -366,2$ МПа и $s = 237,69$ МПа. Напряжения σ_{11} 1 раз изменяют знак на участке КТ59–КТ60 в керамиках обеих систем.

Напряжения σ_{22} в КТ этой поверхности керамики системы № 1 изменяются в диапазоне 660 МПа — от -443 в КТ49 до 217 МПа в КТ45 при $\sigma_{ср} = -78,2$ МПа и $s = 174,64$ МПа. Напряжения σ_{22} изменяют знак на участках КТ43–КТ44, КТ46–КТ47 и дважды на участке КТ52–КТ58. Покрытие увеличивает структурную неоднородность напряжений σ_{22} в анализируемом поверхностном слое; σ_{22} изменяются в диапазоне 802 МПа — от -513 в КТ49 до 289 МПа в КТ43 при $\sigma_{ср} = -94,9$ МПа и $s = 216,34$ МПа. Кривая трижды пересекает нулевую линию: первый раз на участке КТ45–КТ46 и еще дважды на участке КТ53–КТ58.

Напряжения σ_{12} в этом поверхностном слое керамики системы № 1 изменяются в диапазоне 677 МПа — от 90 в КТ50 до 767 МПа в КТ60 при $\sigma_{ср} = 487,7$ МПа и $s = 220,77$ МПа. В керамике системы № 2 напряжения σ_{12} изменяются в диапазоне 739 МПа — от 15 в КТ50 до 754 МПа в КТ60 при $\sigma_{ср} = 417,6$ МПа и $s = 238,58$ МПа. Эти напряжения не изменяют знак в керамике обеих систем.

Интенсивность напряжений σ_i в КТ этой поверхности керамики системы № 1 изменяется в диапазоне 969 МПа — от 411 в КТ50 до 1380 МПа в КТ60 при $\sigma_{ср} = 959,2$ МПа и $s = 283,3$ МПа (рис. 1, в). В керамике системы № 2 интенсивность напряжений σ_i изменяется в диапазоне 954 МПа — от 415 в КТ50 до 1369 МПа в КТ60 при $\sigma_{ср} = 911,5$ МПа и $s = 281,72$ МПа.

Структурная неоднородность напряжений в поверхностном слое матрицы, примыкающей к межзеренной фазе. В КТ этой по-

верхности керамики системы № 1 формируются напряжения σ_{11} , изменяющиеся в диапазоне 550 МПа — от -118 в КТ69 до 432 МПа в КТ62 при $\sigma_{ср} = 72,1$ МПа и $s = 173,38$ МПа. Напряжения 3 раза изменяют знак: на участках КТ66–КТ67, КТ73–КТ74 и КТ77–КТ78. Напряжения σ_{11} в керамике системы № 2 изменяются в диапазоне 262 МПа — от -145 в КТ69 до 117 МПа в КТ62 при $\sigma_{ср} = -19,7$ МПа и $s = 89,71$ МПа. В этом случае σ_{11} 2 раза изменяют знак: на участках КТ65–КТ66 и КТ75–КТ76.

Напряжения σ_{22} в КТ этой поверхности керамики системы № 1 изменяются в диапазоне 631 МПа — от -14 в КТ70 до 617 МПа в КТ61 при $\sigma_{ср} = 103,4$ МПа и $s = 146,47$ МПа. Покрытие TiN благоприятно влияет на напряжения σ_{22} в этом поверхностном слое; σ_{22} изменяются в диапазоне 224 МПа — от -47 в КТ69 до 177 МПа в КТ61 при $\sigma_{ср} = 40,5$ МПа и $s = 67,18$ МПа. При этом не изменяется число смен знака этих напряжений; в двух системах напряжения σ_{22} 2 раза изменяют знак.

Напряжения σ_{12} в КТ этой поверхности керамики системы № 1 изменяются в диапазоне 282 МПа — от 319 в КТ67 до 601 МПа в КТ61 при $\sigma_{ср} = 427,4$ МПа и $s = 81,24$ МПа. В КТ поверхности керамики системы № 2 напряжения σ_{12} изменяются в диапазоне 234 МПа — от 259 в КТ66 до 493 МПа в КТ61 при $\sigma_{ср} = 346$ МПа и $s = 69,29$ МПа. В керамике обеих систем напряжения σ_{12} не изменяют знак в рассматриваемом поверхностном слое.

Интенсивность напряжений σ_i в КТ этой поверхности керамики системы № 1 изменяется в диапазоне 589 МПа — от 560 в КТ67 до 1149 МПа в КТ61 при $\sigma_{ср} = 760,1$ МПа и $s = 167,07$ МПа. Покрытие из нитрида титана положительно влияет на интенсивность напряжений σ_i в этом поверхностном слое; σ_i изменяются в диапазоне 416 МПа — от 451 в КТ66 до 867 МПа в КТ61 при $\sigma_{ср} = 608,7$ МПа и $s = 119,25$ МПа.

Результаты исследования влияния теплового потока на изменение интенсивности напряжений σ_i в поверхностных слоях разных структурных элементов керамики двух систем, находящихся под действием комбинированной нагрузки, представлены на рис. 2. Показаны кривые для КТ22 (поверхность зерна), КТ26 (поверхность межзеренной фазы, примыкающей к зерну), КТ60 (поверхность межзеренной фазы, примыкающей к матрице) и КТ61 (поверхность матрицы, примыкающей к межзеренной фазе). В этих КТ были зафиксированы наибольшие значения интенсивности напряжений при $Q = 2 \cdot 10^7$ Вт/м² для керамики двух систем.

Установлено, что покрытие TiN на 10–20 % уменьшает значения интенсивности напряжений σ_i в поверхностном слое всех структурных элементов керамики системы (TiC–MgO–Al₂O₃)–СЧ32 при изменении теплового потока от $0,5 \cdot 10^7$ до $2 \cdot 10^7$ Вт/м². При этом покрытие не влияет на характер этих кривых, имеющих выраженный максимум при $Q = 1,7 \cdot 10^7$ Вт/м².

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что покрытие толщиной 5 мкм из нитрида титана TiN принципиально не изменяет схему деформирования структурных элементов оксидно-карбидной керамики под действием комбинированной нагрузки и неоднозначно влияет на напряженно-деформированное состояние их поверхностей. Выявлено благоприятное влияние покрытия на напряженно-деформированное состояние поверхностного слоя зерна и матрицы, в котором уменьшается диапазон изменения напряжений σ_{11} в 1,6 и 2,1 раза, σ_{22} в 3,0 и 2,8 раза, σ_{12} в 1,3 и 1,2 раза, σ_i в 1,3 и 1,4 раза соответственно. Диапазон изменения напряжений σ_{22} и σ_i уменьшается в 1,9 и 1,5 раза соответственно в поверхностном слое межзеренной фазы, примыкающей к зерну. При этом покрытие не сужает диапазон изменения напряжений σ_{11} и σ_{12} в этом поверхностном слое. На напряженно-деформированное состояние поверхности межзеренной фазы, примыкающей к матрице, покрытие из TiN оказывает негативное влияние: диапазон изменения напряжений σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i увеличивается на 10–19 %. Увеличение теплового потока от $0,5 \cdot 10^7$ до $1,7 \cdot 10^7$ Вт/м² в условиях действия комбинированной нагрузки приводит к увеличению интенсивности напряжений σ_i в поверхностном слое структурных элементов керамики систем (TiC–MgO–Al₂O₃)–СЧ32 и (TiC–MgO–Al₂O₃)–TiN–СЧ32, а его дальнейшее увеличение до $2 \cdot 10^7$ Вт/м² уменьшает σ_i .

Покрытие из TiN уменьшает стандартное отклонение напряжений σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i в 1,3–1,4 раза только в поверхностном слое матрицы, примыкающей к межзеренной фазе. В КТ поверхности других структурных элементов керамики зафиксировано разнонаправленное влияние покрытия из TiN на стандартное отклонение напряжений, что не позволило выявить определенные зависимости.

Библиографический список

1. **Grigor'ev, S. N.** Influence of thermal loads on the stress-strain state of aluminum-oxide ceramic cutting plates / S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin, M. N. Morgan [et al.] // Russian Engineering Research. — 2012. — Vol. 32, № 5. — P. 473–477.
2. **Кузин, В. В.** Влияние покрытия TiC на напряженно-деформированное состояние пластины из высокоплотной нитридной керамики в условиях нестационарной термоупругости / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2013. — № 9. — С. 52–57.
- Kuzin, V. V.** Effect of a TiC coating on the stress-strain state of a plate of a high-density nitride ceramic under nonsteady thermoelastic conditions / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. A. Volosova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 376–380.
3. **Кузин, В. В.** Неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики под действием внешней нагрузки. Часть 4. Совместное действие силовых и тепловых нагрузок / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, В. Н. Ермо-

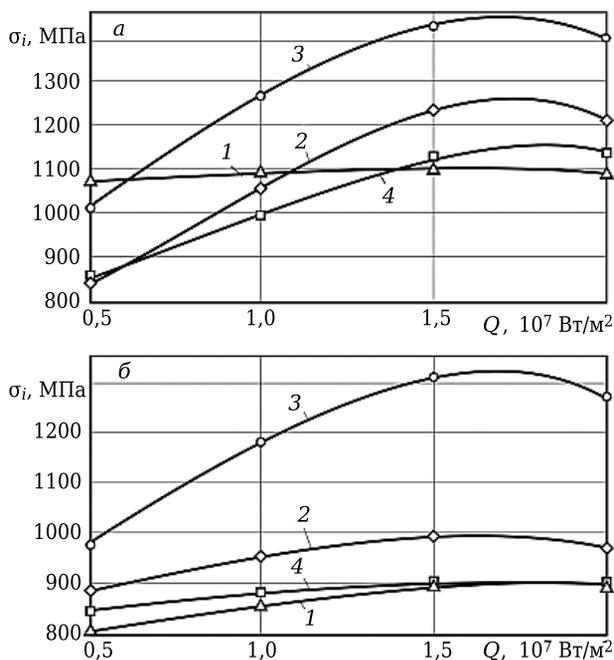


Рис. 2. Влияние теплового потока на интенсивность напряжений σ_i в поверхности зерна (1), межзеренной фазы, примыкающей к зерну (2) и матрице (3), матрицы, примыкающей к межзеренной фазе (4) керамики систем (TiC–MgO–Al₂O₃)–СЧ32 (а) и (TiC–MgO–Al₂O₃)–TiN–СЧ32 (б) под действием комбинированной нагрузки: $F = 0,01$ Н; $P = 4,0 \cdot 10^8$ Па и $Q = 2 \cdot 10^7$ Вт/м²

Такое неоднозначное влияние покрытия из TiN определяет необходимость проведения дополнительных исследований проектирования изделий из оксидно-карбидной керамики для заданных условий эксплуатации.

Данные прикладные научные исследования проведены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (уникальный идентификатор проекта — RFMEFI57414X0003).

лин // Новые огнеупоры. — 2014. — № 2. — С. 29–34.

- Kuzin, V. V.** Stress inhomogeneity in a ceramic surface layer under action of an external load. Part 4. Combined effect of force and thermal loads / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, V. N. Ermolin // Refractories and Industrial Ceramics. 2014. Vol. 55, № 1. — P. 40–44.
4. **Григорьев, С. Н.** Напряженно-деформированное состояние инструментов из нитридной керамики с покрытием / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, М. А. Волосова // Вестник машиностроения. — 2012. — № 6. — С. 64–69.
- Grigor'ev, S. N.** Stress-strain state of a coated nitride-ceramic tool / S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin, M. A. Volosova // Russian Engineering Research. — 2012. — Vol. 32, № 7/8. — P. 561–566.
5. **Kuzin, V. V.** Thermal state of ceramic cutting tools in high-speed cutting / V. V. Kuzin // Russian Engineering Research. — 2004. — Vol. 24, № 9. — P. 32–40.

6. **Grigoriev, S. N.** Prospects for tools with ceramic cutting plates in modern metal working / *S. N. Grigoriev, V. V. Kuzin* // *Glass and Ceramics*. — 2011. — Vol. 68, № 7/8. — P. 253–257.

7. **Кузин, В. В.** Эффективное применение высокоплотной керамики для изготовления режущих и деформирующих инструментов / *В. В. Кузин* // *Новые огнеупоры*. — 2010. — № 12. — С. 13–19.

Kuzin, V. V. Effective use of high density ceramic for manufacture of cutting and working tools / *V. V. Kuzin* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2010. — Vol. 51, № 6. — P. 421–426.

8. **Волосова, М. А.** Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике. Часть 1. Методика исследования / *М. А. Волосова, С. Н. Григорьев, В. В. Кузин* // *Новые огнеупоры*. — 2014. — № 8. — С. 28–31.

Volosova, M. A. Effect of titanium nitride coatings on stress structural inhomogeneity in oxide-carbide ceramic. Part 1. Research procedure / *M. A. Volosova*,

S. N. Grigoriev, V. V. Kuzin // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 338–340.

9. **Kuzin, V. V.** Microstructural model of ceramic cutting plate / *V. V. Kuzin* // *Russian Engineering Research*. — 2011. — Vol. 31, № 5. — P. 479–483.

10. **Kuzin, V. V.** Stress-strain state of ceramic cutting plate / *V. V. Kuzin, V. I. Myachenkov* // *Russian Engineering Research*. — 2011. — Vol. 31, № 10. — P. 994–1000.

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

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

Получено 03.03.15

© М. А. Волосова, С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, 2015 г.

К. т. н. **Ю. Г. Трифонов**¹, д. т. н. **А. Д. Шляпин**², к. т. н. **А. Ю. Омаров**²,
к. т. н. **В. П. Тарасовский**^{2, 3} (✉)

¹ ФГУП ИРЕА «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ», Москва, Россия

² ФГБОУ ВПО «Московский государственный индустриальный университет», Москва, Россия

³ ЗАО «НТЦ «Бакор», Москва, г. Щербинка, Россия

УДК 666.762.1-492.2.017:620.186

ВЫСОКОПОРИСТЫЙ ПРОЧНЫЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ ИЗ ПОРОШКА, ПОЛУЧЕННОГО ХИМИЧЕСКИМ ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА, СОДЕРЖАЩЕГО ЛИТИЙ

Показано, что методом химического диспергирования можно получать порошки с заданной морфологией частиц. Проведенное компьютерное моделирование структуры керамики позволяет прогнозировать ее свойства. Получен керамический материал с открытой пористостью 43–45 % и пределом прочности при изгибе 60–65 МПа.

