



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!

2

ФЕВРАЛЬ 2015

ЕЖЕГОДНАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ

• ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

• ФОРМОВАННЫЕ ИЗДЕЛИЯ И НЕФОРМОВАННЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ:
СЫРЬЕ, ПРОИЗВОДСТВО, СЛУЖБА В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ АГРЕГАТАХ



ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА:
ЖУРНАЛ «НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ»
ЖУРНАЛ «СТАЛЬ»

www.kom.misis.ru

КОНФЕРЕНЦИЯ ПРОВОДИТСЯ

В НАЦИОНАЛЬНОМ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ
УНИВЕРСИТЕТЕ «МИСиС»

МОСКВА, ПЕНИНСКИЙ ПРОСПЕКТ, 4

ПО ВСЕМ ВОПРОСАМ ОБРАЩАТЬСЯ ПО АДРЕСУ:

НИТУ «МИСиС»

119049, г. МОСКВА, ПЕНИНСКИЙ ПР., д. 4

ТЕЛ. +7(963) 665-67-16

E-MAIL: OGNET@MISIS.RU

19–20 МАРТА
2015 года

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. Б.
МОЖЖЕРИН В. А.
ОДЕГОВ С. Ю.
САРЫЧЕВ В. Ф.
СКОРОХОВОВ 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. Синицына*
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 13.02.15. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,25.
Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Словиковский В. В., Гуляева А. В. Высокоустойчивые футеровки шпуровых узлов рудно-термических печей.....3

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Пonomarev В. В. Каскадный гидросепаратор для отмывки шлаков.....6

ТЕПЛОТЕХНИКА

Дзюзер В. Я. Особенности первичного нагрева стекловаренных печей.....8

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Щекина Т. И., Батанова А. М., Курбыко Т. Н., Пыриков А. Н., Григорьев Б. Н. Сравнительное исследование устойчивости хромитопериклазовых и периклазоуглеродистых огнеупоров при их взаимодействии с расплавами никелевого производства (экспериментальные данные). 2. Поведение периклазоуглеродистых огнеупоров в присутствии металлошлакового и шлакового расплава.....11

Богданов С. П., Гаршин А. П., Кораблёва Н. Ю., Пonomarenko В. А. Исследование спекания поликристаллических и композиционных материалов на основе карбида кремния в аппарате высокого давления.....23

Хмельёв А. В. Свойства муллитциркониевой керамики, спеченной традиционным способом из порошков, полученных в ходе горения.....29

Соков В. Н., Сокова С. Д., Соков В. В. Термостойкий корундовый бетон, армированный волокнами оксида алюминия, синтезируемыми в матрице при обжиге. Часть 6. Изучение термомеханических свойств армированного корундового бетона.....39

Суздальцев Е. И. Технологические особенности синтеза стеклокерамики β -сподуменового состава. Часть 2. Исследование возможности использования технологических отходов на стадии подготовки шликера и формования заготовок.....41

Волосова М. А., Григорьев С. Н., Кузин В. В. Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике. Часть 4. Действует тепловой поток.....47

Шишкин Р. А., Елагин А. А., Бекетов А. Р., Баранов М. В. Термодинамический анализ нового газофазного метода получения высокочистого нитрида алюминия.....53

ЭКОЛОГИЯ

Макаров В. Н., Давыдов С. Я. Теоретические основы повышения эффективности вентиляции в технологических процессах на промышленных предприятиях.....59

КАЧЕСТВО И СЕРТИФИКАЦИЯ

Коварская Е. З., Московенко И. Б., Потапов А. И. Разработка рекомендаций по освоению неразрушающих методов контроля физико-механических свойств и качества огнеупоров.....64

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

К 150-летию со дня рождения академика УССР Егора Ивановича Орлова

Беляков А. В. Первый заведующий кафедрой химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ имени Д. И. Менделеева.....68

Abstracts.....72

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Slovikovskii V. V., Gulyaeva A. V. Highly-resistant linings for discharge chute blocks for ore-smelting furnaces.....3

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Ponomarev V. V. Cascade hydro separator for the slag washing off.....6

HEAT ENGINEERING

Dzyuzer V. Ya. Characteristics of glass-melting furnaces initial heating.....8

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Shchekina T. I., Batanova A. M., Kurbyko T. N., Pyrikov A. N., Grigoriev B. N. Comparative research of the chrome-periclase and periclase-carbonaceous refractories resistance against the nickel industry melts (experimental data). 2. The periclase-carbonaceous refractories behavior with metal-slag and slag molten masses presence.....11

Bogdanov S. P., Garshin A. P., Korableva N. Yu., Ponomarenko V. A. The study of the polycrystalline and composite silicon carbide-based materials sintering in the high-pressure vessels.....23

Hmelov A. V. The properties of mullite-zirconium ceramics sintered conventionally out of the powders obtained by combustion process.....29

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 6. The reinforced corundum concrete thermal and mechanical properties investigation.....39

Suzdal'tsev E. I. Technological characteristics of β -spodumene glass-ceramics synthesis. Part 2. Study into the feasibility of the process waste using at the slurry preparation and billets molding.....41

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 4. The heat flow is acting.....47

Shishkin R. A., Elagin A. A., Beketov A. R., Baranov M. V. Thermodynamic analysis of the pioneer gas-phase method for high-purity aluminum nitride production.....53

ECOLOGY

Makarov V. N., Davydov S. Ya. Theoretical basis for the in-process ventilation systems efficiency increasing at industrial enterprises.....59

QUALITY AND CERTIFICATION

Kovarskaya E. Z., Moskovento I. B., Potapov A. I. The recommendations development for the non-destructive control methods application to refractories quality and physical and mechanical properties.....64

INFORMATION

To the 100-th birth anniversary of USSR Academician Egor Pavlovich Orlov

Belyakov A. V. The first head of Ceramics and Refractory chemical technology department of D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia.....68

Abstracts.....72

К. т. н. **В. В. Словицкий, А. В. Гуляева** (✉)

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

УДК 666.762.32+666.762.81:669.243+669.63

ВЫСОКОСТОЙКИЕ ФУТЕРОВКИ ШПУРОВЫХ УЗЛОВ РУДНО-ТЕРМИЧЕСКИХ ПЕЧЕЙ

Проанализированы причины малой стойкости футеровок шпуровых узлов рудно-термических печей никелевых и оловянных производств. Установлено, что причиной малой стойкости футеровок шпуровых узлов рудно-термических печей является большое количество швов, а также низкая шлако- и абразивостойкость спеченных периклазохромитовых огнеупоров. Проведена работа с целью создания бесшовной конструкции шпуровых узлов из шламоустойчивого огнеупора. Разработаны конструкция блоков ПШФБ, состав высоко-температурного клея, плавящихся огнеупоров периклазохромитового состава (ПХПП). Применение бесшовной конструкции шпуровых узлов увеличило стойкость их футеровки в 2,0–2,5 раза.

Ключевые слова: периклазохромитовые огнеупоры, периклазошпинелидный кирпич, графитокорундовые изделия, огнеупорный клей, шпуровой узел.

Производство ферроникеля из окисленных никелевых руд по схеме восстановительный обжиг руды во вращающихся печах, получение чернового ферроникеля из огарка в рудно-термических печах (РТП) и рафинирование чернового ферроникеля в вертикальных конвертерах с кислородным дутьем является перспективной технологией цветной металлургии.

Однако отсутствие опыта эксплуатации печей большой мощности (48 МВ·А) по указанной технологии создает определенные трудности, что отрицательно влияет на производительность рудно-термических печей и на качество готового продукта. Одно из узких мест в производстве ферроникеля — небольшая стойкость огнеупорной кладки (12–18 мес при нагрузке печи 25–26 МВ·А). Быстрый износ огнеупоров в районе шпуров и леток, аварийные проорывы расплава через разрушенные элементы кладки затрудняют освоение технологии плавки и достижение расчетных мощностей РТП.

Усовершенствование схемы огнеупорной кладки, использование более стойких огнеупорных материалов позволят при расчетной производительности печей продлить их кампанию до двух и более лет. Наиболее изнашиваемой частью огнеупорной футеровки РТП на Побужском никелевом заводе (ПНЗ), г. Побужье, являются шпур. В настоящее время на РТП-1 и РТП-2 шпур выполняются из периклазошпинелидного кирпича. Пропускная стойкость шлаковых шпуров не превышает 6–8 тыс. т. На рис. 1 показана схема кладки и разгара шпуров из графитокорундового огнеупора. Для шпуров характерна сильная эрозия огнеупора, так как скорость струи шлака и металла достигает 10–20 м/с. Наряду с эрозией огнеупор испытывает тепловые удары в момент выпуска расплава и коррозионное воздействие шлака.

При выборе огнеупорного материала шпуров исходили из условий службы: эрозия, тепловой удар, коррозия. Наибольшей стойкостью в этих условиях обладают графитокорундовые изделия состава, мас. %: корунд ≥ 55 ; огнеупорная глина 1,7–2,0; графит 15–18; карбид кремния $7 \pm 0,5$; кремний $3 \pm 0,5$. Изделия из этой массы имеют высокую термическую и эрозионную стойкость и практически не пропитываются, осуществляется коррозионный износ тонкими слоями по мере окисления углерода. Для производственных испытаний была выпущена опытная партия графитокорундовых изделий нормальных размеров в количестве 1 т.

Опытный огнеупор характеризовался высокой механической прочностью и очень высокой термостойкостью. Исследования характера износа кладки шпуров из периклазошпинелидных и графитокорун-

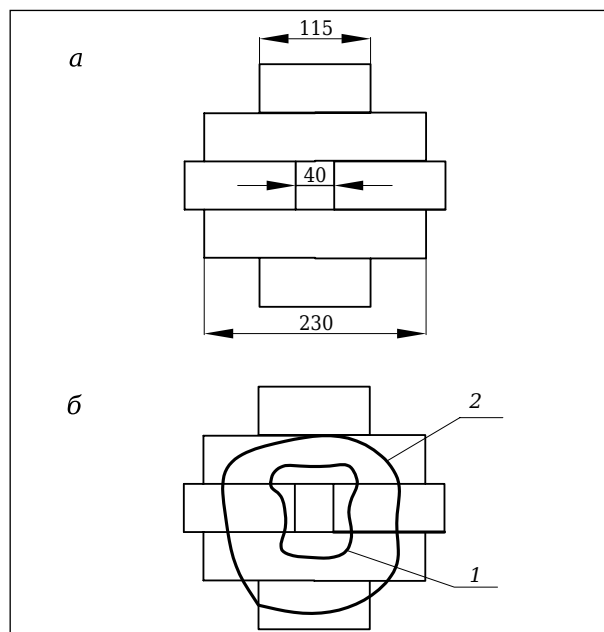


Рис. 1. Схема кладки (а) и разгара (б) шпуров из графитокорундового огнеупора: 1 — разгар после выпуска 3 тыс. т шлака; 2 — после выпуска 8 тыс. т шлака



А. В. Гуляева

E-mail: a.gulyaewa2012@yandex.ru

довых изделий показали, что износ осуществляется в результате эрозии; наиболее слабым звеном в шпурах являются швы. Следовательно, реальное повышение сроков службы кладки шпуров возможно путем частичного или полного устранения в ней швов на участках, непосредственно примыкающих к струе расплава. Поэтому опыт эксплуатации леток и шпуров, выполненных из периклазошпинелидных блоков ПШФБ-1, представляет несомненный интерес.

С точки зрения технологии и службы огнеупора наиболее рациональной следует признать цилиндрическую форму блоков с отверстием в центре. В связи с тем что летки и шпуры наиболее изнашиваемые части термических агрегатов, в качестве огнеупорного материала целесообразно применять высокотемпературные плавящиеся периклазовые порошки. Применение цилиндрических блоков для шпуров РТП затруднено из-за сложной схемы кладки, поэтому предложено использовать блоки ПШФБ-1 с прямоугольным сечением размерами 225×225×230 мм (ТУ 14-200-148–75) комбината «Магнезит» (см. таблицу, рис. 2), свойства которых приведены ниже.

Открытая пористость, %	15,5
Предел прочности при сжатии, МПа	52,2
Температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С	1600
Масса, кг	47,2
Стойкость, т шлака:	
блочной футеровки	17500
изделий нормальных размеров	6000–8000

Шпуры из блоков выполняли на глубину 460 мм, характер износа блочной футеровки существенно отличался от износа кладки из изделий нормальных размеров; последняя из-за большой поверхности швов пропитывалась шлаком на значительную глубину уже в первый период эксплуатации. Глубина пропитки огнеупора в случае блочной кладки не превышала 20 мм. В целом блоки изнашивались более равномерно. После службы в углах блоков обнаружены радиальные трещины, частично заполненные шлаком, однако пропитка основной массы огнеупора по трещинам не происходила, следовательно, образование трещин в блоках существенно не влияло на стойкость в службе не оказывает.

Таким образом, исключение из шпуров швов позволило при прежнем химическом составе периклазошпинелидного огнеупора увеличить продолжительность службы шпуров более чем в 2 раза. Использование блоков экономически эффективно

лишь при выполнении кладки на всю толщину футеровки. Так как блочная кладка выполняется без перевязки, то может показаться, что возникает опасность прорыва расплава по периметру блоков. Однако очевидно, что такой прорыв маловероятен, так как металлические шпуры испытывают со стороны футеровки значительное давление, обусловленное ее тепловым ростом и массой. Шлаковые шпуры интенсивно охлаждаются закладными холодильниками. Это практически исключает всякое просачивание расплава вследствие крутой характеристики вязкости шлака от температуры. Наконец, шпуры можно выполнить на клею, разработанном авторами настоящей статьи, который обладает улучшенными физико-механическими свойствами. Применение клея исключает образование сквозных щелей, а также уменьшает температурные напряжения в кладке (рис. 3) [2]. Огнеупорный клей предназначен для склеивания кладки футеровок высокотемпературных тепловых агрегатов черной и цветной металлургии. Физико-механические показатели клея:

Огнеупорность, °С, не ниже	1700
Термостойкость, воздушные теплосмены, не менее	24
Предел прочности, МПа, не менее:	
при сдвиге	6,5
при сжатии	35
Растекаемость, мм, не менее	70–90
Осадка конуса, см, не менее	11
Линейная усадка, %	0–1
Кажущаяся плотность, г/см ³ , не менее	2,2
Открытая пористость, %, не более	27

Шлаковый шпур из блоков ПШФБ-1 на всю глубину футеровки был выполнен в РТП на Побужском никелевом заводе. Просачивание шлака по сквозно-

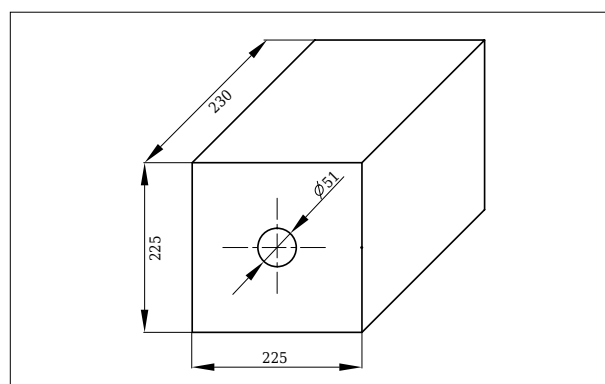


Рис. 2. Размеры блока ПШФБ-1

Свойства огнеупорных изделий

Марка изделия	Термостойкость (1300 °С – вода), теплосмены	Предел прочности при сжатии, МПа	Открытая пористость, %	Абразивостойкость, г/см ²	$\alpha_{\text{ср}}^*, 10^{-6} \text{ град}^{-1}$	Модуль упругости, 10 ³ МПа	Скорость износа огнеупора, 10 ⁻² м/ч
ХП	3–5	25,0–26,0	20–23	0,36–0,68	6,9	19,3	0,029
МХС	3–5	26,0–28,0	21–22	0,38–0,51	8,9	17,2	0,015
ПХС	4–6	30,0–34,0	16–20	0,40–0,90	9,5	12,5	0,012
ХПТ	6–8	25,0–30,0	18–20	0,20–0,29	9,1	14,6	0,011
ПХПП	3–4	39,0–42,0	14–15	0,18–0,20	10,0	11,4	0,010
МПМ	1–3	50,0–60,0	14–17	0,44–0,48	12,1	46,2	0,031

* Температурный коэффициент линейного расширения.

му шву не наблюдалось. Выпущенная по разработанной технологии производства опытная партия графитокорундовых изделий нормальных размеров испытана в шпурах. Стойкость опытного огнеупора в 3 раза выше стойкости периклазошпинелидных штучных изделий. Графитокорундовые огнеупоры обладают высокой шлакоустойчивостью, но кладка из них имеет большое количество швов. Проведено испытание блочной кладки шпуров. Испытания показали увеличение стойкости шпуров в 1,8–2,2 раза.

В электропечах для восстановления олова шпуровой узел является участком, сдерживающим дальнейший рост стойкости их футеровки. Разрушение футеровки этой части электропечи, выполненной из ПХС- и ХМ-огнеупоров, происходит в основном за счет абразивного воздействия металлического и шлакового расплава, имеющих температуру до 1500 °С. Средняя скорость разрушения футеровки шпурового узла, по данным завода «Рязцветмет», в случае применения ПХС- и ХМ-огнеупоров, равнялась 0,66 мм за сутки.

На основании данных лабораторного испытания различных огнеупоров магнезиального состава было признано целесообразным испытать более износостойкие плавные огнеупоры марок МПМ и ПХПП (см. таблицу). При текущем ремонте печи плавильного цеха завода «Рязцветмет» в шпуровые узлы были установлены взамен изделий марок ПХС и ХМ более абразивостойкие, фасонные, желобчатые плавные периклазовые огнеупоры марки МПМ-2 размерами 460×152×75 мм, диаметр желобка 32 мм. После разогрева в течение суток печь была пущена в работу.

Печь с опытным шпуровым узлом, выполненным из плавного огнеупора, находилась в непрерывной работе 4 мес и была остановлена в связи с общим ремонтом футеровки. Визуальный осмотр шпурового узла после службы показал, что шпуровой канал находился в рабочем состоянии. Диаметр шпурового канала увеличился с первоначальных 32 до 53 мм в момент остановки печи. В среднем износ составил 0,30 мм за сутки. В связи с разрушением футеровки, окружающей опытные огнеупоры, было принято решение выбить и плавные изделия. Несмотря на это, стойкость шпурового узла в данной кампании увеличилась, что позволило продлить общую продолжительность работы печи на 1 мес, или на 33 %.

Далее на заводе «Рязцветмет» было начато оформление шпурового узла печи № 3 фасонными блоками ПХПП. Шпуровой узел был выполнен тремя блоками

Библиографический список

1. **Словицкий, В. В.** Служба периклазохромитовых фурменных блоков в горизонтальных конвертерах / В. В. Словицкий, В. И. Ерошкина, Г. В. Кононенко [и др.] // Огнеупоры. — 1983. — № 7. — С. 49–52.
2. **Словицкий, В. В.** Высококачественный высокотемпературный клей для вращающихся печей / В. В. Словицкий, С. П. Каменных, С. Г. Дойладов [и др.] // Сб. тр. 7-й конференции «Алюминий Урала-2002», г. Красноуральск, 2002 г. — С. 101–102.
3. **Словицкий, В. В.** Периклазохромитовые огнеупоры из плавных материалов / В. В. Словицкий,

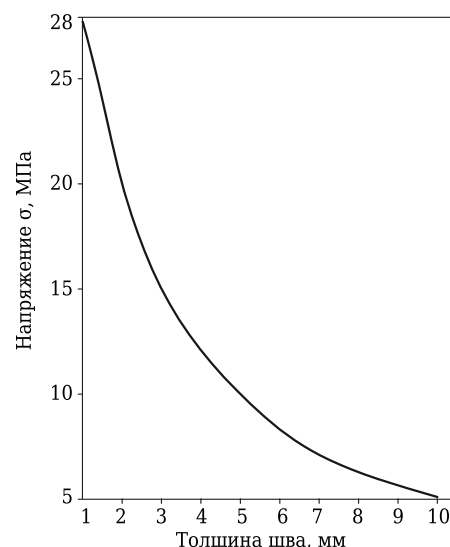


Рис. 3. Зависимость величины температурных напряжений, возникающих в огнеупорной кладке, от толщины шва

на всю толщину футеровки. Физико-химические свойства блоков ПХПП приведены ниже:

Массовая доля, %:

MgO.....	≥70
Cr ₂ O ₃	8–16
CaO.....	≤2,5
SiO ₂	≤2,0

Открытая пористость, %, не более.....16

Предел прочности при сжатии, МПа, не менее... 30

Температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С, не ниже..... 1640

Термостойкость, теплосмены, не менее.....5

Осмотр состояния шпурового узла после 3 мес эксплуатации показал, что внутренний диаметр периклазохромитового блока 80 мм, т. е. линейный разгар составил 0,23 мм за сутки. Из трех установленных по оси шпурового канала блоков в рабочем состоянии находились два блока. Состояние шпурового узла было признано удовлетворительным, что позволило без текущего ремонта продлить общую продолжительность его эксплуатации до 7 мес.