Ключевые слова: химическое диспергирование, алюминий-литиевый сплав, пористая керамика, пластинчатый порошок, легированный гидроксид.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1, 2] были подробно описаны особенности порошков гидроксида алюминия, образующегося в результате химического диспергирования алюминиевых сплавов. Было показано,

что методом химического диспергирования могут быть получены порошки, обладающие уникальным фазовым составом и своеобразной морфологией частиц и агломератов. Подробно описан порошок гидроксида алюминия, образующийся в результате химического диспергирования алюминиевого сплава В-1469, содержащего литий [3]. На основании проведенных исследований показано, что порошок имеет особое пластинчатое строение. Пласти-



В. П. Тарасовский
E-mail: tarasvp@mail.ru

ны порошка имеют толщину 1,0–1,5 нм, а наибольший линейный размер пластины 0,2–0,5 мкм. Порошок с такой морфологией частиц был получен впервые. Частицы порошка пластинчатой формы могут образовывать различные типы микроструктуры при получении из них керамических материалов. В настоящей работе изучен керамический материал из полученного ранее порошка по методике, приведенной в работе [3].

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходный порошок гидроксида алюминия получали методом химического диспергирования алюминиевой стружки, содержащей литий. Для получения 200 г порошка для исследования было использовано 150 г алюминиевой стружки и 850 мл 2 М водного раствора NaOH. В результате протекающей экзотермической реакции между алюминиевой стружкой и щелочным раствором образовывался осадок легированного гидроксида алюминия. Осадок многократно промывали до достижения pH = 8,7. Промытый осадок сушили при 70 °С, затем прокаливали при 1350 °С в течение 1 ч. Результаты исследований порошка после синтеза на рентгеновском анализаторе «GNR Explorer 3000» показали, что порошок в основном состоит из оксида алюминия в виде корунда. Микроструктура порошка после сушки показана на рис. 1 (РЭМ «Quanta 3D FEG»).

В синтезированный порошок вводили 10 %-ный водный раствор поливинилового спирта марки 11/2 и высушивали шихту в сушильном шкафу при 100 °С до постоянной массы. Из подготовленной пресс-шихты на гидравлическом прессе ПМ-50 формовали образцы в виде призм размерами 7×7×35 мм и цилиндров диаметром 8 и высотой 12 мм. Давление прессования 2,5 т/см². Полученные образцы обжигали при 1500 °С в течение 1 ч на воздухе (скорость нагрева 300 °С/ч).

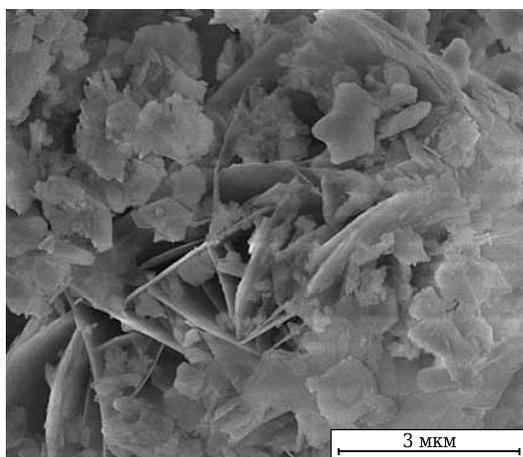


Рис. 1. Микроструктура исходного порошка после сушки при 70 °С

СТРУКТУРА КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Микроструктура образца керамики после обжига показана на рис. 2. На основании анализа микроструктуры керамики можно сделать вывод, что ею унаследованы характерные признаки структуры исходного порошка. В структуре керамики можно наблюдать пластинчатые кристаллы, образующие некоторый каркас при их пересечении. Наблюдаются как открытые поры и каналы, так и закрытые поры. Размер пор не превышает 1 мкм. Поры, очевидно, представляют собой систему сообщающихся каналов. Для более подробного изучения особенностей микроструктуры образца ионным пучком микроскопа было выполнено 7 кросс-сечений вдоль одной прямой. Одна из фотографий микроструктуры показана на рис. 3. На основании анализа этих фотографий можно сделать вывод, что образец должен обладать высокими пористостью и прочностью. Высокие значения пористости и прочности должны достигаться вследствие того, что структура керамики сложена из ориентированных определенным образом пластинчатых кристаллов оксида алюминия.

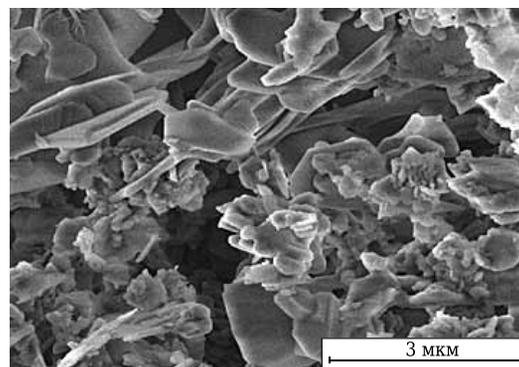


Рис. 2. Микроструктура образца керамики после спекания

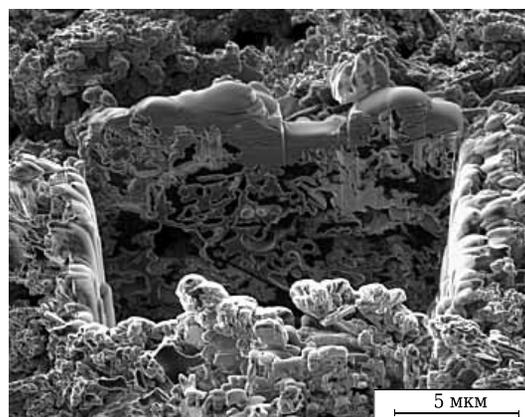


Рис. 3. Микроструктура образца керамики, полученная в результате компьютерного моделирования структуры

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

В результате проведенных исследований установлено, что средняя плотность образца из исследуемого материала $1,7 \text{ г/см}^3$. Плотность материалов, получаемых по описываемой в настоящей работе технологической схеме ранее из безлитиевой алюминиевой стружки [1, 2] (далее «блм»), составляла $2,4\text{--}2,9 \text{ г/см}^3$. Кажущаяся плотность промышленного пористого материала, содержащего 40 % Al_2O_3 и 60 % SiO_2 (далее «пром»), составляет $2,2 \text{ г/см}^3$ [4]. За показатель свойства принимали среднеарифметическое значение результатов испытаний 10 образцов. Открытая пористость изучаемого образца 45,5 %, образца «пром» 41 %, образца «блм» от 5 до 11 %. Общая пористость для исследуемого материала составила 53 %, образца «пром» 43 %, образца «блм» от 8 до 17 %. Закрытая пористость исследуемого материала составила 8,5 % (образца «пром» 2 %, образца «блм» 1 %).

Для общей оценки прочностных свойств материала определяли предел прочности при статическом изгибе. Предел прочности при изгибе

исследуемого материала составил 60–65 МПа, образца «пром» 34–40 МПа, образца «блм» 25–40 МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом химического диспергирования можно получать порошки с заданной морфологией частиц. Керамические материалы из пластинчатых частиц обладают высокими пористостью и прочностью.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения научно-исследовательской работы «Технология, структура и свойства новых алюмооксидных керамик из химически диспергированных сплавов алюминия с цирконием, ванадием и молибденом» по государственному заданию № 11.425.2014/К на оборудовании Центра коллективного пользования «Научно-технологические технологии в машиностроении».

Библиографический список

1. Трифонов, Ю. Г. Метод химического диспергирования как способ получения нанодисперсного порошка оксида алюминия для изготовления конструкционных нанокерамик с уникальными свойствами / Ю. Г. Трифонов, А. Д. Шляпин, В. П. Алехин [и др.] // Нанотехнология. — 2013. — № 3. — С. 9–13.

2. Шляпин, А. Д. Структура и фазовый состав нового керамического материала / А. Д. Шляпин, А. Ю. Омаров, Ю. Г. Трифонов // Новые огнеупоры. — 2012. — № 12. — С. 31–35.

Shlyapin, A. D. New ceramic material structure and phase composition / A. D. Shlyapin, A. Yu. Omarov, Yu. G. Trifonov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 53, № 6. — P. 391–394

3. Трифонов, Ю. Г. Изучение порошков, полученных методом химического диспергирования алюминиелитиевых сплавов / Ю. Г. Трифонов, А. Ю. Омаров, Н. А. Касатова [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 3. — С. 28–32.

4. Гаршин, А. П. Керамика для машиностроения / А. П. Гаршин, В. М. Гропянов, Г. П. Зайцев [и др.]. — М.: Научтехлитиздат, 2003. — 384 с. ■

Получено 22.09.14

© Ю. Г. Трифонов, А. Д. Шляпин,
А. Ю. Омаров, В. П. Тарасовский, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**ASEAN
Ceramics
2015 Bangkok**

ASEAN Ceramics 2015

9th -11th September 2015 BITEC | Bangkok | Thailand

Southeast Asia's international exhibition of machinery, technology and materials for manufacturing whiteware, heavy clay and advanced ceramics.



**Южноазиатская международная
выставка по керамике —
ASEAN Ceramics 2015**



9–11 сентября 2015 г.

г. Бангкок, Таиланд

<http://aseanceramics.com/>

УДК 533.6:628.5

СНИЖЕНИЕ ЭНЕРГОЕМКОСТИ АСПИРАЦИОННЫХ УКРЫТИЙ ЗА СЧЕТ АЭРОДИНАМИЧЕСКОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ ЩЕЛЕВЫХ НЕПЛОТНОСТЕЙ

Представлены результаты экспериментального исследования аэродинамического сопротивления щелевых неплотностей аспирационного укрытия. Предложены меры по снижению расхода воздуха, поступающего через неплотности за счет механического экранирования. Найдены размеры экранов, способствующих снижению производительности аспирационной системы.

Ключевые слова: аспирационное укрытие, перегрузки сыпучих материалов, снижение энергоёмкости аспирационных систем.

ВВЕДЕНИЕ

Аспирационные укрытия являются наиболее эффективным способом локализации пылегазовых выделений, но имеют высокую энергоёмкость. В работе [1] рассматриваются способы снижения энергоёмкости систем аспирации. Энергоёмкость аспирационного укрытия можно понизить с помощью уменьшения объема воздуха, поступающего в укрытие вследствие эжекции воздуха потоком сыпучего материала, а также поступающего в укрытие через неплотности или технологические проемы. Метод снижения объема эжектируемого воздуха рассмотрен в статьях [2–6]. В работе [5] обсуждается метод уменьшения пылеуноса за счет использования закрученных потоков. Способы снижения объема воздуха, поступающего через неплотности, рассмотрены в статьях [7–15]. Были использованы различные методы математического моделирования, вычислительный и натурный эксперимент. Для снижения расхода всасываемого воздуха использовали прямолинейные механические экраны. Цель настоящей работы — экспериментальное исследование воздействия механических экранов, в том числе в виде уголков, на изменение аэродинамического сопротивления входа в щелевую неплотность аспирационного укрытия.

АСПИРАЦИОННОЕ УКРЫТИЕ С НЕПЛОТНОСТЬЮ, ОБОРУДОВАННОЙ ГОРИЗОНТАЛЬНЫМ КОЗЫРЬКОМ

Экспериментальная установка (рис. 1, а) представляет собой короб с подведенной к нему вы-

тяжкой. С торцевой стороны короба находится щель, ширина которой фиксирована. Для измерения давлений внутри укрытия выведены два штуцера: один для замера статического давления, второй, находящийся в трубе вытяжного

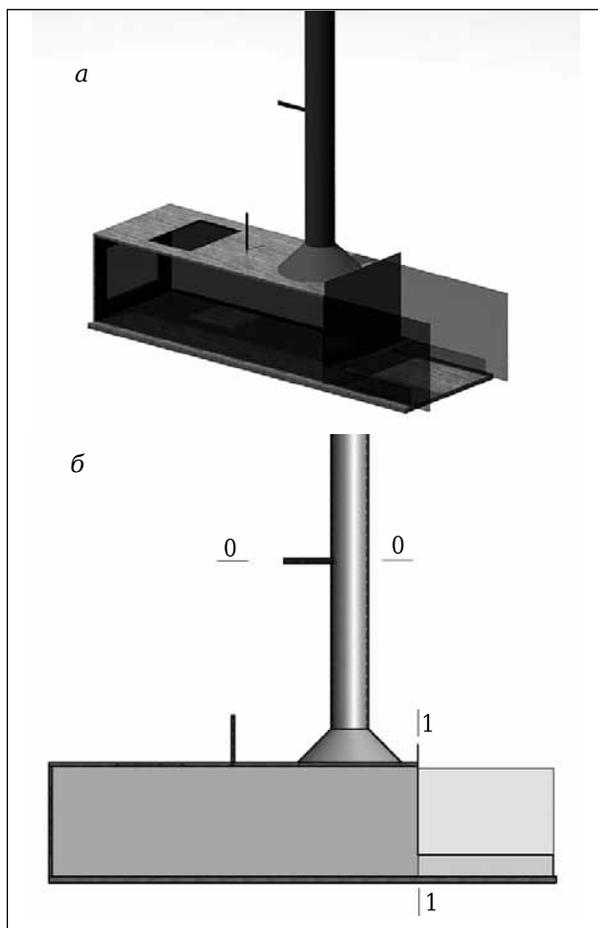


Рис. 1. Модель аспирационного укрытия: а — общий вид; б — вид сбоку

✉
К. И. Логачёв
E-mail: kilogachev@mail.ru

устройства, — для замера статического и динамического давлений. Стенки укрытия выполнены из прозрачного материала. Зона всасывания контролируется прозрачными стенками и по ширине равна ширине самого укрытия.

Коэффициент гидравлического сопротивления ζ неплотности, оборудованной горизонтальным козырьком (рис. 2), определяли с помощью формулы (рис. 1, б) [16, 17]:

$$\zeta = \frac{F_0^2 (P_{at} - P_u)}{F_d^2 P_d} \quad (1)$$

где F_0 — площадь потока воздуха в сечении 0–0, м²; F_1 — площадь потока воздуха в сечении 1–1, м²; P_{at} — атмосферное давление, Па; P_u — среднее значение полного статического давления в укрытии, Па; P_d — динамический напор потока воздуха в сечении 0–0, Па.