Испытания и внедрение данных мероприятий позволило увеличить стойкость футеровки шпуровых узлов рудно-термических печей в 2,0–2,5 раза на Побужском никелевом заводе, Уфалейском никелевом комбинате, оловянном заводе «Рязцветмет» и оловянном Новосибирском комбинате.

В. И. Ерошкина, Г. В. Кононенко [и др.] // Огнеупоры. — 1985. — № 3. — С. 47–49.

4. **А. с. 1052500 СССР.** Способ получения плавных периклазохромитовых материалов / В. В. Словицкий, Г. А. Нечистых, П. Н. Бабин [и др.]. — № 3467658/29-331 17203; заявл. 09.07.82; опубл. 1983, Бюл. № 41.■

Получено 11.11.14
© В. В. Словицкий,
А. В. Гуляева, 2015 г.

УДК 621.928.6

КАСКАДНЫЙ ГИДРОСЕПАРАТОР ДЛЯ ОТМЫВКИ ШЛАКОВ

Разработана конструкция каскадного гидросепаратора. Проведены лабораторные исследования по отмывке металлургического шлака фракции 1–10 мм. Определены оптимальные технологические параметры процесса отмывки и разработана технологическая схема промышленной установки.

Ключевые слова: гидравлическая классификация, шлак, отмывка, каскадный процесс.

Производство металлов и сплавов связано с образованием значительного количества попутных продуктов, представляющих собой отходы производства. Лишь незначительная часть шлаков утилизируется, основная их масса складывается в отвалах и специальных хранилищах. Шлаковые отвалы располагаются на плодородных землях, загрязняют атмосферу, гидросферу и почву. Особенно опасны для атмосферы пылевидные частицы, которые легко поднимаются ветром и переносятся на значительные расстояния.

Вторичная переработка шлаков позволяет выделить из них большое количество ценных компонентов, таких как металлический алюминий, глинозем, кремнезем, хлориды щелочных металлов и др. Например, в промышленности строительных материалов широко используются солевые шлаки алюминиевого производства с содержанием в них до 6 % хлоридов. Технологией их переработки предусматривается извлечение водорастворимых солей натрия и калия. Наиболее производительным является процесс активного выщелачивания в аппаратах с интенсивным движением жидкости.

Никелевые шлаки нашли применение в производстве абразивных порошков для пескоструйной обработки изделий*. В этом случае требуется получение порошкообразных материалов определенных фракций с минимальным загрязнением их пылевыми частицами.

Наиболее распространенные в промышленности гидравлические конусные классификаторы, обладающие простотой конструкции и большой производительностью по исходному питанию, характеризуются низкой эффективностью отмывки.

* **Пономарёв, В. Б.** Пневматическая сепарация никелевых шлаков для получения абразивов / В. Б. Пономарёв // Междунар. научно-иссл. журнал (г. Екатеринбург). — 2013. — № 10, ч. 2 — С. 69, 70.

Наиболее перспективным методом повышения эффективности работы технологических аппаратов является применение принципа каскадности. В связи с этим была разработана конструкция вертикального каскадного гидросепаратора (рис. 1). В данной конструкции роль каскадных элементов выполняют наклонные полки, благодаря которым происходит каскадная пересыпка поступающего сверху продукта и промывка его водяным потоком.

Возникающее над и под полками вихреобразование (рис. 2) способствует дезагрегации и расслоению конгломератов частиц различной крупности. Скатывающийся с наклонных полок поток материала многократно промывается восходящим потоком воды и освобождается от мел-

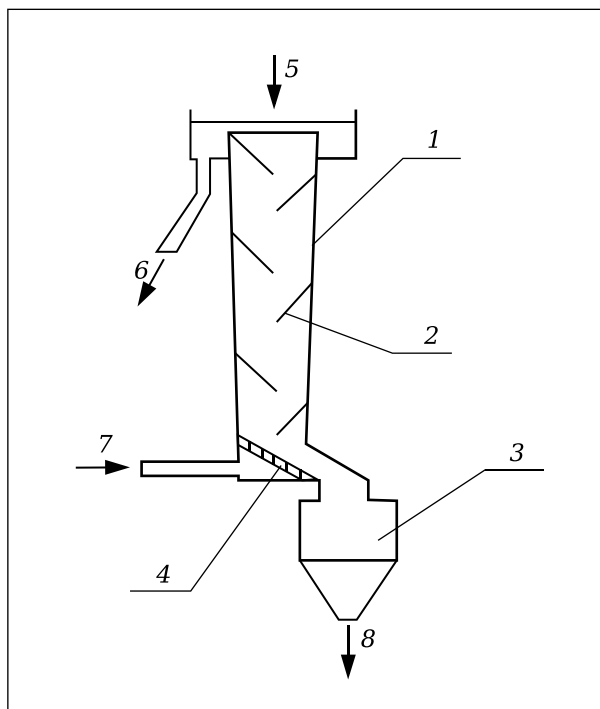


Рис. 1. Каскадный гидросепаратор: 1 — вертикальная шахта; 2 — наклонные полки; 3 — бункер готового продукта; 4 — распределительная решетка; 5 — подача запыленного шлака; 6 — слив отработанной воды; 7 — подача чистой воды; 8 — разгрузка отмытого шлака

В. Б. Пономарёв
E-mail: v.b.ponomarev@urfu.ru



Рис. 2. Процесс отмывки никелевого шлака (расход воды 38 м³/мин)

ких пылевых частиц, при этом движущиеся вверх «случайные» крупные зерна имеют тенденцию к возврату вниз в верхних секциях аппарата. Этому также способствует конусообразная, с увеличивающимся сечением конструкция корпуса аппарата.

Ориентировочную скорость осаждения U твердых частиц в воде можно определить по формуле Стокса:

$$U = \frac{Kgd^2(\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{в}})}{18\eta},$$

где K — коэффициент формы частиц (для дробленых материалов с осколочной формой частиц рекомендуется $K = 0,4 \div 0,8$; примем $K = 0,6$); g — ускорение свободного падения, $g = 9,81 \text{ м/с}^2$; d — диаметр частиц, м; $\rho_{\text{ч}}$ — плотность частиц, кг/м³, $\rho_{\text{ч}} = 2600 \text{ кг/м}^3$; $\rho_{\text{в}}$ — плотность воды, кг/м³, $\rho_{\text{в}} = 1000 \text{ кг/м}^3$; η — динамическая вязкость воды, $\eta = 0,00101 \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Если принять максимальный диаметр частиц исходного продукта $d = 0,005 \text{ м}$, получим $U = 12,95 \text{ м/с}$.

Для обеспечения режима «витания» частиц средняя скорость водяного потока должна быть



Рис. 3. Исходный (слева) и отмытый (справа) продукты после взмучивания в воде

равна скорости осаждения частиц. Таким образом, в лабораторном аппарате с площадью сечения в нижней части $0,01 \text{ м}^2$ расход воды составит $7,7 \text{ м}^3/\text{мин}$.

Эксперименты по отмывке шлака производства никеля проводились с производительностью по исходному питанию 120 кг/ч при четырех скоростных режимах движения воды: 5, 7, 30 и $38 \text{ м}^3/\text{мин}$.

Проведенные исследования показали, что даже при спокойном течении воды ($5\text{--}7 \text{ м}^3/\text{мин}$) происходит качественная отмывка шлака, подтверждающаяся отсутствием мутности в контрольном сосуде (рис. 3).

При развитом турбулентном режиме (расход воды $38 \text{ м}^3/\text{мин}$) визуально наблюдается образование над- и подполочных вихрей, улучшающих расслоение частиц шлака, однако при этом часть крупных зерен попадает в отстойник.

Проведенные исследования показали соответствие расчетных параметров результатам эксперимента и возможность проектирования высокоэффективных конструкций каскадных гидросепараторов. ■

Получено 19.12.14
© В. Б. Пономарёв, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



9-я Международная конференция по высокотехнологичной керамике (CICC)

4-7 ноября 2015 г.

г. Гуйлинь, Китай

www.ccs-cicc.com/CICC-9

УДК 666.762.1.043:666.1.031

ОСОБЕННОСТИ ПЕРВИЧНОГО НАГРЕВА СТЕКЛОВАРЕННЫХ ПЕЧЕЙ

Сформулированы требования к организации первичного нагрева стекловаренных печей. Рассмотрены особенности термического расширения периклазовых, динасовых и бадделеитокорундовых изделий, используемых в огнеупорной футеровке печей и регенераторов. Приведен экономичный температурно-временной график первичного разогрева печей. Определены температуры, при которых происходит перевод отопления печей на основные горелки и начинается наварка расплавом варочного бассейна.

Ключевые слова: стекловаренная печь, огнеупор, термическое расширение, график нагрева.

Межремонтный период эксплуатации тепловых агрегатов непрерывного действия зависит от многих факторов, важнейший из которых корректное выполнение первичного нагрева печей до температуры ведения технологического процесса. Основная цель этой операции заключается в сохранении физической целостности огнеупорной футеровки при полном закрытии температурных швов в кладке. Поведение огнеупоров, а также состояние теплоизолированных элементов огнеупорной футеровки в процессе нагрева не поддаются визуальному контролю, поэтому организация первичного разогрева печи представляется достаточно сложной технической задачей.

В стекловаренных печах процедура первичного нагрева имеет ряд особенностей, которые прежде всего обусловлены химико-минеральным составом используемых огнеупоров, характеризующихся различным поведением при нагревании. Кроме того, в процессе разогрева печи происходит переход от временных источников теплоты на основные горелки, а также выполняется наварка варочного бассейна расплавом из шихты и стеклобоя. В совокупности отмеченные особенности должны быть учтены при разработке единого температурно-временного графика нагрева варочной части печи, регенераторов и каналов, предназначенных для подачи расплава к питателям стеклоформирующих машин. В практическом плане разработка температурно-временного графика сводится к дифференцированному заданию скорости подъема температуры для наиболее проблемных температурных

интервалов термического расширения огнеупоров.

Для огнеупорной футеровки варочной части печей используется динас для стекловаренных печей и электроплавленный бадделеитокорундовый огнеупор (AZS-огнеупор), для футеровки регенераторов — периклазовые, муллитокремнеземистые и шамотные огнеупоры, в распределительном канале и каналах питателей — AZS-огнеупоры и муллитокремнеземистые изделия. Проблемным при первичном нагреве является термическое расширение периклазовых, динасовых и бадделеитокорундовых огнеупоров, доля которых в футеровке современных стекловаренных печей составляет примерно 41, 5 и 13 % соответственно [1]. Муллитокремнеземистые и шамотные огнеупоры характеризуются плавным расширением, поэтому задания специфических скоростей нагрева не требуется.

В зарубежной практике особое внимание уделяется первичному нагреву периклазовых огнеупоров, что объясняется не столько их высоким термическим расширением (рис. 1), сколько химической активностью оксида магния при воздействии воды (влаги). В общем случае рацио-

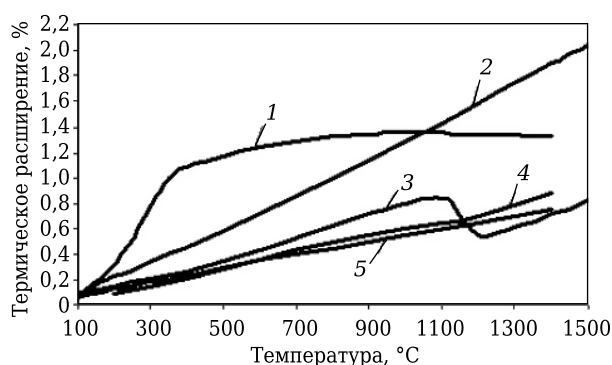


Рис. 1. Термическое расширение огнеупоров: 1 — динасового для стекловаренных печей; 2 — периклазового; 3 — электроплавленного бадделеитокорундового; 4 — муллитокремнеземистого; 5 — шамотного



В. Я. Дзюзер

E-mail: vdzuser@yandex.ru

нальный режим сушки периклазовых изделий предполагает создание условий, обеспечивающих максимальное развитие процессов внутренней и внешней диффузии влаги и замедление гидратации оксида магния. В связи с этим нагрев печи до 110 °С характеризуется непрерывным подъемом температуры со скоростью не менее 6 °С/ч [2], а традиционный для отечественных стекольных заводов подход к процессу разогрева печи, при котором на первом этапе производится сушка футеровки с задержкой подъема температуры на уровне 110–120 °С [3], представляется не вполне корректным. Продолжительность сушки контролируется визуально по выделению паров влаги через кладку. При этом в зависимости от климатических условий строительства печи общее время первичного нагрева увеличивается на 12–72 ч.

При температуре нагрева кладки выше 110 °С характер термического расширения периклазовых, муллитокремнеземистых и шамотных огнеупоров (см. рис. 1) не оказывает влияния на параметры температурно-временного графика. Его вид будет определяться лишь особенностями термического расширения диносовых и бадделеитокорундовых изделий. Для динаса эти особенности обусловлены модификационными превращениями тридимита, кристобалита и кварца, составляющих его структуру. При разработке графика нагрева основное внимание уделяется заданию скорости нагрева в температурном интервале тридимитового (100–163 °С), кристобалитового (180–300 °С) и кварцевого (550–650 °С) эффектов. Для AZS-огнеупоров критичным является диапазон температур 1000–1200 °С, в пределах которого термическое расширение изделий уменьшается с 0,83 до 0,52 % [2]. При последующем нагреве конечное расширение бадделеитокорундовых огнеупоров достигает своего максимального значения (см. рис. 1).

Таким образом, температурные интервалы, требующие особого отношения к расширению магнетитовых, диносовых и AZS-огнеупоров, расположены последовательно на кривой нагрева. В отечественной практике при прохождении указанных интервалов температуры задается относительно низкая скорость ее подъема (рис. 2, а). Подобный подход к построению температурно-временного графика приводит к тому, что общее время первичного нагрева печей с учетом времени сушки превышает 470 ч [3].

Детальный анализ поведения динаса для стекловаренных печей при нагревании свидетельствует о возможности разбиения интервала 110–300 °С на два участка. Поскольку наибольшее расширение динаса происходит в диапазоне 250–300 °С, то для этого участка задается наименьшая скорость подъема температуры, равная 2 °С/ч. При этом время прохождения интервала 110–250 °С может быть сокращено за счет бо-

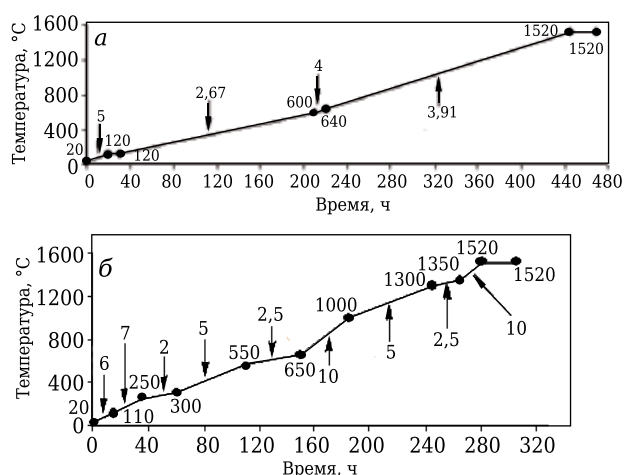


Рис. 2. График первичного разогрева стекловаренной печи с подковообразным пламенем производительностью 280 т/сут: а — по данным работы [3], б — по нашей рекомендации: числа на кривой — температура, °С; числа у стрелок — скорость поднятия температуры, °С/ч

лее высокой скорости нагрева (рис. 2, б). В этом случае создаются гарантированные условия для обезвоживания периклаза и протекания процесса гидратации в форме, не опасной для физической целостности изделий. Умеренный темп нагрева сохраняется до нижней границы температурного диапазона кварцевого эффекта, внутри которого скорость подъема температуры уменьшается до 2,5 °С/ч. Такая скорость задается и для диапазона 1300–1350 °С, в пределах которого завершается процесс изменения линейных размеров динаса (см. рис. 2, б).

Сложность первичного нагрева бадделеитокорундовой кладки в значительной степени обусловлена размерами, а также геометрией конструктивных частей печи, выполненных AZS-огнеупорами. Их физическая целостность в процессе расширения или сжатия обеспечивается металлическим каркасом печи, управление которым предусматривает визуальный контроль за состоянием сотен единиц регулирующих элементов. При прохождении интервала 650–1000 °С скорость подъема температуры ограничивается величиной 10 °С/ч. Кроме того, представляется целесообразным расширить температурный диапазон аномального поведения бадделеитокорундового огнеупора до 1300 °С. При прохождении интервала 1000–1300 °С скорость подъема температуры принимается равной 5 °С/ч.

На завершающем этапе разогрева печи (1350–1520 °С) допустимая скорость подъема температуры 10–15 °С/ч. В период выдержки печи (в течение 24 ч) при 1520 °С производится затяжка регулируемых элементов ее металлического каркаса, после чего выполняется герметизация наружной поверхности свода и температурных швов в других элементах кладки. Данные рис. 2, б свидетельствуют о том, что дифференциро-

ванный подход к заданию скорости подъема температуры обеспечивает проведение первичного разогрева печи за 306 ч, что на 34,5 % меньше по сравнению с традиционной процедурой нагрева.

Предварительный разогрев стекловаренных печей производится с использованием тепловых пушек при нейтральном положении переводных дымовоздушных шиберов. В варочную часть печи горячий воздух подается через загрузочные карманы ванны и смотровые окна рабочего пространства. В регенераторе тепловые пушки устанавливаются в ремонтные проемы поднасадочного пространства каждой камеры. Для разогрева каналов для стекломассы и дымовой трубы также используется горячий воздух.

Мощность тепловых пушек и их количество подбирают таким образом, чтобы обеспечить разогрев печи до 1000 °С. Как правило, при этой температуре отопление печи переводят на стационарные горелки [3]. Предварительно отключают тепловые пушки в рабочем пространстве печи и регенераторе, переводные шиберы устанавливают в рабочее положение и включают локальную систему реверсирования подачи топлива и воздуха. Температурным режимом нагрева печи управляют посредством термопар, установленных в своде и боковых стенах рабочего пространства, а также в своде и поднасадочном пространстве регенеративных камер. Контроль над расширением динасовой кладки ведется с помощью линейных указателей, распределенных по поверхности сводов печи и регенератора. По их показаниям регулируют обвязку свода. Расширение бадделеитокорундовой кладки контролируют по состоянию температурных швов. При их полном закрытии ослабляют затяжку металлического каркаса. При раскрытии швов во время сжатия производится затяжка связей.

Опыт показывает, что перевод отопления печи на основные горелки приводит к кратковременному падению температуры в печи на 50–75 °С.

Библиографический список

1. **Дзюзер, В. Я.** Электроплавленные AZS-огнеупоры для высокопроизводительных стекловаренных печей / В. Я. Дзюзер // Новые огнеупоры. — 2013. — № 7. — С. 50–52.

Dzyuzer, V. Ya. Electrofused AZS-refractories for high-capacity glass-founding furnaces / V. Ya. Dzyuzer // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 4. — P. 304–306.

2. **Дзюзер, В. Я.** Первичный разогрев стекловаренных печей / В. Я. Дзюзер // Огнеупоры и техническая керамика. — 2007. — № 10. — С. 28–32.

Сжигание газа с использованием горелок приводит к скачку температуры, стабилизация которой на уровне текущего состояния графика ведения нагрева занимает определенное время. Представляется правомерным переводить печь на отопление основными горелками до начала сжатия бадделеитокорундовых огнеупоров, т. е. при 920–950 °С.