В ходе опытов вначале исследовали влияние длины козырька на аэродинамическое сопротивление входа укрытия в виде прямоугольного щелевого отверстия (см. рис. 2). Скорость вращения вытяжного вентилятора постоянная. Длина козырька изменяется в пределах $l = 0 \div 2,5$ калибра, 1 калибр — ширина прямоугольного отверстия входа укрытия (60 мм).

Козырек представляет собой сборную единицу, состоящую из тонких металлических пластин размерами 1×10×435 мм. Пластины присоединяют вплотную одна к другой таким образом, что с каждой новой прикрепленной пластиной длина козырька увеличивается на 10 мм, скрепляют пластины магнитной лентой. Козырек устанавливают вплотную к коробу укрытия. Подсосы воздуха, помимо поступающего через входное прямоугольное отверстие, отсутствуют либо крайне незначительны, и их воздействием можно пренебречь. Эксперимент повторяют 3 раза.

Замеряемые величины: динамическое давление в трубе P_d , мм сп. ст. (миллиметры спиртового столба); разность атмосферного давления и

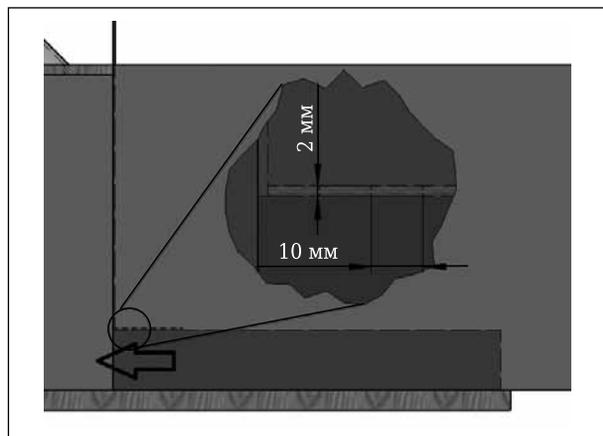


Рис. 2. Козырек над щелевой неплотностью укрытия, вид сбоку

статического давления разрежения в укрытии $P_{at} - P_u$, мм сп. ст.; температура среды $t_{изм}$, °С. Расчетные величины: скорость w_1 потока воздуха в сечении 1–1, м/с (см. рис. 1, б), коэффициент местного сопротивления (к. м. с.) щелевой неплотности ζ .

Динамическое давление в трубе измеряли при помощи спиртового микроманометра типа ММН-2400 с вращающейся измерительной трубкой. Разность атмосферного давления и статического давления разрежения в укрытии $P_{at} - P_u$ измеряли спиртовым микроманометром с наклонной измерительной трубкой, угол наклона которой к горизонтали 5°, длина измерительной трубки достигает 1 м. Данный прибор градуируется в соответствии со шкалой ММН-2400. Большая длина трубки и небольшой угол наклона позволяют измерить колебания давлений, которые невозможно уловить с помощью микроманометра ММН-2400. Температуру измеряли спиртовым термометром с пределом измерений от -50 до +50 °С.

Скорость потока воздуха в сечении 1–1 (см. рис. 1, б) рассчитывали следующим образом:

$$w_1 = w_0 \frac{F_0}{F_1} = \frac{F_0}{F_1} \sqrt{2P_d/\rho}$$

где w_1 — скорость воздушного потока в сечении 1–1, м/с; w_0 — скорость воздушного потока в сечении 0–0, м/с; ρ — плотность окружающего воздуха, кг/м³, при температуре $t_{изм}$, °С; P_d — динамическое давление в трубе, Па.

Результаты трех экспериментов представлены на рис. 3. Показана зависимость величины δ , %, отклонения к. м. с. неплотности с козырьком ζ_1 от к. м. с. без него ζ_0 от длины козырька l ;

$$\delta = \frac{\zeta_1 - \zeta_0}{\zeta_0} \cdot 100. \quad (2)$$

Наибольший эффект дает козырек длиной 0,5–0,7 калибра. К. м. с. щелевой неплотности увеличивается более чем на 28 %. Это коррелируется с результатами, полученными в трудах [7, 10]. Основополагающее действие на увеличение к. м. с. оказывает отрыв воздушного потока (рис. 4).

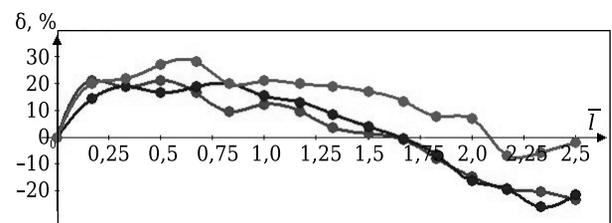


Рис. 3. Изменение величины δ в зависимости от $\bar{l} = l/B$ для щелевой неплотности, экранированной горизонтальным козырьком

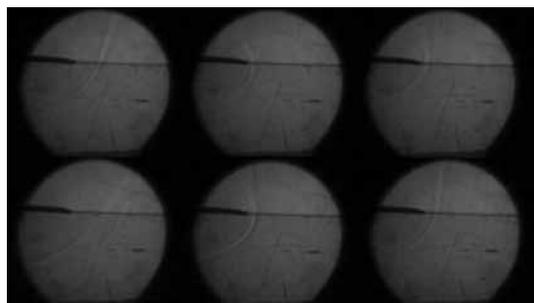


Рис. 4. Снимки эффекта отрыва потока воздуха с края козырька, полученные при помощи шлирен-метода

АСПИРАЦИОННОЕ УКРЫТИЕ СО ЩЕЛЕВОЙ НЕПЛОТНОСТЬЮ, ОБОРУДОВАННОЙ ГОРИЗОНТАЛЬНЫМ КОЗЫРЬКОМ И ТОНКОЙ ПЛАСТИНОЙ

Рассмотрим щелевую неплотность с горизонтальным козырьком постоянной длины 0,67 калибра и механическим экраном в виде прямоугольной пластины шириной 1,4 калибра, который установлен на направляющие после козырька, передвижение его осуществляется также по направляющим. Исследованы четыре принципиальных положения механического экрана в пространстве (рис. 5) и удаления его $\bar{r} = r / B$ от щелевой неплотности.

Результаты эксперимента представлены в виде изменения величины отклонения δ , % в зависимости от расстояния \bar{r} , калибр (рис. 6):

$$\delta = \frac{\zeta_2 - \zeta_1}{\zeta_1} \cdot 100,$$

где ζ_2 — к. м. с. неплотности с козырьком и пластиной; ζ_1 — к. м. с. с козырьком, но без пластины. Увеличение ζ_2 относительно ζ_1 примерно на 10 % наблюдается для схемы 3 при удалении пластины на расстояние $\bar{r} = 1,0 \div 1,9$ калибра, а для схемы 4 при $\bar{r} = 0,8 \div 1,8$ калибра. Наибольшее значение $\delta \approx 14$ % достигается при расположении пластины по схеме 4 при $\bar{r} = 1,2 \div 1,35$ калибра. Заметим, что наибольшее снижение к. м. с. плотности ζ_2 (более чем на 50 %) имеет при расположении пластины по схеме 2 при $\bar{r} = 0,67$ калибра.

АСПИРАЦИОННОЕ УКРЫТИЕ СО ЩЕЛЕВОЙ НЕПЛОТНОСТЬЮ, ОБОРУДОВАННОЙ ГОРИЗОНТАЛЬНЫМ КОЗЫРЬКОМ И УГЛОВЫМ ЭКРАНОМ

В серии экспериментов исследовали влияние механического экрана в виде прямого двугранного уголка и его положения в пространстве относительно всасывающего щелевидного отверстия (рис. 7) на аэродинамическое сопротивление входа в неплотность укрытия.

Горизонтальный козырек имел постоянную длину 0,42 калибра. Исследовали два аэродинамических экрана в виде прямого двугранного уголка

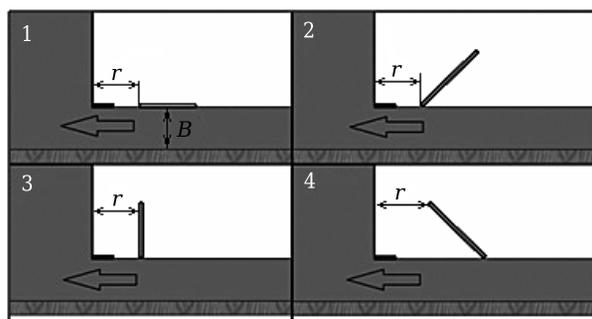


Рис. 5. Схемы 1–4 расположения плоской пластины

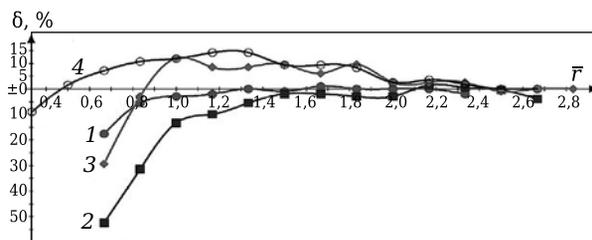


Рис. 6. Изменение величины δ в зависимости от $\bar{r} = r / B$; схемы расположения плоской пластины указаны на кривых

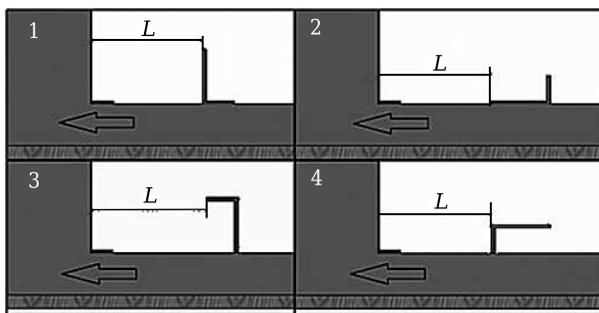


Рис. 7. Схемы (1–4) расположения двугранного уголка

со сторонами размерами 0,83×0,67 и 1,4×0,67 калибра. Величину δ определяли аналогично тому, как в опытах с аспирационным укрытием со щелевой неплотностью, оборудованной горизонтальным козырьком и тонкой пластиной (рис. 8).

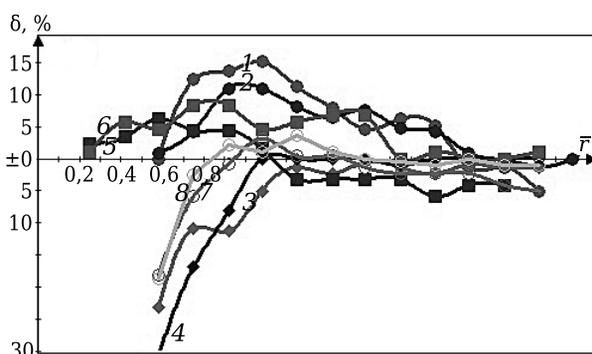


Рис. 8. Изменение величины δ в зависимости от $\bar{r} = L / B$: 1, 3, 5, 7 — уголок размерами 0,83 × 0,67; 2, 4, 6, 8 — уголок размерами 1,4 × 0,67; 1, 2 — схема 1; 3, 4 — схема 2; 5, 6 — схема 3; 7, 8 — схема 4

Схема 1 наиболее благоприятствует повышению к. м. с. щелевой неплотности при $\bar{r} = 0,9 \div 1,2$ калибра. Наибольшее значение $\delta \approx 15\%$ наблюдается при $\bar{r} = 1,08$ калибра.

**СЕРИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОПТИМАЛЬНЫХ
РАЗМЕРОВ ДВУГРАННОГО УГОЛКА**

Была проведена серия экспериментов, в которой длина горизонтального козырька равна 1 калибру, механический экран в виде прямого двугранного уголка представляет собой сборную единицу, состоящую из длинных металлических пластин размерами $1 \times 10 \times 435$ мм, плотно прилегающих одна к другой и скрепленных магнитной лентой. Механический экран в виде прямого двугранного уголка (рис. 9) имеет два измерения: m — длина вертикальной стороны уголка, n — длина горизонтальной стороны. Подбор оптимальных длин сторон осуществляется в интервале $0,17-1$ калибр. Перемещение и оценка удаления механического экрана от щелевой неплотности осуществляются так же, как и в предыдущей серии опытов.

Отклонение δ определяли по формуле (2), где ζ_2 — к. м. с. неплотности, оборудованной горизонтальным козырьком и уголком; ζ_1 — к. м. с. неплотности, оборудованной только горизонтальным козырьком.

На рис. 10 изображена зависимость величины δ от расстояния до горизонтального козырька $\bar{r} = L / B$. Кривые 1–6 соответствуют величинам длины горизонтальной части уголка n/B , равной $1/6, 1/3, 1/2, 2/3, 5/6$ и 1.