На завершающем этапе разогрева печи ведется заполнение варочного бассейна расплавом. Около $\frac{2}{3}$ объема ванны наваривается стеклобоя, который засыпается по лоткам в загрузочные карманы. Темп загрузки определяется варочной способностью печи. Окончательная наварка расплава в ванне до заданного уровня производится с использованием рецептурной смеси шихты и боя, подаваемой штатными загрузчиками. Загрузка стеклобоя начинается при завершении термического расширения AZS-огнеупоров и закрытии температурных швов в дне и стенах ванны. Из данных рис. 1 следует, что начало наварки становится возможным при достижении 1350–1400 °С. Шихта в печь подается после завершения герметизации динасовой кладки свода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Первичный разогрев стекловаренных печей представляется сложной технической задачей. Ее решение предусматривает не только разработку температурно-временного графика нагрева, учитывающего особенности термического расширения используемых для футеровки печи огнеупоров, но и определение температурных условий выполнения совмещенных технологических операций. Дифференцированный подход к заданию скорости подъема температуры в критических интервалах поведения огнеупоров позволяет на $\frac{1}{3}$ уменьшить продолжительность разогрева печи.

3. **Маневич, В. Е.** Сырьевые материалы, шихта и стекловарение / В. Е. Маневич, К. Ю. Субботин, В. В. Ефременков. — М. : РИФ «Стройматериалы», 2008. — 224 с. ■

Получено 12.12.14
© В. Я. Дзюзер, 2015 г.

К. Г.-М. Н. Т. И. Щекина¹ (✉), К. Т. Н. А. М. Батанова¹, Т. Н. Курбыко¹,
Д. Т. Н. А. Н. Пыриков², Б. Н. Григорьев²

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

² ООО «ОгнеупорТрэйдГрупп», Москва, Россия

УДК 666.762.32+666.762.81]:669.243.32

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ХРОМИТОПЕРИКЛАЗОВЫХ И ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ ПРИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С РАСПЛАВАМИ НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ). 2. Поведение периклазоуглеродистых огнеупоров в присутствии металлошлакового и шлакового расплавов*

Приведены результаты минералого-петрографических исследований фазообразования и структурных изменений в периклазоуглеродистых огнеупорах после экспериментов по их взаимодействию с расплавом шлака и с расплавами шлака и никеля. В сравнении рассмотрены механизм и интенсивность химической коррозии огнеупора при воздействии на него металлошлакового и шлакового расплавов. Показано, что периклазоуглеродистый огнеупор значительно слабее, чем хромитопериклазовый, взаимодействует с обоими типами расплавов. Присутствие углерода препятствует взаимной диффузии компонентов и химической коррозии периклазоуглеродистых огнеупоров, что существенно повышает их устойчивость по сравнению с хромитопериклазовыми.

Ключевые слова: химический и фазовый составы, шлаковый и металлошлаковый расплавы, коррозия и разрушение огнеупоров, шлакоустойчивость, шлакометаллоустойчивость, хромитопериклазовые и периклазоуглеродистые огнеупоры, взаимодействие огнеупора с расплавами.

Цель проведенной работы — сравнение устойчивости периклазоуглеродистых (MgO–C) огнеупоров при воздействии металлошлакового и шлакового расплавов никелевого производства в лабораторных условиях при 1600 °С и атмосферном давлении. В части 1 статьи рассмотрены результаты изучения хромитопериклазовых огнеупоров, дано описание лабораторного эксперимента и приведена методика исследования образцов.

Дальнейшая работа заключалась в изучении возникших изменений в периклазоуглеродистом огнеупоре методами оптической и электронной микроскопии, определении фазового и химического составов материала до и после эксперимента. Первоначально были исследованы структура, фазовый и химический составы (табл. 1 и 2) исходного периклазоуглеродистого огнеупора (образец № 2). Затем исследовались 2 опытных образца, один из которых был по-

лучен при взаимодействии расплавов металла и шлака со стенками тигля, изготовленного из MgO–C-огнеупора (опыт 6, образец № 6), другой — расплава шлака с тем же огнеупором (опыт 5, образец № 5).

Изучение образцов проводили с применением оптического микроскопа «Orton» и электронного микроскопа «Jeol JSM-6480LV» с использованием изображений в обратно-рассеянных электронах (BSE). Химический состав фаз изучали с помощью электронно-зондового энергодисперсионного микроанализатора на базе растрового электронного микроскопа «Jeol JSM-6480LV» на спектрометре «INCA-Energy 350» и «X-Max N-50» кафедры петрологии МГУ. Петрохимические пересчеты валовых составов огнеупоров и шлака, полученных путем химического анализа на микрозонде огнеупоров по площадкам от 0,01 до 4 мм², проводили с использованием нормативно-молекулярного метода Ниггли.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исходный периклазоуглеродистый огнеупор марки ПУ-9 (образец № 2) по данным стандартов имеет следующий состав, мас. %: MgO не менее 93,0, CaO не более 1,5, SiO₂ не более 1,5, Fe₂O₃ не более 1,0, углерод 10–15. Согласно данным микрозондового анализа по площади образца (см. табл. 2), помимо

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



Т. И. Щекина
E-mail: t-shchekina@mail.ru

Таблица 1. Кристаллохимические формулы фаз исходного периклазоуглеродистого огнеупора (образец № 2) и зон взаимодействия его с расплавами шлака и металла (образец № 6)

Номер анализа	Зона	l^{*1} , мм	Фаза ^{*2}	P^{*3} (n^{*4})	Состав фазы
1	00	>35	Per		$(Mg_{1,03}Fe_{0,01}Na_{0,01})_{1,05}O$
2	00	>35	Per	Связ., пор.	$(Mg_{0,98}Fe_{0,05}Na_{0,01})_{1,04}O$
3	00	>35	Mw		$Ca_{2,86}Mg_{0,96}(Si_{1,86}Al_{0,02})_{1,86}O_8$
4	I	35	Per	Ц (2)	$(Mg_{1,04}Na_{0,01})_{1,05}O$
5	I	35	Per	S с вкл.	$(Mg_{1,06}Fe_{0,04})_{1,10}O$
6	I	35	Mw		$Ca_{2,82}(Mg_{0,96}Fe_{0,01})_{0,97}Si_{1,92}O_8$
7	I	34	Mtc		$(Ca_{0,92}Mg_{0,84})_{1,76}(Si_{0,94}Al_{0,02})_{0,96}O_4$
8	I	33	Mw		$Ca_{2,78}Mg_{0,98}(Si_{1,88}Al_{0,02})_{1,90}O_8$
9	I	30	Mtc		$(Ca_{0,97}Mg_{0,67})_{1,64}(Si_{0,99}Al_{0,03})_{1,02}O_4$
10	I	30	Per	Ц, Кр (2)	$(Mg_{1,03}Na_{0,01})_{1,04}O$
11	I	15	Mw		$Ca_{2,76}Mg_{0,96}(Si_{1,86}Al_{0,02})_{1,88}O_8$
12	I	15	Mtc		$(Ca_{0,90}Mg_{1,00})_{1,90}(Si_{0,95}Al_{0,01})O_4$
13	II	13	Per	Ц, Кр (2)	$(Mg_{1,04}Na_{0,01})_{1,05}O$
14	II	10	Mtc		$(Ca_{0,92}Mg_{0,95})_{1,87}(Si_{0,94}Al_{0,01})_{0,95}O_4$
15	II	10	Mw		$Ca_{2,78}Mg_{0,94}Si_{1,88}O_8$
16	III	0,7–1,0	Mtc	(5)	$(Ca_{0,84}Mg_{1,08})_{1,92}(Si_{0,97}Al_{0,01})_{0,98}O_4$
17	III	1	Ol		$(Mg_{1,92}Ca_{0,07})_{1,99}(Si_{0,98}Al_{0,02})_{1,00}O_4$
18	III	0,7–0,24	Ol	(2)	$(Mg_{1,89}Ca_{0,07})_{1,96}(Si_{0,97}Al_{0,02})_{0,99}O_4$
19	III	0,5	Per		$(Mg_{1,00}Al_{0,02}Ca_{0,01})_{1,03}O$
20	III	0,1	Ol		$(Mg_{1,89}Ca_{0,07})_{1,96}(Si_{0,97}Al_{0,01})_{0,98}O_4$
21	III	0,1	Mtc		$(Ca_{0,96}Mg_{1,11})_{2,07}(Si_{0,96}Al_{0,01})_{0,97}O_4$
22	III	0,08–0,02	Spl	(2)	$(Mg_{1,02}Na_{0,01})_{1,03}(Al_{2,01}Si_{0,01})_{2,02}O_4$
23	01	0	Per	Шлак	$Mg_{1,04}O$
24	01	0	Mtc	Шлак (2)	$(Ca_{0,86}Mg_{1,07})_{1,93}(Si_{0,96}Al_{0,01})_{0,97}O_4$
25	01	0	Mll	»	$Ca_{1,76}(Al_{0,93}Mg_{0,40}Ti_{0,03}Si_{1,42})_{2,78}O_7$
26	01	0	Ol	Шлак	$(Mg_{1,87}Ca_{0,11})_{1,98}(Si_{0,98}Al_{0,01})_{0,99}O_4$
27	01	0	Ol	Шлак, пор. (2)	$(Mg_{1,88}Ca_{0,13})_{2,01}Si_{0,99}O_4$

^{*1} Расстояние анализируемой точки от границы огнеупора с расплавами шлака и металла.

^{*2} Обозначения фаз: Per — MgO (периклаз); Mw — мервинит; Mtc — монтичеллит; Spl — шпинель; Mll — миллерит; Ol — оливин.

^{*3} Зона проведения анализа: связ. — фаза в связующей массе; пор. — пористое зерно; Ц — центр зерна; S с вкл. — анализ зерна фазы по всей площади с включениями; Кр — край зерна.

^{*4} Число анализов, из результатов которых выведено среднее значение.

вышеуказанных компонентов, в огнеупоре содержится 4,5 % Al_2O_3 , а концентрация SiO_2 составляет около 3 %. Микроскопические исследования и петрохимические пересчеты химических ана-

лизом показали, что образец № 2 периклазоуглеродистого огнеупора, использованный в опытах, состоит примерно на 80 % из периклаза, 10 % из углерода, 10 % из монтичеллита, мервинита и шпинели (см. табл. 2).

Визуально исходный образец периклазоуглеродистого огнеупора, из которого был изготовлен тигель, имеет светло-серый цвет, плотную брекчиевидную текстуру с хаотично расположенными агрегатами зерен периклаза серого, темно-серого, коричневого цвета размерами 2–7 мм. Они имеют обломочную форму, часто со сглаженными краями. Под микроскопом видно, что образец сложен крупными агрегатными образованиями периклаза размерами $(5 \div 8) \times (3 \div 4)$ мм, в промежутках между которыми присутствуют в небольшом количестве более мелкие обломки этого минерала, погруженные в черную непрозрачную углеродистую массу. Образец имеет порфиробластовую структуру. Периклаз в агрегатах по данным электронной микроскопии представлен зернами размерами от 0,02 до 0,4 мм (рис. 1, а, б) серого цвета (в BSE), округлой или овальной, часто причудливой формы с плавными очертаниями. Силикаты, представленные главным образом мервинитом и небольшим количеством монтичеллита, в виде тонких прожилков заполняют промежутки между зернами периклаза, а

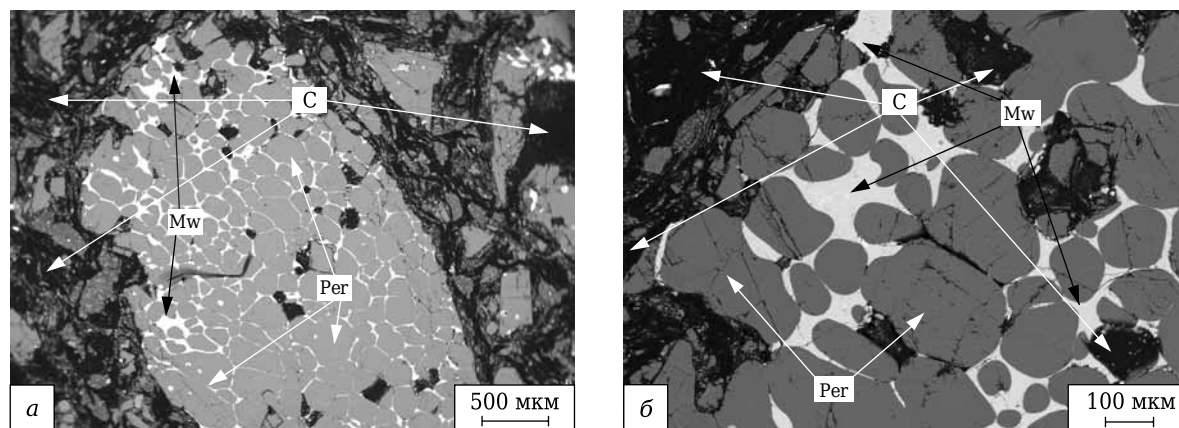


Рис. 1. Типичная структура исходного периклазоуглеродистого огнеупора (образец № 2): а — агрегатный обломок, состоящий из зерен периклаза, окружен связующей углеродистой массой; б — овальные зерна периклаза, сцементированные мервинитом внутри того же агрегата

Таблица 2. Валовый химический и нормативный фазовый составы исходного периклазоуглеродистого огнеупора (образец № 2) и зон взаимодействия его с расплавами шлака и никеля (образец № 6)

Показатели	Зона																
	00*1	I	I	I	I	I	II	II	II	III	III	III*2	01*3	01*4	01*5	01*6	01*7
l, мм	36	35	30	25	22	20	10	6	3	0,7	0,1	1-0	-	-	-	-	-
Мощность зоны, мм	-	20	20	20	20	20	14	14	14	1,0	1,0	1,0	5-7	-	3-5	-	-
Валовый химический состав, мас. %:																	
SiO ₂	3,16	3,41	4,67	2,12	1,88	3,77	2,66	2,65	2,60	21,52	21,82	18,71	20,70	42,04	15,80	6,21	7,73
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,14	0,51	0,20	0,00	0,00	0,05	0,10
Al ₂ O ₃	4,58	3,64	2,36	3,80	2,53	3,79	3,32	3,12	3,16	28,86	30,81	35,82	21,63	11,92	0,16	0,00	0,24
FeO	0,32	0,56	0,54	0,67	0,60	0,82	0,82	0,63	0,65	-	-	0,52	0,10	-	1,03	9,10	9,27
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,19	0,00	0,00	000	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,18	0,16
MgO	89,53	90,75	90,43	91,43	93,07	89,39	90,75	91,54	92,11	35,84	40,61	32,29	46,78	13,03	0,00	0,00	0,11
CaO	1,95	1,64	1,32	1,61	1,52	1,73	1,90	1,72	1,48	13,66	6,40	10,03	9,39	-	-	0,00	0,00
Na ₂ O	0,43	-	0,67	0,38	0,25	0,50	0,37	0,34	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,74	0,05	-	0,09	0,80	0,65
NiO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,08	0,11	-	80,22	73,42	75,21
CoO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00	0,00	-	0,94	2,13	2,16
CuO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00	0,03	-	1,77	7,63	4,74
SO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,3	1,02	1,84	-	-	-
BaO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,28	-	-	-
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,23	-	-	-
Нормативный фазовый состав, мол. %:																	
Per	87,6	87,9	86,9	90,5	92,3	86,9	89,6	90,3	90,4	6,4	4,6	1,1	20,4	-	-	-	-
Spl	5,8	5,0	3,4	5,2	3,6	5,3	4,7	4,2	4,3	41,2	43,2	51,5	30,5	27,0	-	-	-
Mtc	6,6	3,6	5,5	4,3	4,1	5,7	5,7	5,1	3,3	35,6	17,3	26,7	24,0	-	-	-	-
Ol	-	3,5	4,2	-	-	2,1	-	0,4	2,0	16,8	34,9	19,9	25,0	-	-	-	-
SO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8	0,1	-	-	-	-
En*8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	32,0	-	-	-
Qz*9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	37,6	-	-	-
BaSO ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,5	-	-	-

*1 Исходный огнеупор (ПУ), образец № 2, зона 00.

*2 Состав зоны III по всей ширине.

*3 Средний состав шлака (зона 01) из 6 анализов.

*4 Средний состав стекла из шлака из 2 анализов.

*5-7 Анализы металлической фазы, мас. % элементов: *5 — основная фаза металла (зона 01);*6 — выделения железистой фазы (зона 01); *7 — металл в шлаке (зона 01); *8 En — энстатит; *9 Qz — кварц.

*1 Исходный огнеупор (ПУ), образец № 2, зона 00.

*2 Состав зоны III по всей ширине.

*3 Средний состав шлака (зона 01) из 6 анализов.

*4 Средний состав стекла из шлака из 2 анализов.

*5–7 Анализы металлической фазы, мас. % элементов: *5 — основная фаза металла (зона 01); *6 — выделения железистой фазы (зона 01); *7 — металл в шлаке (зона 01); *8 En — энстатит; *9 Qz — кварц.

также образуют отдельные сростки мелких зерен в связующей их массе. Углерод в виде темных масс, струй, среди которых наблюдаются мелкие обломки периклаза и силикатов, заполняет промежутки между их крупными агрегатными скоплениями. Состав периклаза как крупных, так и мелких зерен близок к чистому оксиду магния, но в нем обнаружены небольшие примеси FeO (см. табл. 1). Мервинит практически отвечает идеальному составу с небольшой примесью алюминия.

ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ ПОСЛЕ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА С ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫМ ОГНЕУПОРОМ

Периклазоуглеродистый огнеупор (образец № 6) после опыта по взаимодействию с расплавами шлака и никеля при 1600 °С изменил внешний вид, но не так сильно, как это происходило с хромитопериклазовым огнеупором. Цвет материала тигля стал темно-серым, сами агрегатные облом-

ки периклаза значительно потемнели. Структура огнеупора внешне не изменилась, в нем, как и в исходном, видны обломки периклаза разного размера, погруженные в связующую массу. Периклаз под микроскопом бесцветный или слабо окрашен в коричневый цвет.

После опыта металл присутствовал в лунке тигля в виде трех округлых кусков, разделенных пористым шлаком. Шлак темно-серого цвета образовывал слой, имеющий сильно вогнутый мениск. На поверхности шлака выделились гранулы черного цвета размерами 1–2 мм. Между шлаком и металлом образовалась трещина отдельности шириной около 1 мм. Реакционной зоны визуально не отмечено. Однако при электронномикроскопическом изучении в образце обнаруживается зональное строение. В структуре нижней части образца, наиболее удаленной от расплавов и обозначенной нами как **зона I**, нет сильных отличий от образца исходного огнеупора. Мощность

этой зоны около 20 мм. В пределах зоны по мере продвижения к верхней части образца (к металлошлаковому расплаву) можно лишь отметить дезинтеграцию агрегатных обломков периклаза по их краям и увеличение количества силикатов, среди которых начинает преобладать монтichelлит. Как и мервинит, он заполняет промежутки между зернами периклаза. Состав периклаза остается без изменений, в мервините появляется примесь Fe, в монтichelлите — Al (см. табл. 1). Среди зерен периклаза, сцементированных мервинитом, иногда видны округлые микронные выделения металлического железа. Углерод содержится примерно в том же количестве, как в исходном образце. Он цементирует крупные агрегаты зерен периклаза в виде струй, прослоев, в которых находятся многочисленные обломки периклаза и силикатов.

Зона II в образце № 6 составляет 9–10 мм. Она не имеет четкой границы с зоной I и выделена, скорее, по изменению морфологии фаз. В этой зоне по мере приближения к контакту с расплавами наблюдаются признаки частичного растворения (рис. 2, а) и перекристаллизации периклаза или совместной кристаллизации периклаза и углерода. При этом образуются сростки углерода и зерен периклаза с четко выраженными кристаллографическими границами фаз (рис. 2, б). Из силикатов в зоне II по-прежнему присутствуют мервинит и монтichelлит, количество последнего преобладает. Составы периклаза и силикатов близки к таковым в предыдущих зонах (см. табл. 1). Углерод заполняет также поры в агрегатах зерен периклаза.