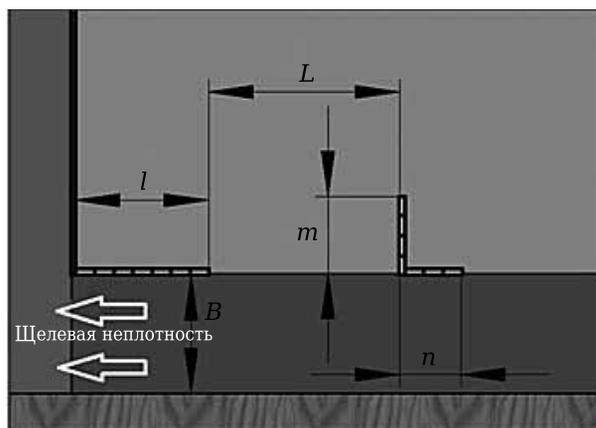


Рис. 9. Щелевая неплотность аспирационного укрытия, снабженная горизонтальным козырьком и уголком

При $m/B = 1/6, n/B = 1/6 - 1$ (см. рис. 10, а) снабжение щелевой неплотности с горизонтальным козырьком и экраном в виде уголка не способствует повышению к. м. с., а, напротив, снижает его. Исключение составляют экспериментальные замеры при $n/B = 1/2$ и $\bar{r} = 0,17$ калибра (см. рис. 10, а, кривая 3) и при $\bar{r} > 1,5$ калибра (см. рис. 10, а, кривые 2 и 4). Увеличение к. м. с. в этом случае достигает 2%. При увеличении размеров уголка δ изменяется более существенно. Максимальное увеличение δ достигает: 7% при $m/B = 1/3, n/B = 1/6$ в диапазоне $\bar{r} = 0,3 \div 0,5$ калибра (см. рис. 10, б, кривая 1); 11% при $m/B = 1/2, n/B = 1/6, \bar{r} = 0,5$ калибра (см. рис. 10, в, кривая 1); 12% при $m/B = 2/3, n/B = 1/2, \bar{r} = 0,7$ калибра (см. рис. 10, г, кривая 3); 12% при $m/B = 5/6, n/B = 1/6$ в диапазоне $\bar{r} = 0,5 \div 0,7$ калибра (см. рис. 10, д, кривая 1); 12% при

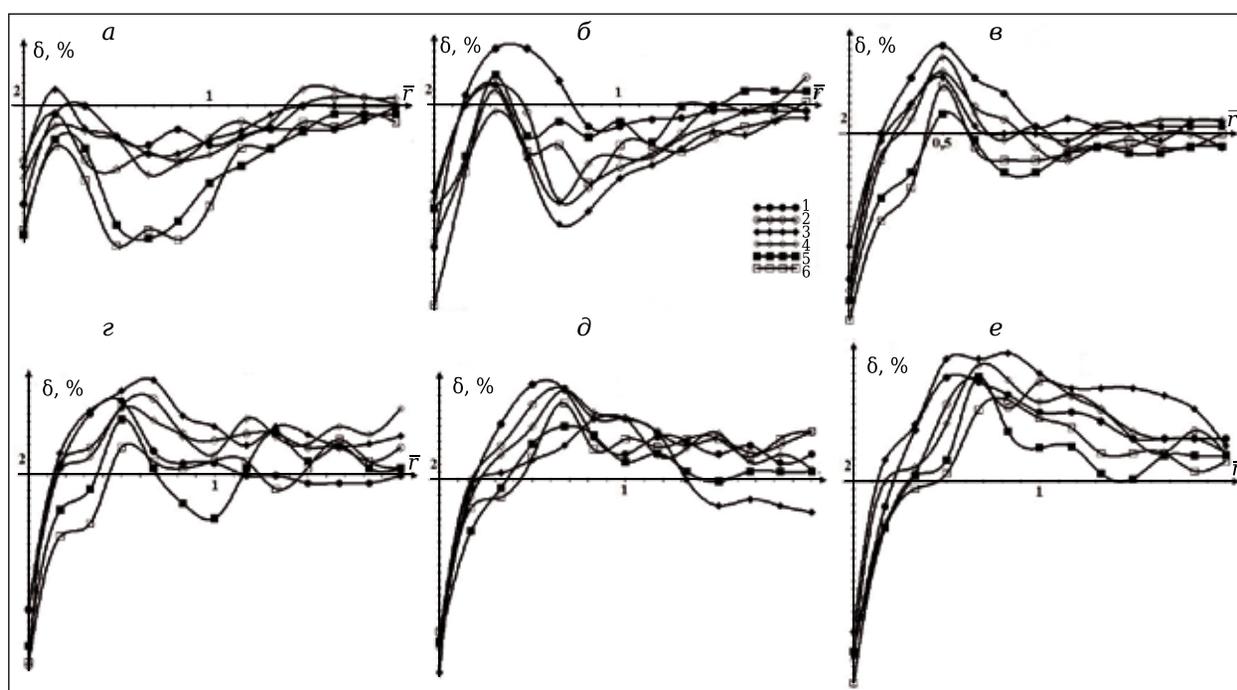


Рис. 10. Изменение величины δ в зависимости от $\bar{r} = L / B; m/B$: а — $1/6$; б — $1/3$; в — $1/2$; г — $2/3$; д — $5/6$; е — 1

$m/B = 1$, $n/B = 1/6$ в диапазоне $\bar{r} = 0,5 \div 0,7$ калибра (см. рис. 10, е, кривая 1); 16 % при $m/B = 1$, $n/B = 1/2$ в диапазоне $\bar{r} = 0,5 \div 0,9$ калибра (см. рис. 10, е, кривая 3).

Таким образом, при снабжении щелевой неплотности с горизонтальным козырьком экраном в виде уголка высотой 1 калибр и шириной 0,5 калибра на расстоянии до козырька в диапазоне 0,5–1 калибр к. м. с. увеличится на величину более 16,6 %.

В инженерной практике соотношение для расхода воздуха, поступающего в укрытия через неплотности, имеет вид

$$G = S \sqrt{\frac{2p\rho_0}{\zeta}}, \quad (3)$$

где S — площадь неплотностей укрытия, m^2 ; p — разрежение, поддерживаемое в укрытии, Па; ζ — к. м. с. неплотности; ρ_0 — плотность окружающей среды, kg/m^3 .

Поэтому величину отклонения δ_G , %, расхода G_2 , поступающего через неплотность, оборудованную экранами, от расхода G_1 , поступающего в неплотность без экранов, рассчитывают по формуле

$$\delta_G = \frac{G_2 - G_1}{G_1} \cdot 100 = \left(\sqrt{\frac{1}{0,016 + 1}} - 1 \right) \cdot 100. \quad (4)$$

Как показали эксперименты, при оборудовании неплотности горизонтальным козырьком и угловым экраном найденная максимальная величина отклонения $\delta \approx 45$ %, расход воздуха через неплотность снижается на $\delta_G \approx 17$ %.

При использовании решетки козырьков из тех же металлических пластин размерами $1 \times 10 \times 435$ мм общей длиной 0,7 калибра, наклоненных под углом 45° , расстояние между которыми 0,117 калибра (рис. 11), к. м. с. входа в неплотность составит $\zeta_2 = 1,82$, $\zeta_0 = 1,24$. Тогда $\delta \approx 47$ %, $\delta_G \approx 18$ %.

Библиографический список

1. **Логачёв, И. Н.** Способы и средства снижения энергоёмкости аспирационных систем при перегрузках сыпучих материалов / *И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова* // Новые огнеупоры. — 2013. — № 6. — С. 66–70.

Logachev, I. N. Methods and Means of Reducing the Power Requirements of Ventilation Systems in the Transfer of Free-Flowing Materials / *I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 3. — P. 258–262.

2. **Логачёв, И. Н.** Методы снижения энергоёмкости систем аспирации. Часть 1. Вывод гидродинамических уравнений эжекции воздуха потоком сыпучего материала в перфорированном желобе с байпасной камерой / *И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 2. — С. 51–56.

Logachev, I. N. Methods of Reducing the Power Requirements of Ventilation Systems. Part 1. Derivation of Hydrodynamic Equations of Air Ejection by a Stream of Free-Flowing Material in a Perforated Trough with Bypass Chamber / *I. N. Logachev, K. I. Logachev,*

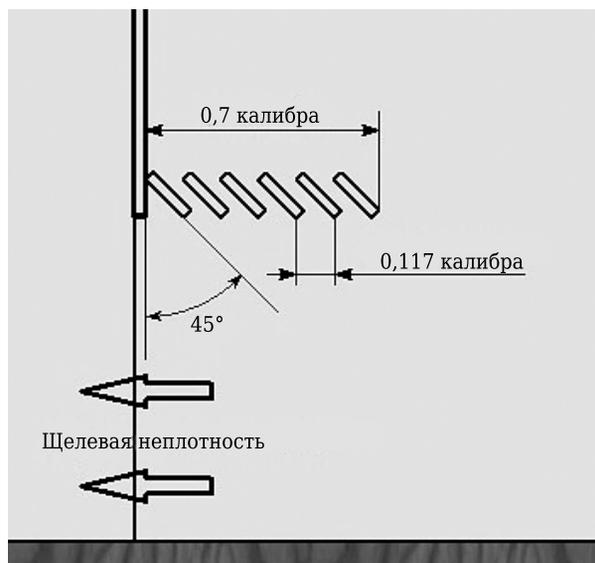


Рис. 11. Решетка козырьков

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На разработанной экспериментальной установке аспирационного укрытия со щелевой неплотностью проведены экспериментальные исследования влияния горизонтальных, вертикальных, двугранных непроницаемых пластин (козырьков) на к. м. с. входа в щелевую неплотность. Показано, что оборудование щелевой неплотности горизонтальным козырьком длиной 0,5–0,7 калибра и уголком высотой 1 калибр и шириной 0,5 калибра на расстоянии до козырька в диапазоне 0,5–1 калибр позволяет снизить расход воздуха более чем на 17 %.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №14-41-08005р_офи_м) и совета по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-103.2014.1).

O. A. Averkova [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 1. — P. 70–76.

3. **Логачёв, И. Н.** Методы снижения энергоёмкости систем аспирации. Часть 2. Определение эффективности использования рециркуляционных течений / *И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова* // Новые огнеупоры. — 2014. — № 4. — С. 60–64.

Logachev, I. N. Methods of Reducing the Power Requirements of Ventilation Systems. Part 2. Determining the Efficiency of Recirculating Flows / *I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 2. — P. 164–168.

4. **Логачёв, И. Н.** Методы снижения энергоёмкости систем аспирации. Часть 3. Расчет погрузочного устройства и предложения по его совершенствованию / *И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова* // Новые огнеупоры. — 2014. — № 6. — С. 57–61.

Logachev, I. N. Methods of Reducing the Power Requirements of Ventilation Systems. Part 3. Design of

Loading Device and Suggestions for its Improvement / *I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2014. — Vol. 55, № 3. — P. 255–260.

5. **Логачёв, И. Н.** Методы снижения энергоёмкости систем аспирации. Часть 4. Теоретические предпосылки создания пылелокализирующих устройств с закрученными воздушными потоками / *И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова* [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2014. — № 8. — С. 53–58.

Logachev, I. N. Methods of Reducing the Power Requirements of Ventilation Systems. Part 4. Theoretical Prerequisites for the Creation of Dust Localizing Devices with Swirling Air Flows / *I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova* [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 365–370.

6. **Logachev, I. N.** Industrial air quality and ventilation: controlling dust emissions / *I. N. Logachev, K. I. Logachev*. — Boca Raton : CRC Press, 2014. — 417 p.

7. **Аверкова, О. А.** Численное моделирование воздушных течений на входе в щелевые неплотности аспирационных укрытий / *О. А. Аверкова, В. Ю. Зоря, И. Н. Логачёв* [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2010. — № 5. — С. 31–36.

Averkova, O. A. Numerical simulation of air currents at the inlet to slot leaks of ventilation shelters / *O. A. Averkova, V. Yu. Zorya, I. N. Logachev* [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2010. — Vol. 51, № 3. — P. 177–182.

8. **Аверкова, О. А.** Моделирование отрыва потока на входе в щелевые неплотности аспирационных укрытий / *О. А. Аверкова, И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв* // *Новые огнеупоры*. — 2012. — № 10. — С. 56–60.

9. **Аверкова, О. А.** Моделирование отрывных потоков на входе в круглые всасывающие каналы с кольцевыми экранами / *О. А. Аверкова, И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв* [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2013. — № 10. — С. 57–61.

Averkova, O. A. Modeling Detached Flows at the Inlet to Round Suction Flues With Annular Screens / *O. A. Averkova, I. N. Logachev, K. I. Logachev* [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 425–429.

10. **Логачёв, И. Н.** Моделирование отрывных течений вблизи всасывающей щели / *И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, В. Ю. Зоря* [и др.] // *Вычислительные методы и программирование*. — 2010. — Т. 11, № 1. — С. 43–52.

11. **Логачёв, И. Н.** Математическое моделирование отрывных течений при входе в экранированный плоский канал / *И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова* // *Вычислительные методы и программирование*. — 2010. — Т. 11, № 1. — С. 68–77.

12. **Логачёв, И. Н.** Математическое моделирование струйного течения воздуха при входе в плоский канал с козырьком и непроницаемым экраном / *И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова* // *Вычислительные методы и программирование*. — 2010. — Том 11, № 2. — С. 160–167.

13. **Аверкова, О. А.** Моделирование потенциальных течений с неизвестными границами на основе стационарных дискретных вихрей / *О. А. Аверкова, И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв* // *Вычислительные методы и программирование*. — 2011. — Т. 12, № 2. — С. 213–219.

14. **Аверкова, О. А.** Моделирование отрыва потока на входе во всасывающие каналы в областях с разрезами / *О. А. Аверкова, И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв* // *Вычислительные методы и программирование*. — 2012. — Т. 13, № 2. — С. 298–306.

15. **Аверкова, О. А.** Закономерности отрывного течения при входе в выступающий канал с экранами / *О. А. Аверкова, И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв* [и др.] // *Ученые записки ЦАГИ*. — 2013. — Т. 44, № 2. — С. 33–49.

Averkova, O. A. The principles of separated flow at the inlet of the protruding duct with screens / *O. A. Averkova, I. N. Logachev, K. I. Logachev* [et al.] // *TsAGI Sci. J.* — 2013. — Issue 2. — P. 219–243.

16. **Идельчик И. Е.** Справочник по гидравлическим сопротивлениям ; 3-е изд. / *И. Е. Идельчик*. — М. : Машиностроение, 1992. — 672 с.

17. **Велецкий, Р. К.** Измерение параметров пылегазовых потоков в черной металлургии / *Р. К. Велецкий, Н. Н. Григина*. — М. : Металлургия, 1979. — 77 с. ■

Получено 15.01.15

© *К. И. Логачёв, И. В. Ходаков, О. А. Аверкова, 2015 г.*

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Ceramitec 2015 — Технологии, Инновации, Материалы

20–23 октября 2015 г.

г. Мюнхен, Германия

<http://www.ceramitec.de/en/home>

УДК 666.76.017:620.192.46

МЕТОД ОБЪЕМНОЙ ДЕФЕКТΟΣКОПИИ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, КИРПИЧНОЙ КЛАДКИ И ЖАРОПРОЧНОГО БЕТОНА УДАРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Приведены описание и физическое обоснование метода дефектоскопии массивных конструкций, например стен, колонн, фундаментов, из огнеупорных материалов и кирпичной кладки на примере исследования бетонных конструкций. Метод позволяет проводить дефектоскопию бетона с различными заполнителями, в том числе с пористыми, например с керамзитом. Это сближает проблемы дефектоскопии бетона с проблемами дефектоскопии кирпичной кладки и конструкций из огнеупорных материалов. Метод основан на локальном возбуждении стоячих волн поперек стены множественными ударными импульсами. Полученные экспериментальные данные показывают, что при достижении определенного количества дефектов стоячие волны не возбуждаются, т. е. имеет место процесс их полного демпфирования.

Ключевые слова: дефектоскопия, бетон, огнеупорные конструкции, собственные колебания, стоячие волны, ударные импульсы, демпфирование.

Среди объектов, недостаточно охваченных дефектоскопией для обнаружения трещин, необходимо особо выделить конструкции из огнеупорных материалов и кирпичную кладку, обследуемые методами неразрушающего контроля. Для определения прочностных характеристик бетона разработано достаточно много методик и создано достаточно много различной аппаратуры [1, 2]. В том числе созданы специальные ультразвуковые приборы [3]. Ультразвуковая дефектоскопия изделий из бетона заводского производства без заполнителя или с редким равномерно распределенным заполнителем осуществляется вполне успешно. Тем не менее проблема дефектоскопии продольными (объемными) волнами остается не решенной полностью. Причина в том, что для большинства бетонных объектов в качестве заполнителя используются камни различной формы и различного размера. Нередко изначально отсутствует полное сцепление камней с бетоном. Следовательно, препятствия, рассеивающие зондирующие ультразвуковые волны, расположены хаотично.

Влияние препятствий определяется их размерами относительно длины зондирующей волны. Учитывая, что частота ультразвуковых зондирующих волн специальных дефектоскопов,

предназначенных для контроля бетона, находится в диапазоне 20–50 кГц и диапазон скоростей звука в бетоне составляет 3500–5000 м/с, нетрудно определить, что длина волны составляет 0,1 м и более. Это означает, что размеры препятствий соизмеримы с длиной волны или значительно меньше ее. В первом случае происходит когерентное (дифракционное) рассеяние волн, во втором случае мощность зондирующего импульса рассеивается по экспоненциальному закону [4]. Действительно, как показывает практика, если в бетоне имеются большие камни, то на экране дефектоскопа вначале появляются импульсы, отраженные от этих камней. Это дифракционное рассеяние ультразвуковых волн делает дефектоскопию невозможной, потому что более удаленные отражатели, в том числе и задняя стенка объекта, не видны. Во втором случае, при очень плотном наполнении бетона мелкими гладкими камнями, особенно керамзитом, рассеяние настолько интенсивное, что на экране дефектоскопа полностью отсутствуют какие-либо отраженные импульсы.

В качестве альтернативы предлагается низкочастотный акустический контроль, заключающийся в возбуждении собственных колебаний конструкций ударами молотка. Такой подход показал себя эффективно при определении физико-механических свойств огнеупоров [5, 6]. Для определения прочности бетона также применяются методы с использованием ударов по бетону молотком [1]. Этими методами исследуется реакция бетона на удар, в том числе и по издаваемому звуку.



В. И. Кугушев
E-mail: alkugusher@gmail.com

В настоящей работе предлагается развитие такого подхода для дефектоскопии массивных объектов типа стен, колонн и фундаментов. Метод заключается в наполнении массивного объекта свободной энергией при помощи множественных ударов молотком в одну точку, возбуждающих локальные собственные колебания. Локальность подразумевает колебания отдельного небольшого участка конструкции. Это аналогично наполнению свободной энергией металлических деталей одним ударом молотком, который вызывает возбуждение собственных колебаний. Для массивного бетонного объекта одного удара молотка недостаточно. Как показывает практика контроля бетонных конструкций, метод показал себя эффективным в диапазоне толщин объекта от 400 до 1500 мм.

Ударами молотка ограниченный участок стены наполняется свободной энергией, что приводит к возбуждению локальных собственных колебаний, распределенных по толщине стены. Локальные колебания успевают быть измеренными прибором прежде, чем произойдет диссипация их энергии в окружающее пространство стены. Ниже этот процесс описан более подробно. В качестве измерительного прибора используется измеритель частоты собственных колебаний с пьезоэлектрическим преобразователем, выполненным в виде контактного датчика.

Стена из бетона, кирпича или огнеупоров в процессе механического воздействия подвергается только хрупкому разрушению, которое, как известно, не приводит к слишком большому поглощению энергии [7]. Поэтому наличие отдельных мелких дефектов и границ разнородных материалов, которые всегда имеются в бетоне или в кирпичной кладке, не является существенным препятствием для распространения локальных ударных импульсов по толщине стены.

Удар молотка по одной стороне стены возбуждает локальный ударный импульс, который перемещается поперек стены, отражаясь от ее сторон. Процесс не способен быстро извлекать энергию от свободной энергии. Если энергии этого импульса достаточно, чтобы возбудить собственные колебания по толщине стены, то длина волны импульса увеличивается до размеров, соизмеримых с толщиной стены. Например, первая гармоника, когда длина половины волны равна толщине стены, т. е. «узловая» (неподвижная) точка находится в середине стены, а стороны стены колеблются относительно нее синфазно. В этом случае локальные собственные колебания стены излучают энергию в окружающее пространство, что способствует быстрому извлечению от свободной энергии. Это отвечает общему принципу — любой физический процесс идет по пути минимизации свободной энергии тела, и упругие собственные колебания сплошной среды отвечают этому принципу, рассеивая

энергию в окружающее пространство [8]. В работе [9] представлено подробное описание того, как такой процесс приводит к возникновению стоячей волны по всей толщине стены, т. е. к локальным собственным колебаниям.

Поскольку энергии одного удара молотка недостаточно для возбуждения собственных колебаний в изделиях из бетона и кирпича, необходимо нанести несколько ударов подряд через достаточно малые промежутки времени. Тогда прежде, чем «затухнет» первый импульс, возникнут второй, третий и т. д. Как показывает практика, если тело имеет достаточно мелкие нарушения сплошности, например поры в бетоне и кирпиче, слоистость в дереве, или исследуется сложная металлическая конструкция, то происходит накопление энергии под воздействием наносимых подряд ударных импульсов. При этом энергия импульса поглощается одним каким-либо участком тела в пределах упругих деформаций, соответственно, энергия другого импульса поглощается другим участком тела. Этот процесс не наблюдается в сплошных телах, например в гранитных блоках и достаточно компактных металлических деталях. Таким образом, множественность ударов позволяет «накачивать» стену энергией, пока не возникнет локальная стоячая волна, которая, как все стоячие волны, хотя и излучает энергию, но не переносит ее и поэтому может быть накопителем энергии.

Почему энергия, накопленная в локальных стоячих волнах, преобразуется именно в данные собственные колебания, в первую гармонику? Помимо общего принципа, в соответствии с которым любой физический процесс идет по пути минимизации свободной энергии и упругие собственные колебания сплошной среды, отвечая этому принципу, рассеивают энергию в окружающее пространство, ответом на этот вопрос являются следующие экспериментальные данные [8].

Как правило, наиболее легко возбуждаются низшие гармоники. С ростом номера гармоники возбудить собственные колебания становится сложнее. Например, возбудить собственные колебания в ультразвуковом диапазоне ударом молотка невозможно потому, что с увеличением частоты колебаний, уменьшается длина волны, но тогда должна уменьшаться амплитуда колебаний, потому что иначе произойдет рост внутренних напряжений и увеличение потерь энергии на хрупкое разрушение, что в диапазоне упругих деформаций невозможно [10].

Приведем еще один физический фактор, который особенно часто проявляется при возбуждении собственных колебаний в массивных деталях. Если нанести несильный удар молотком в определенную точку, то в первую очередь возбуждаются собственные колебания, имеющие в этой точке «точку пучности». При усилении удара энергия, возбуждающая эту форму коле-

баний, доходит до своего предела упругости и далее перераспределяется на другие формы собственных колебаний, имеющих точку пучности поблизости от точки удара. При дальнейшем усилении удара энергия и этой формы колебаний доходит до своего предела упругости и перераспределяется на формы колебаний, имеющих следующую по расстоянию от точки удара точку пучности, и т. д. Таким образом, деформация колебаний не перейдет в пластическую форму или в форму хрупкого разрушения, сопровождающуюся большим потреблением энергии, пока не будут возбуждены все остальные более экономичные формы колебаний упругой деформации. В результате нередко ударами в одну и ту же точку с разной силой устойчиво измеряются разные формы собственных колебаний. Подобное явление автор наблюдал при контроле заготовок крупногабаритных графитовых электродов. Заготовки электродов представляли собой цилиндрические призмы диаметром от 0,3 до 1,2 и длиной до 5 м.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что при нанесении ударов в условиях дефицита энергии сохраняются только низшие гармоники собственных колебаний, имеющие в точке удара точку пучности. Остальному широкому спектру волн процесс диссипации не позволяет возникнуть.

Измерения собственных колебаний обычно происходит следующим образом. Датчик с пьезоэлектрическим преобразователем прижимают к стене и на расстоянии 100–200 мм от него наносят удары молотком до тех пор, пока прибор не просигнализит, что частота зафиксирована. Низшая гармоника — полуволна. Размер толщины стены соответствует длине полуволны и, зная измеренную частоту, несложно вычислить скорость звука. По скорости звука по специальным методикам устанавливают прочностные характеристики бетона и его марку [3, 11].

Если в стене имеется значительная трещина или несколько трещин, то энергия импульса тратится на дальнейшее развитие этих трещин или импульс, отражаясь от них, не может их преодолеть и на формирование стоячих волн энергии не хватает. Соответственно, прибор не фиксирует устойчивых колебаний.

При нанесении удара молотком по бетонному изделию в поглощении энергии удара всегда участвуют три процесса. Первый процесс — хрупкое разрушение бетона непосредственно под молотком. Этот процесс можно почти исключить или значительно уменьшить его влияние. Второй и третий процессы определяются геометрической формой объекта контроля.

Импульс энергии, передаваемый молотком стене, может быть одинаковым в различных случаях: для большей амплитуды, действующей в течение короткого промежутка времени, и для

меньшей амплитуды, действующей в течение большего промежутка времени, т. е. возможны «жесткий» и «мягкий» удары. Если считать боек (шляпку) молотка центром удара и центром масс, то расстояние от точки захвата ручки молотка кистью руки до бойка должно быть меньше приведенной длины молотка [12]. В приведенную длину должна входить также часть длины руки. Это необходимо, чтобы кисть руки ощущала реакцию на удар и могла бы контролировать жесткость удара. Удар должен быть достаточно «мягким», коэффициент восстановления не должен превышать значения 0,5, иначе вся энергия уйдет на локальное (в точке удара) разрушение стены [12]. Материал бойка молотка также должен быть достаточно мягким. Идеальный случай — свинцовый молоток, но он быстро выходит из строя, поэтому оптимальным будет молоток из чистой меди (красной меди). Оптимальная масса молотка 1 кг, более тяжелый молоток затрудняет обеспечение необходимой динамики ударов.

Допустимую силу удара можно рассчитать по теории Герца, исходя из значения предела прочности бетона при ударе $50 \cdot 10^4$ кг/м² [13, 14]. Радиус r пятна контакта при ударе определяется по формуле

$$r = \sqrt[3]{\frac{3R}{4}} \sqrt[3]{\frac{P}{E}}, \quad (1)$$

где R — радиус бойка (ударной поверхности молотка), м; P — сила удара, кг; E — модуль упругости бетона $(0,1 \div 0,3) \cdot 10^{10}$ кг/м². Подставляя силу удара в формулу (1), можно определить площадь контакта и, соответственно, возникающие при ударе напряжения. Для ударного процесса расчет по теории Герца является приблизительным, но надо иметь в виду, что регулировать силу удара молотком с большей точностью также невозможно.

Второй процесс заключается в том, что энергия, которая вводится в объект контроля, расходится на возбуждение собственных колебаний конструкции в целом. Происходит это, если в точке удара часть стены или балки прогибается полностью всей своей толщиной, как монолит. При этом возникает динамический прогиб, и упругие волны расходятся по всему объекту контроля. Энергия этих волн будет затрачена на возбуждение собственных колебаний конструкции независимо от того, будет ее достаточно или нет.

Третий процесс — возбуждение локальных колебаний, распределенных по толщине стены, о которых говорилось выше. Реально чаще всего возбудить удастся только их первую гармонику (полуволну) с синфазным перемещением стен объекта контроля в процессе колебаний.

Если второй процесс имеет место, преодолеть его невозможно, и это является ограничением применения предлагаемого метода. Особенно оно распространяется на длинные балки. Например,

ударами молотка поперек длинной балки, в которой легко возбуждаются несколько гармоник собственных изгибных колебаний, возбудить локальные колебания, распределенные по толщине балки, невозможно. В то же время в отдельном отрезке этой балки длиной, близкой к ее толщине, колебания, определяющие третий процесс, устойчиво возбуждаются. При исследовании балки сечением 300×300 мм и длиной 2,9 м, в которой возбуждалась только первая изгибная гармоника, возбудить локальные волны, определяющие третий процесс, удавалось только в узловой точке.

Определим теоретически, какая форма колебаний, соответствующая второму или третьему процессу, возникает в балке заданного сечения. Будем исходить из принципа — энергия удара в основном будет поглощена процессом, который создает наибольшую величину прогиба под воздействием удара.

Для второго процесса величину динамического прогиба δ_2 от действия удара по середине балки с двумя шарнирными опорами по краям можно определить по следующей формуле [15]:

$$\delta_2 = \frac{l^3 P}{24IE}, \quad (2)$$

где l — длина балки; I — момент инерции сечения балки. Здесь учитывается, что масса балки много больше массы молотка и удар достаточно «мягкий». Исходный прогиб δ_2 переходит в собственные изгибные колебания балки по всей длине.

Для третьего процесса величину динамического прогиба определить не просто. Но в данном случае можно заменить динамический прогиб на статический. Величина динамического прогиба не меньше величины статического прогиба. Нам важно, чтобы величина прогиба по третьему процессу была бы больше величины прогиба по второму процессу. Поэтому замена динамического прогиба на статический прогиб оправдана и дает некоторый запас. Рассчитать статический прогиб для третьего процесса δ_3 можно по теории Герца [14]:

$$\delta_3 = \sqrt[3]{\frac{l}{R} \sqrt[3]{\frac{3P}{4E}}}, \quad (3)$$

здесь обозначения те же, что в формулах (1) и (2).