Переход к зоне III, которую можно назвать зоной активного взаимодействия огнеупора с расплавами (или рабочей зоной), сопровождается резкой сменой фазового состава и структуры (рис. 3, а). Ее мощность мала — от 0,5 до 1 мм. По четкой границе крупные агрегаты зерен периклаза зоны II заменяются парагенезисом оливина, шпинели и монтichelлита. Под микроскопом хорошо видны кристаллы оливина с высоким двупреломлени-

ем и изотропные кристаллы шпинели, имеющие идиоморфную форму. Иногда мелкие изотропные выделения шпинели встречаются в кристаллах оливина. На контакте зон II и III наблюдаются повышенные трещиноватость и порообразование. На границе зон II и III происходит замещение периклаза оливином (рис. 3, б), монтichelлитом и оливином по краям и тонким трещинам зерен. В пределах зоны III встречаются крупные фрагменты реликтового периклаза (100–300 мкм), а также присутствуют мелкие овальные зерна (5–10 мкм) новообразованного периклаза, заключенные в агрегаты оливина, шпинели и монтichelлита. Мервинит в зоне III не встречается. Шпинель представлена магнезиальноглиноземистой разновидностью с идеальной формулой. Она образует зерна размером до 50 мкм, часто с ромбовидными или треугольными сечениями. На электронных фотографиях в обратно-рассеянных электронах она имеет темно-серый цвет, чуть темнее оливина, но светлее периклаза. Оливин представлен выделениями таблитчатой, часто вытянутой формы длиной до 100 мкм. Его состав отвечает форстериту с небольшой примесью 0,07 формульной единицы (ф. е.) кальция. Монтichelлит является преобладающей фазой зоны III. Он занимает промежутки между оливином и шпинелью, образуя кристаллы светло-серого цвета (BSE). Углеродистая фаза присутствует в зоне III лишь в виде реликтов. Такая резкая смена парагенезиса от ассоциации Per + Mw + C в зоне II к ассоциации Ol + Spl + Mtc + Per в зоне III свидетельствует о привносе в огнеупор из расплава шлака алюмосиликатного материала. Этот процесс, очевидно, сопровождался выносом углерода, выполнявшего «защитную» функцию в огнеупоре, способствующую сохранению его первичного устойчивого к химической коррозии материала. Количественно-минеральный состав зоны III, рассчитанный по валовым анализам состава зоны (см. табл. 2), мол. %: 4,6–6,4 Per, 41–43 Spl, 35–17 Mtc, 17–35 Ol. Разброс анализов валовых составов объясняется

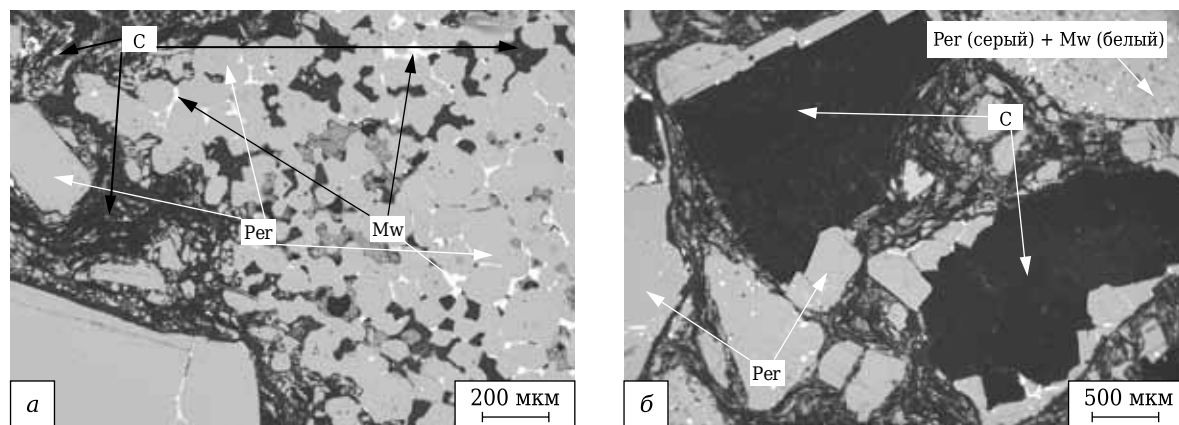


Рис. 2. Структура периклазоуглеродистого огнеупора в пределах зоны II (образец № 2): а — частичное растворение и перекристаллизация периклаза; б — образование сростков углеродного материала и зерен периклаза с четко выраженными кристаллографическими границами фаз

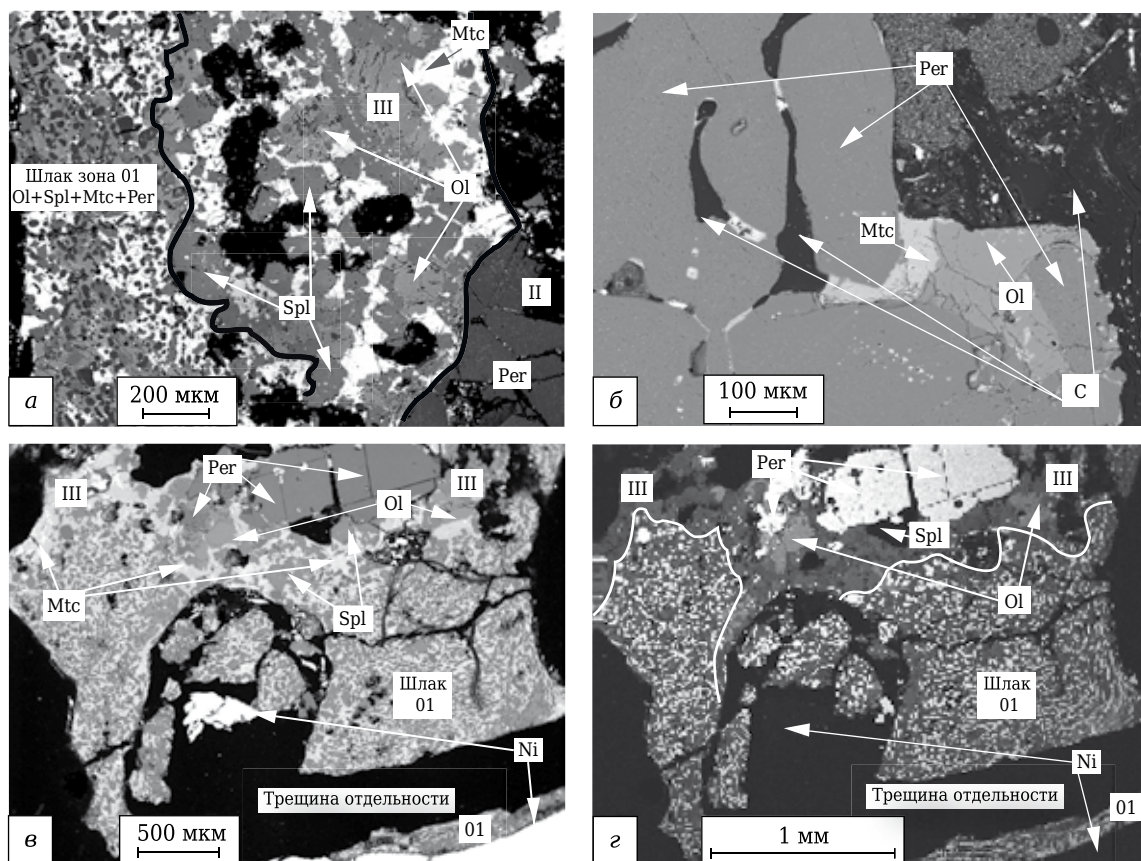


Рис. 3. Зона контакта периклазоуглеродистого огнеупора и металлошлакового расплава (образец № 6): а — фазовый состав и структура огнеупора зоны III и шлака; б — замещение периклаза оливином и монтichelлитом на границе зон II и III; в — контакт огнеупора с расплавами шлака и никеля (в BSE); г — та же граница огнеупора и шлака, четко проявленная в характеристическом излучении Mg

неравномерностью распределения и крупным размером минералов в зоне III. Ближе к зоне II преобладают оливин и шпинель, ближе к контакту с расплавами шлака и никеля становится больше монтichelлита.

Контакт между огнеупором и закаленным расплавом шлака фиксируется по изменению структуры образца. Трудность определения границы между ними связана с тем, что шлак в опыте почти полностью раскристаллизован, причем почти полностью раскристаллизован, причем минеральный состав его близок к составу зоны III огнеупора. Контакт удалось различить прежде всего по структурным признакам: в огнеупоре кристаллические фазы имеют крупный размер и распределены неравномерно, в шлаке фазы значительно меньшего размера и распределены более равномерно (рис. 3, б, в). В нижней части фотографии видна фаза никелевого (закаленного) расплава (белого цвета в BSE), к которому «приварен» участок шлака. Трещина отдельности мощностью около 0,5 мм, появившаяся при закалке тигля с образцом огнеупора и расплавами шлака и никеля, разделяет шлак, соединенный с одной стороны с огнеупором, с другой — с никелем. Более точно определяется граница огнеупора и шлакового расплава на электронных снимках, полученных в характеристическом излучении Mg, по резкому

различию его концентрации и равномерности распределения в шлаке по сравнению с зоной III (рис. 3, г). Усредненный анализ шлака, полученный по 6 площадкам образца (см. табл. 2), показывает его резкое отличие от валового состава зоны III, особенно выраженное более высоким содержанием MgO (47 мас. % в шлаке против 32 % в зоне III) и более низким содержанием Al_2O_3 (22 мас. % в шлаке против 36 % в зоне III). Эти данные свидетельствуют о значительном выносе Mg из огнеупора в шлак и привносе Al из шлака в огнеупор, поскольку в нем изначально содержалось лишь 4,6 % Al_2O_3 . Минералы шлака, закристаллизовавшиеся при его охлаждении, близки по составам к фазам зоны III (см. табл. 1). Однако четко видно (рис. 4, а), что периклаз в шлаке, представленный мелкими округлыми и овальными зернами (10–15 мкм в сечении), является новообразованным, выделившимся из расплава шлака при его кристаллизации наряду с оливином, шпинелью и монтichelлитом. Менее характерен для шлака мелилит (см. табл. 1, анализ № 24), встречающийся в ассоциации с монтichelлитом. В шлаке было обнаружено небольшое количество (5–10 %) имеющей пористую структуру фазы (см. рис. 4, а), по составу отвечающей Ca-содержащему оливино (см. табл. 1, анализ № 27). В промежутках