Результаты расчетов по формулам (2) и (3) представлены на рис. 1. С уменьшением радиуса

ударной поверхности молотка третий процесс начинает превалировать над вторым, так же как и с уменьшением длины балки, но этот фактор имеет ограничения. С уменьшением радиуса ударной поверхности молотка становится актуальным действие первого процесса. Результаты теоретических расчетов, показанные на рис. 1, вполне согласуются с данными экспериментальных исследований представленной выше балки.

Необходимо отметить метрологическую оценку измерений этим методом. Метод, основанный на ударах молотком, содержит слишком много случайных факторов, препятствующих передаче энергии стене в достаточном объеме, в том числе и субъективные факторы. В результате не каждая серия ударов приводит к возбуждению собственных колебаний по третьему процессу.

Для выяснения причин этого были проведены экспериментальные исследования несущих балок, одна из которых представлена на рис. 2. Вероятность P достоверности измерения опре-

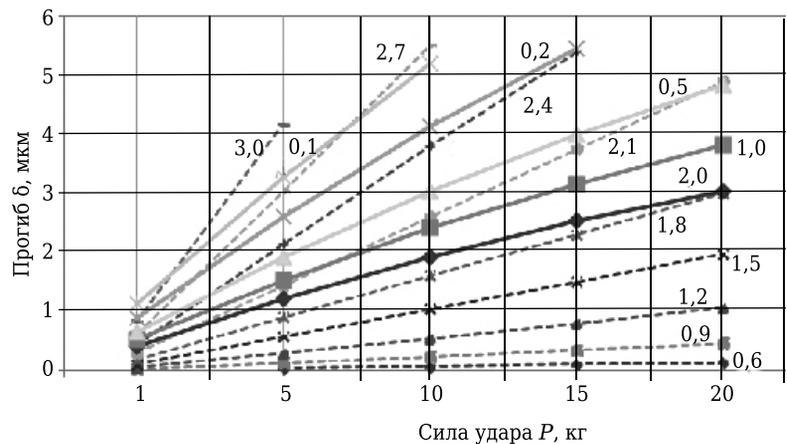


Рис. 1. Результаты расчетов по формулам (2) и (3). Зависимость от силы удара: ---- — δ_2 для второго процесса, на кривых указана длина балки, м; — — δ_3 для третьего процесса, на кривых указан радиус ударной поверхности молотка, м

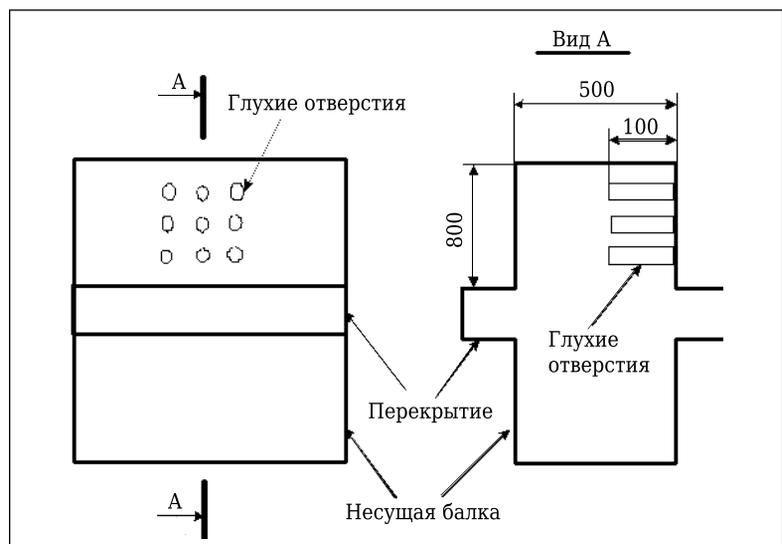


Рис. 2. Несущая балка для проведения экспериментальных исследований

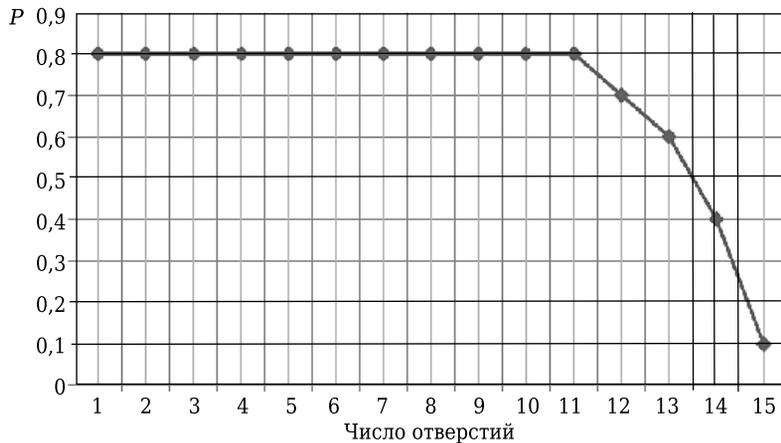


Рис. 3. Вероятность P достоверности измерения устойчивых собственных колебаний в зависимости от числа просверленных отверстий

деляли следующим образом. При измерениях производилось десять серий ударов. Числом серий, приводящих к возбуждению собственных колебаний, разделенным на 10, определялась величина вероятности P . Для сглаживания кривой распределения вероятности P , представленной на рис. 3, измерения неоднократно повторялись.

Были исследованы четыре несущие балки длиной более 10 м, высота балок 800 и ширина 500 мм (см. рис. 2). Балки вместе с перекрытием представляют собой монолит. Частота собственных колебаний возбуждалась локально по длине и высоте балок. Удары наносили по боковым стенкам балок. При этом датчик измерителя частоты собственных колебаний устанавливали в одних случаях на стенке со стороны нанесения удара, в других случаях на противоположной стороне.

Получены следующие результаты. Устойчиво возбуждались, хотя и с большим разбросом вероятности, и показывали номинальные значения частоты собственные колебания, которые измеряли в точках, расположенных в промежутке от 100 до 700 мм по высоте стенки. Номинальное значение частоты 3800–3900 Гц (в отдельных точках до 4000 Гц) в зависимости от того, как плотно лег бетон при затвердевании. Десятки и единицы герц не указываются, как не имеющие существенного значения. Полученные значения прочности соответствуют классу бетона не более $B_b 25$ и марке $M_b 300$ [3].

Результаты, полученные при возбуждении колебаний и измерении их на одной стенке балки, не отличались от результатов, когда возбуждение и измерения проводились на противоположных стенках.

В промежутке от 0 до 100 мм по высоте стенки собственные колебания не возбуждались. Это связано с влиянием близости перекрытия, которое придает дополнительную жесткость стенке

балки. Начиная с высоты 700 мм и выше частота собственных колебаний снижалась до 3300 Гц. Сказывалось влияние свободной поверхности верхней стенки балки.

После проведения исследований целых балок для моделирования дефекта перфоратором в стенке балки с одной стороны просверливали глухие отверстия диаметром 10 и глубиной 100 мм на расстоянии примерно 60 мм друг от друга (см. рис. 2). После просверливания каждого отверстия измеряли частоту собственных колебаний. Вследствие твердости и хрупкости бетона высверливание отверстий способствует развитию соприкасающихся с ними микротрещин. Это позволяет в определенной степени моделировать дефекты бетона реальных объектов.

Одно или несколько отверстий (не более 10) не влияли на возбуждение собственных колебаний (см. рис. 3). При увеличении числа отверстий вероятность P возбуждения устойчивых собственных колебаний сначала плавно, а потом резко уменьшалась. При наличии 16 отверстий, расположенных на участке размером 200×200 мм, собственные колебания на этом участке не возбуждались. Приведенные экспериментальные данные показывают, что для предлагаемого метода существует пороговая величина дефекта, который им однозначно выявляется.

Одно или несколько отверстий (не более 10) не влияли на возбуждение собственных колебаний (см. рис. 3). При увеличении числа отверстий вероятность P возбуждения устойчивых собственных колебаний сначала плавно, а потом резко уменьшалась. При наличии 16 отверстий, расположенных на участке размером 200×200 мм, собственные колебания на этом участке не возбуждались. Приведенные экспериментальные данные показывают, что для предлагаемого метода существует пороговая величина дефекта, который им однозначно выявляется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Бетон — материал, не имеющий достаточной однородности, поэтому при использовании предлагаемого метода контроля, зависящего от такого субъективного фактора, как удар, обеспечение высокого уровня стабильности измерений несколько затруднено. Но, как показала практика, при обретении необходимых навыков, использование этого метода позволяет проводить дефектоскопию реальных объектов с удовлетворительной точностью. Как было отмечено выше, метод также можно использовать для дефектоскопии конструкций из огнестойких и кирпичной кладки, которые ультразвуком вообще не контролируются. Например, он позволяет определять не только наличие внутренних трещин, но и нарушение связи между кирпичом и раствором. В настоящее время дефектоскопия вышеперечисленных объектов для обнаружения трещин или других нарушений сплошности никак не регламентирована официальными документами, поэтому для использования предлагаемого метода официальных препятствий нет.

Библиографический список

1. Методические указания по обследованию строительных конструкций, производственных зданий и сооружений тепловых электростанций. Ч. 1. Железобетонные и бетонные конструкции. Служба передового опыта. РД 153-34.1-21.326-2001. М. : ОРГРЭС, 2001. — 35 с.
2. **Джонс, Р.** Неразрушающие методы испытаний бетонов / Р. Джонс, И. Фэкэоару ; пер. с рум. — М. : Стройиздат, 1974. — 292 с.
3. **ГОСТ 17624-87.** Бетоны. Ультразвуковой метод определения прочности.
4. **Исакович, М. А.** Общая акустика : уч. пособие / М. А. Исакович. — М. : Наука, 1973. — 495 с.
5. **Московенко, И. Б.** Низкочастотный акустический контроль физико-механических свойств огнеупорных изделий / И. Б. Московенко // Новые огнеупоры. — 2003. — № 1. — С. 50-55.
6. **Московенко, И. Б.** Некоторые новые результаты неразрушающего контроля физико-механических показателей огнеупорных изделий при их производстве и на службе / И. Б. Московенко // Новые огнеупоры. — 2004. — № 4. — С. 10-11.
7. **Кобылкин, И. Ф.** Ударные и детонационные волны. Методы исследования / И. Ф. Кобылкин, В. В. Селиванов, В. С. Соловьёв [и др.] ; 2-е изд., перераб. и доп. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 2004. — 376 с.
8. **Ландау, Л. Д.** Теоретическая физика. В 10 т. Т. VII. Теория упругости : уч. пособие / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц ; 4-е изд., испр. и доп. — М. : Наука, 1987. — 248 с.
9. **Ляхов, Г. М.** Волны в грунтах и пористых многокомпонентных средах / Г. М. Ляхов. — М. : Наука, 1982. — 288 с.
10. **Писаренко, Г. С.** Колебания упругих систем с учетом рассеяния энергии в материале / Г. С. Писаренко. — Киев : Изд. Академии наук Украинской ССР, 1955. — 238 с.
11. СТО 36554501-009-2007. Бетоны. Ультразвуковой метод определения прочности. — М. : ФГУП НИЦ «Строительство», 2007. — 13 с.
12. **Карпова, Н. В.** Классическая теория удара и ее применение к решению прикладных задач : монография / Н. В. Карпова ; 2-е изд., испр. и доп. — СПб. : Петербургский гос. ун-т путей сообщения, 2009. — 208 с.
13. **Беляев, Н. М.** Сопrotивление материалов / Н. М. Беляев ; изд. 5-е, испр. и перераб. — М. : Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1949. — 772 с.
14. **Александров, В. М.** Контактные задачи в машиностроении / В. М. Александров, Б. Л. Ромалис. — М. : Машиностроение, 1986. — 176 с.
15. **Филин, А. П.** Прикладная механика твердого деформируемого тела: сопротивление материалов с элементами теории сплошных сред и строительной механики. Т. III / А. П. Филин. — М. : Наука, 1981. — 480 с. ■

Получено 10.01.15
© В. И. Кугушев, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



14th Biennial Worldwide Congress

UNITECR

2015

VIENNA · AUSTRIA
SEPTEMBER 15-18

Unified International Technical
Conference on Refractories

Partnership in Materials
and Technology

UNITECR 2015 — 14-й Всемирный конгресс и Объединенная техническая конференция по огнеупорам

15-18 сентября 2015 г. г. Вена, Австрия

Темы:

- Огнеупоры для промышленности, *A. Buhr*
- Сырье и переработка, *W. Schönwelski*
- Достижения в области производства, контроля и применения огнеупоров, *P. Tassot*
- Тесты, испытание оборудования и стандартизация, *O. Krause*
- Инновационные материалы и технологии, *B. Buchberger*
- Фундаментальная наука об огнеупорах, *Ch. G. Aneziris*
- Огнеупорный инжиниринг — проектирование, моделирование и модернизация, *H. Harmuth*
- Окружающая среда и устойчивое развитие, *F. Maier*
- Образование, *P. Quirmbach*
- Экономические и политические проблемы, *Ch. Dannert*

www.unitecr2015.org



**UNITECR 2015 пройдет одновременно
с 58-м Международным коллоквиумом
по огнеупорам.**

**ОБЗОР ПАТЕНТОВ РФ
НА ИЗОБРЕТЕНИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ****СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПЛОТНОГО
ВОДНОГО ШЛИКЕРА НА ОСНОВЕ
КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА**

Суздальцев Е. И., Харитонов Д. В., Цветкова М. М., Савченко П. М., Русин М. Ю.

Патент RU 2513072

МПК C04B35/14

Способ получения высокоплотного водного шликера на основе кварцевого стекла путем его помола в шаровой мельнице с корундовой футеровкой и алундовыми мелющими телами с последующей стабилизацией механическим перемешиванием отличается тем, что загрузку исходного сырья производят в три этапа. Сначала загружают (по массе) 50–60 % расчетного количества кварцевого стекла и 100 % расчетного количества мелющих тел и воды, при этом конечное соотношение стекло : мелющие тела : вода равно 1 : 2,8 : 0,15, затем производят помол до тонины с остатком на сетке № 0063 0,5–1,0 %. На втором и третьем этапах последовательно добавляют по 20–25 % от расчетного количества кварцевого стекла и осуществляют помол после каждой загрузки до тонины 6–9 %.

Технический результат заявленного способа — повышение плотности шликера, снижение времени помола, увеличение плотности отливок, снижение усадки и температуры спекания, увеличение плотности и прочности обожженного материала. Изобретение относится к керамической промышленности и может быть использовано при изготовлении изделий из кварцевой керамики методом водного шликерного литья в пористые формы.

Бюллетень «Изобретения. Полезные модели».
— 2014. — № 11.

**УСТАНОВКА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ
ШЛАКА С УТИЛИЗАЦИЕЙ ТЕПЛА**

Демин Б. Л., Сорокин Ю. В., Смирнов Л. А., Щербаков Е. Н.

Патент RU 2513384

МПК C04B5/06

Установка для переработки шлака с утилизацией тепла содержит несколько ступеней теплообменных аппаратов. Теплообменный аппарат пер-

* В дальнейшем приводится сокращенное название «Бюллетень».

вой ступени включает устройство для приема расплава, охлаждения, формирования структуры и крупности затвердевшего шлака и вибрационный конвейер, рабочий орган которого набран из каскада щелевых сопел. Вибрационный конвертер служит питателем теплообменника второй ступени и объединен рекуператором с системой циркуляции теплоносителей. Вторая ступень теплообменных аппаратов включает объединенное рекуператором с системой циркуляции теплоносителей устройство для доохлаждения затвердевшего шлака в виде вращающегося наклонного барабана с направляющими полками, который осуществляет загрузку третьей ступени теплообменных аппаратов. В теплообменнике третьей ступени для отгрузки затвердевшего шлака выполнено кольцевое разгрузочное устройство с пересыпными полками, расположенными на внешней поверхности внутренней обечайки и на внутренней поверхности внешней обечайки кольцевого разгрузочного устройства, также объединенного рекуператором с системой циркуляции теплоносителей.

Изобретение относится к металлургической промышленности и может быть использовано для переработки металлургических шлаков с утилизацией их тепла. Техническим результатом изобретения является извлечение и утилизация тепла шлака с различными энергетическими характеристиками на всех стадиях его переработки.

«Бюллетень». — 2014. — № 11.

**СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АНТЕННОГО
ОБТЕКАТЕЛЯ ИЗ СТЕКЛОКЕРАМИКИ
ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СОСТАВА**

Суздальцев Е. И., Харитонов Д. В., Русин М. Ю., Зайчук Т. В., Ермолаев А. С.

Патент RU 2513389

МПК C04B35/19, C04B33/28

Способ изготовления антенного обтекателя из стеклокерамики литийалюмосиликатного состава, включающий измельчение закристаллизованного стекла мокрым способом до получения водного шликера, предварительное формование в гипсовых формах заготовок произвольной формы, их повторную переработку в шликер, формование изделий и термообработку при 1210–1250 °С в течение 4–8 ч со скоростью подъема и снижения температуры не выше 500 °С/ч, отличается тем, что измельчению подвер-

гают стекло, закристаллизованное при 850–900 °С в течение 1–2 ч.

Изобретение относится к производству керамических изделий радиотехнического назначения типа керамической оболочки головного антенного обтекателя скоростных зенитных и авиационных ракет. Технический результат изобретения — упрощение технологии изготовления и снижение температуры термообработки изделий.

«Бюллетень». — 2014. — № 11.

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ УГЛЕРОД-КАРБИДКРЕМНИЕВОГО МАТЕРИАЛА В ФОРМЕ ОБОЛОЧЕК

Бушуев В. М., Бушуев М. В., Оболенский Д. С., Фалькович А. Н.

Патент RU 2513497

МПК C04B35/577, C04B35/573

1. Способ изготовления изделий из углерод-карбидкремниевого материала в форме оболочек, включающий изготовление заготовки из пористого углеграфитового материала, размещение ее и тиглей с кремнием в замкнутом объеме реторты, нагрев заготовки в вакууме или при атмосферном давлении в аргоне в парах кремния до 1700–1900 °С, выдержку в указанном интервале температур и давлений в течение 1–3 ч и охлаждение, отличается тем, что часть тиглей с кремнием, размещенных на оснастке, устанавливают во внутреннем объеме силицируемой заготовки с таким расчетом, чтобы масса оснастки с размещенными на ней тиглями с кремнием превысила массу силицируемой заготовки. Затем заготовку при наличии со стороны ее торцов припусков на механическую обработку закрывают, а при их отсутствии — прикрывают дисками, обеспечивая зазор между ними и заготовкой не менее 2 мм. После этого устанавливают на диске вблизи торцов заготовки тигли с кремнием. Охлаждают заготовки в парах кремния.

2. Способ по п. 1 отличается тем, что масса оснастки с размещенными на ней тиглями с кремнием превышает массу силицируемой заготовки в 4–10 раз.

3. Способ по п. 1 отличается тем, что в качестве оснастки для установки тиглей с кремнием используют расположенный по центру заготовки концентрично ей пенал из графита или углерод-углеродного композиционного материала, внутри которого размещают стержень из тугоплавкого металла, имеющего высокую плотность, например из молибдена или вольфрама. Тигли с кремнием устанавливают, нанизывая их на пенал, на последнем выполняют герметичное пироуглеродное покрытие.

4. Способ по пп. 1 или 2 отличается тем, что перед 1–3-ч выдержкой при 1700–1900 °С производят 1-ч выдержку при 1700–1800 °С с последующим охлаждением до 1300–1400 °С в вакууме или при атмосферном давлении в аргоне и нагревом до 1700–1900 °С в вакууме.

5. Способ по п. 1 отличается тем, что охлаждение после выдержки при 1700–1900 °С производят при давлении в реакторе не более 100 мм рт. ст.

Изобретение относится к области конструкционных материалов, работающих в условиях высокого теплового нагружения и окислительной среды, и может быть использовано в химической, нефтехимической и химико-металлургической отраслях промышленности, а также в авиатехнике для создания изделий и элементов конструкций, подвергающихся воздействию агрессивных сред.

«Бюллетень». — 2014. — № 11.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ С ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ОБЖИГА

Бородай Ф. Я., Суздальцев Е. И., Шушкова О. П.

Патент RU 2513745

МПК C04B35/14, C04B35/64

Способ включает приготовление водного шликера кварцевого стекла, введение в него бескислородных борсодержащих активаторов спекания, например в виде порошка нитрида бора в количестве 0,3–0,5 мас. %, перемешивание в шаровой мельнице, формование изделий методом шликерного литья, сушку и обжиг в воздушной среде. Изделия обжигают в два этапа: сначала нагревают до 800–1000 °С и выдерживают в течение 1–3 ч для прогрева всего изделия и окисления борсодержащей добавки, затем температуру поднимают до 1150–1200 °С и выдерживают в течение 1–3 ч для спекания материала до заданной пористости. Технический результат изобретения — снижение температуры обжига при получении прочных изделий, уменьшение вероятности образования кристобалита в процессе обжига материала, что позволяет использовать для производства изделий менее чистое, недефицитное сырье. Изобретение относится к технологии получения кварцевой керамики с пониженной температурой обжига и может найти широкое применение для массового производства керамических изделий различного назначения.

«Бюллетень». — 2014. — № 11.

Обзор подготовлен редакцией журнала «Новые огнеупоры»

Поздравляем юбиляра

К 75-летию ВЛАДИМИРА ВАСИЛЬЕВИЧА ПРИМАЧЕНКО

17 апреля 2015 г. исполнилось 75 лет доктору технических наук, заслуженному деятелю науки и техники Украины, директору ПАО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного» **Владимиру Васильевичу Примаченко.**

Вся трудовая деятельность В. В. Примаченко связана с огнеупорной промышленностью. После окончания в 1961 г. Киевского политехнического института по специальности «Технология силикатов» он начал работать на Велико-Анадольском огнеупорном комбинате (Донецкая область, Украина) мастером производственного цеха, затем работал инженером-исследователем, старшим инженером-исследователем, начальником технического отдела, начальником отдельной исследовательской лаборатории. Без отрыва от производства Владимир Васильевич обучался в заочной аспирантуре Украинского научно-исследовательского института огнеупоров (в настоящее время — ПАО «УкрНИИО имени А. С. Бережного») и в 1971 г. защитил кандидатскую диссертацию, которая посвящена исследованию и разработке технологии корундовых теплоизоляционных огнеупоров для эксплуатации в различных тепловых агрегатах.

Владимир Васильевич Примаченко прошел все ступени становления ученого и руководителя. С 1972 г. он работает в ПАО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» сначала старшим научным сотрудником, с 1974 по 1991 г. — заведующим лабораторией, с 1991 г. является бессменным директором института. Круг его научных интересов весьма широк и охватывает теоретические и практические вопросы технологии огнеупоров и огнеупорной технической керамики, конструкций установок, новых методов исследований и др.

В 1972–1974 гг. В. В. Примаченко впервые разработал теоретические основы и принципиально новый для СССР механизированный способ изго-



товления огнеупорных изделий практически любых размеров, массы и конфигурации — вибролитье. Им впервые исследовано влияние различных технологических факторов на процессы образования, разрушения при вибрации и восстановления коагуляционных структур в предельно концентрированных крупнозернистых тиксотропных огнеупорных массах, установлены закономерности и механизмы протекания указанных процессов в этих системах. Способ вибролитья позволяет изготавливать огнеупорную продукцию с высокими, одинаковыми по всему объему изделий свойствами на уровне лучших мировых аналогов. Способ широко внедрен в производство и используется на украинских

и зарубежных огнеупорных, металлургических, моторостроительных, стекольных и других предприятиях.

Внедрение в СССР разработанного В. В. Примаченко способа вибролитья позволило решить ряд крупных народно-хозяйственных проблем. Так, уже в конце 1970-х – начале 1980-х годов была ликвидирована зависимость СССР от импорта огнеупоров, используемых в производстве экранов кинескопов на предприятиях электронной промышленности. В 1980-х годах В. В. Примаченко впервые разработал вибролитье обожженные быстростенные муллитокорундовые и корундовые тигли, применение которых взамен набивных футеровок в вакуумных индукционных печах для плавки жаропрочных сплавов и сталей на моторостроительных предприятиях авиационной промышленности позволило существенно уменьшить содержание неметаллических включений в лопатках газотурбинных двигателей и вследствие этого увеличить выход годных лопаток.

В 1996 г. В. В. Примаченко защитил докторскую диссертацию на тему «Физико-химические основы и новая технология производства круп-

ногабаритных огнеупоров — вибролитье». В. В. Примаченко создал в институте научную школу по вибролитью огнеупоров. Под его руководством способ вибролитья постоянно совершенствуется на основе новейших достижений науки и техники

Кроме способа вибролитья, под руководством и при участии Владимира Васильевича создано много новых, конкурентоспособных на мировом рынке огнеупоров для доменных печей, воздухонагревателей, коксовых печей, сталеразливочных ковшей, индукционных, стекловаренных печей и других агрегатов.

В 1991 г. по инициативе и под руководством В. В. Примаченко проведена большая работа по совершенствованию структуры научной и производственной частей института, объединения их в результате в единую структуру. Это позволило сохранить научный потенциал, производственную базу, основные и оборотные средства производства, и, как следствие этого, была обеспечена стабильная работа института в условиях полного хозрасчета и самофинансирования.

Особое внимание В. В. Примаченко уделял и уделяет поисковым работам с целью разработки новых и совершенствования существующих огнеупоров и огнеупорной технической керамики. Он научный руководитель работ по созданию новых и совершенствованию существующих низкоцементных бетонов, обожженных бесцементных фурм для продувки стали в ковше, тиглей для плавки жаропрочных сплавов и сталей, теплоизоляционных огнеупоров, циркониевых, карбидкремниевых, корундовых, высокоглиноземистых и других огнеупорных изделий и материалов.

В. В. Примаченко большое внимание уделяет работам по стандартизации огнеупоров и гармонизации стандартов Украины с междуна-

родными стандартами. Он является председателем технического комитета по стандартизации огнеупорной продукции «Огнеупоры Украины», руководителем испытательного центра по определению показателей качества огнеупорной продукции и огнеупорного сырья.

Владимир Васильевич подготовил 6 кандидатов наук. Он автор более 550 печатных работ, в том числе 140 авторских свидетельств и патентов на изобретения. За научные достижения ему присвоено звание «Заслуженный деятель науки и техники Украины». Полученные под руководством и при непосредственном участии Владимира Васильевича научные результаты широко используются в практических целях и представляются на международных научно-технических конгрессах, конференциях, коллоквиумах и симпозиумах по огнеупорам, которые проводятся в Украине, России, США, Канаде, Германии, Японии, Китае, Польше и других странах.

В. В. Примаченко проводит большую общественную работу, являясь председателем ученого совета института, членом специализированного ученого совета по защите докторских и кандидатских диссертаций при НТУ «Харьковский политехнический институт», членом редколлегии журнала «Новые огнеупоры», членом редколлегии и редактором раздела по огнеупорам украинского журнала «Металлургическая и горнорудная промышленность», главным редактором сборника научных трудов ПАО «УкрНИИО имени А. С. Бережного».

Большая эрудиция и опыт, трудолюбие и работоспособность, постоянная готовность делиться своими знаниями снискали Владимиру Васильевичу Примаченко уважение и признательность научных работников, специалистов огнеупорной, металлургической и других отраслей промышленности.

Коллектив института, а также редакционная коллегия журнала «Новые огнеупоры» поздравляют юбиляра и желают ему крепкого здоровья, дальнейших успехов во всех начинаниях, семейного благополучия, счастья, радости и добра.

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

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

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

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

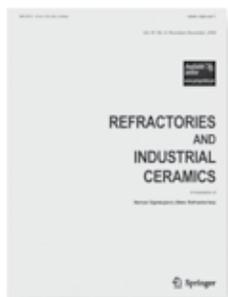
Технические требования к рекламе внутри журнала «Новые огнеупоры» (для каждой страницы)

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

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

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

ВНИМАНИЕ!



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

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

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

Редакция

ABSTRACTS

UDC 666.762.3:669-982

Justification of selection and alternative refractories development for RH vacuum-treatment installations in China

Pan Ch., Yarushina T. V. // *New Refractories*. — 2015. — No 4. — P. 3–7.

The basic kinds of refractories both chrome-periclase and those free of chrome manufactured in China are regarded in the article. The service conditions in various parts of RH vacuum treatment installations, the justification of refractory selection for the various parts of RH vacuum-treatment installations, and the environmental aspects of chrome-containing production technology are presented. Ill. 7. Ref. 4. Tab. 2.

Key words: RH installation, chrome-periclase refractory, vacuum treatment, silicates, resistance in vacuum, alternate materials.

UDC 621.746.047:669.054.2

Recycled Al_2O_3 -SiC-C concretes for CCM's intermediate ladle partitions

Vdovin K. N., Tochilkin V. V., Pivovarova K. G. // *New Refractories*. — 2015. — No 4. — P. 8–11.

The possibility of recycling materials using for partitions manufacturing of the continuous casting machines' intermediate ladles is regarded in the article. It is established that when using the recycled mullite silica aggregate in the concrete for the partitions manufacturing it is necessary to carry out the heating in three stages. The partitions heating at the operating shop takes place in the oxidizing atmosphere, thus the graphite burning up can occur. This can lead to the partition's slag resistance decreasing in course of the service life in the intermediate CCM's ladle. Ill. 3. Ref. 9. Tab. 3.

Key words: partition, intermediate ladle, concrete mixture, differential scanning calorimetry.

UDC 66.041.592 (66-958)

Cyclone calcination kiln

Shishkin S. F. // *New Refractories*. — 2015. — No 4. — P. 12–15.

Russia's first innovative cyclone calcination kiln with a productivity rate of 500 tons per day had been created and put into service in 2004 at Ural Aluminum Smelter belonging to the Siberia-Ural Aluminum Company (Kamensk-Uralsky) in exchange for the rotary kiln. The cyclone kiln's main advantage are the decrease in fuel consumption by 1,5 times; the reduction of harmful substances emission into the atmosphere by 40 percents; the producing of alumina oxide with low α -phase content (within 5 and 7 percents), utilization factor increasing from 0,82 till 0,973; standard fuel low flow — 95,9 kilogram per 1 ton of alumina oxide. The kiln has been working 10 years without its lining change and without large repairs. Successful track record and high economical efficiency (the payoff period is 2,5 years) speak for the need of replacing the existing stock of low-effective obsolete alumina oxide production rotary kilns. Ill. 3. Ref. 2. Tab. 2.

Key words: alumina oxide, rotary kiln, cyclone kiln, calcination, specific fuel consumption, calciner, cyclone.

UDC 621.762.04

Packing and phase formation regularities in Ti-SiC-C system at spark-plasma sintering

Antsiferov V. N., Kachenyuk M. N., Smetkin A. A. // *New Refractories*. — 2015. — No 4. — P. 16–19.

The investigating results are given in the article for the packing and phase formation in the mechanically activated

powder system based on titanium, silicon carbide and carbon at various conditions of the spark-plasma sintering. It was shown that the spark-plasma sintering applied to the mechanically activated 3Ti-1,25SiC-0,75C molecular ratio mixture at 1300 °C provides the forming of a dense material with maximal content of titanium carbo-silicide. Consolidated material consists of plate-like structure Ti_3SiC_2 and micro-crystal Ti_xC_y grains. Ill. 5. Ref. 16.

Key words: titanium carbo-silicide, spark-plasma sintering, phase formation, structure, hardness.

UDC 666.762.2:666.3.04

Investigations on the materials creation on base of HCBS and fused quartz. Part 4. Kinetics studying for isothermal and non-isothermal sintering

Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V. // *New Refractories*. — 2015. — No 4. — P. 20–28.

The isothermal and non-isothermal sintering are studied in the article for the castings obtained on base both of fused quartz suspension with various dispersions and of cast systems with granular aggregate. The effect of substantial sintering was discovered for the studied materials in course of heating (non-isothermal sintering) up till the final temperature 1250 °C. Depending on the initial suspension's solid phase particles' grain dispersion the optimal characteristics of the majority of materials are achieved after the isothermal holding 0,5–1,0 hours at 1250 °C. This temperature exceeding although being accompanied by certain porosity decreasing but this is related to the material softening due to the initial stage of cristobalite formation. Ill. 6. Ref. 22. Tab. 2.

Key words: fused quartz, highly concentrated ceramic bonding suspensions, isothermal and non-isothermal sintering, cristobalite, nano-particles, integral and differential particle distributions, highly dispersed fused quartz, polydispersity index K_{Π} , slurry casting, porosity, shrinkage on sintering.

UDC 666.762

Structure formation particularities for high-strength composite material

Semchenko G. D., Makarenko V. V., Logvinkov S. M., Shuteeva I. Yu., Katyukha A. S. // *New Refractories*. — 2014. — No 5. — P. 29–33.

The technology was based on sol-gel method both to suppress the polycrystal corundum fiber crystallization when heating up to high temperatures and to carry out the low-temperature synthesis of intended phases in the corundum matrix with the aim of the corundum-based composite materials' service characteristics improvement. Due to the firing at 1360 °C of the batch based on both the tetraethoxysilane-modified electrocorundum powder and the ethyl-silicate 32-modified polycrystal corundum fiber the materials with a very high strength characteristics were obtained. The materials have electrical insulation properties and are stable in the ionized gas flows conforming to the best known counter-types as a result of self-reinforced by the mullite and β -SiC corundum matrix formation which is polycrystal fiber-reinforced and sintered because of the silicon oxynitride presence. Ill. 6. Ref. 9.

Key words: structure, KM, mullite, modified fiber, tetraethoxysilane, silicon oxynitride, β -SiC.

UDC 666.266.6

Technological characteristics of β -spodumene glass-ceramics synthesis. Part 3. The investigation of reworking possibility of the fired β -spodumene material

Suzdal'tsev E. I. // *New Refractories*. — 2015. — No 4. — P. 34–37.

The effective method is proposed in the article for process waste reworking after the glass-ceramics firing. The method provides the recycling of about third part of the initial raw materials together with essential increasing in productivity of the milling equipment. Ill. 1. Ref. 2. Tab. 3.

Key words: raw grinding, stepwise milling equipment load, density, viscosity, slurry pH, castings' density and porosity.

UDC 666.974.2:666.762.1].017:620.178.16

The investigation of refractory materials structure and phase composition for the lining of the boiler operating on hard biofuel

Antonovich V., Kerene Ya., Stonis R., Boris R., Shkamat E. // *New Refractories*. — 2015. — No 4. — P. 38–43.

The structure and phase composition are analyzed in the article for the alumina-silicate refractory material of the fractured lining of power-plant boiler's which was operating on hard biofuel. The modern methods of scanning electron microscopy, X-Ray micro-analysis and radiography phase analysis were used for the investigation. On base of research results the most probable material fracture mechanism was established. Ill. 7. Ref. 11. Tab. 1.

Key words: alumina-silicate refractory, biofuel, fracture, structure, «alkaline explosion».

UDC 666.974.2:666.762.11].017:620.186

The heat-resistant corundum concrete reinforced by aluminum oxide fibers synthesized in the matrix while burning. Part 8. Petrographic and X-Ray investigations of reinforced refractory concrete

Sokov V. N., Sokova S. D., Sokov V. V. // *New Refractories*. — 2015. — No 4. — P. 44–45.

It is noticed that the reinforcing component is distributed uniformly in the concrete. The internal cohesion with the binder is rigid. Under high temperature the raw fibers actively transit into corundum increasing their volume. The created material surpasses the unreinforced concrete by strength characteristics and by thermal stability, and is notable for its high volume constancy at service. Ill. 3. Ref. 2.

Key words: mineral and phase compositions, X-Ray structural analysis, corundum, matrix, mirco-structure, reinforcing component.

UDC 666.762.2.017:620.193.93

The investigating results for interaction of melt aluminum with quartz refractory's contact surface

Apakashev R. A., Davydov S. Ya. // *New Refractories*. — 2015. — No 4. — P. 46–48.

The investigating results are given in the article on the kinetics of silicon reduction from dioxide by melt aluminum as well as on the micro- and nanostructures of aluminum which when being melted has contacted the quartz refractory surface. It was established that the contact interaction between the Al-SiO₂ system components develops at 985 K at the medium rate 5,7·10⁻¹ mol/(m²·sec). It was shown that the silicon micro- and nano-particles present in the matrix structure of aluminum crystallized in the given system. Ill. 5. Ref. 6.

Key words: melt aluminum, quartz refractory, high-temperature interaction, the heterogeneous reaction's rate, micro-particles, nano-particles, aluminum-matrix composite material.

UDC 621.778.1.073:666.3]:669.018.25

The influence of titanium-nitride surface coating on the structure stress inhomogeneity of oxide-carbide ceramics. Part 5. The combined load acting

Volosova M. A., Grigoriev S. N., Kuzin V. V. // *New Refractories*. — 2015. — No 4. — P. 49–53.

The influence of nitride coating on the stress structural inhomogeneity in the oxide-carbide ceramics under the combined load action is investigated in the article. The substantial effect of the coating on the ceramics' structural stress inhomogeneity characteristics was discovered. It was noticed that the structural stress inhomogeneity should be taken into account when designing the products out of coated oxide-carbide ceramics. Ill. 2. Ref. 12.

Key words: ceramics, coating, structural stress inhomogeneity, heat flow, heat state, structural element.

UDC 666.762.1-492.2.017:620.186

The powder highly-porous strong ceramic material obtained by the chemical dispersion of lithium-containing aluminum alloy

Trifonov Yu. G., Shlyapin A. D., Omarov A. Yu., Tarasovskii V. N. // *New Refractories*. — 2015. — No 4. — P. 53–55.

It is shown that the chemical dispersion method makes it possible to obtain the powders with desired particles morphology. The conducted computer simulation for the ceramics structure allows to prognosticate its properties. The ceramic material was obtained which had open porosity 43–45 % and the ultimate bend strength 60–65 MPa. Ill. 3. Ref. 4.

Key words: chemical dispersion, alumina-lithium alloy, porous ceramics, lamellar powder, doped hydroxide.

UDC 533.6:628.5

Power consumption decreasing for the aspiration hoods at the expense of slot-type leakages' aerodynamic screening

Logachev K. I., Khodakov I. V., Averkova O. A. // *New Refractories*. — 2015. — No 4. — P. 56–61.

The experimental results are given in the article for the aerodynamic resistance of aspiration hoods' slot-type leakages. The measures were proposed how to decrease the consumption of the air penetrating through the slot-type leakage by applying the mechanical screening. The screens sizes were defined which helped to decrease the aspiration system power consumption. Ill. 11. Ref. 17.

Key words: aspiration hood, loose materials reloading, decreasing of aspiration system power consumption.

UDC 666.76.017:620.192.46

The volume flaw detection by shock pulse method for the products of refractory materials, brick laying constructions, and heat-resistant concrete

Kugushev V. I. // *New Refractories*. — 2015. — No 4. — P. 62–67.

On the example of heat-resistant concrete constructions the description and physical grounding are given in the article for the flaw detection method of massive structures such as walls, columns, foundations which are made out of refractory materials or bricks laying. The flaw detection method allows the inspection of the concrete with various aggregates, the porous ones including, for example with the lightweight expanded clay aggregate. This brings together the detection problems of concrete with those of both brick laying and refractory materials constructions. The flaw detection method is based on the standing waves local excitation across the wall by application of multiple shock pulses. The experimental data show that when certain amount of defects is achieved the standing waves don't generate because their complete damping takes place. Ill. 3. Ref. 15.

Key words: flaw detection method, concrete, refractory constructions, self oscillations, standing waves, shock pulses, damping.



ТЕРМООБРАБОТКА

Девятая международная специализированная выставка

15 - 17 сентября 2015

Россия, Москва,
ЦВК «Экспоцентр»,
павильон 7, зал 1

Единственная в России выставка
термического оборудования и технологий

15-16
сентября

Международная конференция
«ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ТЕРМООБРАБОТКИ»

Тематика:

- Промышленные печи и установки всех типов для термической и химико-термической обработки. Вакуумная электротермия / Индукционное оборудование
- Лабораторное, аналитическое и контрольно-измерительное оборудование
- новый раздел** Системы охлаждения: градирни и чиллеры
- Оснастка для термического оборудования
- Горелки, системы газоснабжения и автоматизации. Системы управления и регулирования
- новый раздел** Закалочное оборудование, масла и среды. Лазерная закалка и лазерное термоупрочнение
- новый раздел** Промышленные моечные машины и линии
- Огнеупоры, теплоизоляция, графитовые и углеродные изделия



Параллельно 15 - 17 сентября 2015 года в павильоне 7 ЦВК «Экспоцентр» проводится выставка технологий и оборудования для формообразования металлов и неметаллов

- Проектирование изделий, модельная оснастка
- Заготовительное производство
- Оборудование для литейных производств. Кузнечно-прессовое оборудование
- Электрофизические и электрохимические методы обработки. Модифицирование
- Обработка поверхностей

FORMEX

Научно-практическая конференция "Инновационные технологии формообразования"

Информационная поддержка:



Организатор:

ООО «Выставочная Компания «Мир-Экспо»

115230, Россия, Москва, Хлебозаводский проезд,

дом 7, строение 10, офис 507 | Тел./факс: 8 495 988-1620

E-mail: info@htexporus.ru | Сайт: www.htexporus.ru

Твиттер: [@htexpo_ru](https://twitter.com/htexpo_ru) | YouTube: youtube.com/user/termoobrabotka



МОСКВА, ВДНХ, ПАВИЛЬОНЫ 69, 75

10-13 **НОЯБРЯ** 2015



МЕТАЛЛ ЭКСПО'2015




21-я
Международная
промышленная
выставка



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

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

WWW.METAL-EXPO.RU

 Металлопродукция и металлоконструкции для строительной отрасли
МеталлСтройФорум'2015

 Оборудование и технологии для металлургии и металлообработки
МеталлургМаш'2015

 Транспортные и логистические услуги для предприятий ГКМ
МеталлТрансЛогистик'2015

 Генеральный информационный партнер:
специализированный журнал «**МЕТАЛЛОСНАБЖЕНИЕ и СБЫТ**»



Индекс 87595 (АРЭИ), 82708, 81376 («Росстандарт»), ISSN 1691-1578. Новые агрегаторы, 2015, № 3