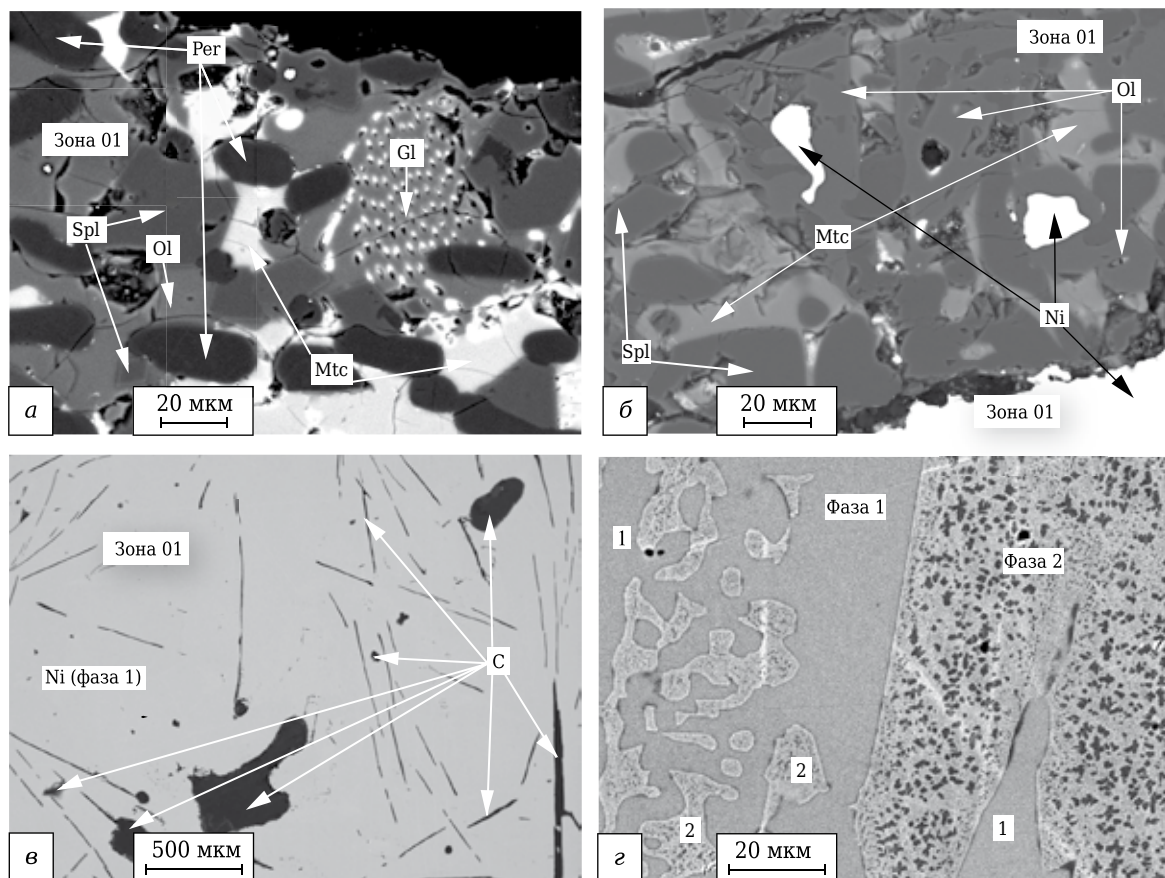


Рис. 4. Структура закаленных расплавов шлака (а, б) и металла (в, г) в опыте по взаимодействию с периклазоуглеродистым огнеупором (образец № 6): а — фазы закаленного расплава шлака; б — граница расплавов шлака и никеля; в — главная металлическая фаза 1 с выделениями углерода овальной и нитевидной формы; г — две никелевые фазы в расплаве с различным содержанием кремния — 16 % (фаза 1) и 6 % (фаза 2)

между минералами имеется стекло, которое диагностируется благодаря присутствию в его составе небольших количеств бария, серы и фосфора. Стекло характеризуется значительно более высокими содержаниями SiO_2 по сравнению с валовым составом шлака (см. табл. 2).

Расплав металла (металлическая фаза), контактирующий с огнеупором, неоднороден. Основную его часть составляет фаза 1, содержащая (см. табл. 2) 80 мас. % никеля и около 16 мас. % кремния (рис. 4, в). В этой фазе содержатся выделения углерода и металлической фазы 2 причудливой формы (рис. 4, г) с мельчайшими включениями, состав которых не удалось определить. Эти выделения представляют также фазу, богатую никелем (табл. 2), но содержащую меньше кремния (около 6 мас. %) и больше других элементов — до 9,5 % Fe, около 7 % Cu и 2 % Co. Примерно такой же состав имеют включения металлической фазы (см. табл. 2), обнаруженные в шлаке, контактирующем с расплавом никеля (рис. 4, б).

Образец периклазоуглеродистого огнеупора № 5 после эксперимента по взаимодействию с расплавом шлака при 1600 °C похож на образец № 6, описание которого приведено выше. Визуально и под микроскопом в материале тигля

темно-серого цвета видны включения обломков периклаза разной формы размером 1–5 мм. Силикаты в виде тонких прожилков заполняют промежутки между зернами, слагающими крупные агрегаты периклаза. Непрозрачная углеродистая масса черного цвета с включениями периклаза и небольшого количества силикатов цементирует агрегаты периклаза. Текстура огнеупора пористая, структура порфиروбластовая.

Шлак в лунке с вогнутым мениском имеет серый цвет. Под микроскопом видно, что он обладает неоднородной структурой, состоит из стекла и погруженных в него идиоморфных призматических кристаллов размером до 0,5 мм, в промежутках между которыми наблюдаются мetailчатые дендритные образования.

Граница между огнеупором и шлаком как в углублении тигля, так и вдоль его стенок четкая, реакционной каймы макроскопически не наблюдается. При наблюдении под микроскопом огнеупора в зоне контакта со шлаком становится очевидно, что взаимодействие все же происходило. На границе со шлаком видна зона шириной 1,0–1,5 мм с повышенным содержанием шпинели в виде изотропной фазы угловатой формы, светло-желтого цвета, размером в десятые доли

миллиметра. Отмечены также выделения углеродистой массы среди минералов этой зоны.

Использование электронной микроскопии позволило выделить в образце огнеупора по длине тигля три зоны. Первые две зоны по составу и структуре аналогичны выделенным в образце № 6 (табл. 3). Мощности зон I и II около 19 и 5 мм соответственно. Материал зон I и II, как и в исходном огнеупоре, состоит из практически чистого периклаза и небольшого (3–5 мол. %) количества силикатов — монтчеллита и мервинита (рис. 5, а) и углерода. Во всех этих минералах отмечаются небольшие примеси Al, иногда Fe. По петрохимическим расчетам получается, что глинозем входит в состав шпинели, которой в первых двух зонах под микроскопом не обнаружено. Избыточный кремнезем по отношению к монтчеллиту и мервиниту,

наблюдавшимся в огнеупоре, включался в петрохимическом расчете в состав оливина, хотя в действительности он не был найден в первых двух зонах. Граница между зонами I и II выделена условно по структурным признакам в связи с заметной перекристаллизацией и перегруппировкой фаз при приближении к шлаковому расплаву. На расстоянии от 5 до 1 мм агрегаты и отдельные зерна периклаза дефрагментировались, все промежутки и трещины заполнялись главным образом монтчеллитом, а углерод образовал более плотные массы, которые, в свою очередь, заполняли участки между кристаллами периклаза и трещины внутри них (рис. 5, б).

Зона III, непосредственно контактирующая с расплавом шлака, имеет мощность всего лишь 0,5–1 мм, но она резко отличается по минеральному составу и структуре от предыдущих зон. Смена

Таблица 3. Валовый химический и нормативный фазовый составы периклазоуглеродистого огнеупора (образец № 2) и зон его взаимодействия с расплавом шлака (образец № 5)*1

Показатели	Зоны									
	00	I	I	I	I	II	II	III	01	01*2
l, мм	>30	25	23	15	10	7,5	5	1,5	0	0
Мощность зоны, мм	–	17,5	17,5	17,5	17,5	7,0	7,0	1,5	–	–
Валовый химический состав, мас. %:										
SiO ₂	3,16	2,00	2,79	2,94	2,98	3,53	8,33	38,58	23,18	46,27
Al ₂ O ₃	4,58	1,94	3,50	3,53	3,54	4,07	3,28	20,18	37,29	23,23
FeO	0,32	0,60	0,58	0,89	0,86	1,05	0,54	–	0,13	–
MnO	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,15
MgO	89,53	93,93	91,24	90,88	90,67	88,70	86,37	12,93	34,62	10,05
CaO	1,95	1,53	1,88	1,76	1,94	2,30	1,48	28,31	4,29	19,50
Na ₂ O	0,43	–	–	–	–	–	–	–	0,17	0,04
K ₂ O	0,03	–	–	–	–	–	–	0,06	–	–
Cr ₂ O ₃	–	–	–	–	–	0,15	–	–	0,10	–
CoO	–	–	–	–	–	0,19	–	–	–	–
BaO	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,71
P ₂ O ₅	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,05
S	–	–	–	–	–	–	–	0,93	0,22	–
Нормативный фазовый состав, мол. %:										
Per	87,6	94,3	85,8	89,6	89,5	87,50	79,0	–	–	–
Spl	5,8	2,1	6,1	4,3	4,3	5,00	3,2	15,6	47,63	–
Ol	–	–	4,6	3,2	2,9	3,6	14,9	–	38,49	–
Mtc	6,6	1,2	1,2	1,0	1,0	1,4	–	–	–	–
Mw	–	2,4	2,3	1,9	2,3	2,5	–	–	–	–
Gel*3	–	–	–	–	–	–	1,4	27,1	9,34	13,5
Oserm*4	–	–	–	–	–	–	1,5	27,0	–	–
Di*5	–	–	–	–	–	–	–	21,7	–	55,5
En	–	–	–	–	–	–	–	2,3	–	–
CaS	–	–	–	–	–	–	–	–	5,8	–
Mul*6	–	–	–	–	–	–	–	–	–	28,9
Crn*7	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2,1
Qz	–	–	–	–	–	–	–	6,3	3,96	–

*1 Условные обозначения те же, что в табл. 2.
 *2 Стекло в шлаке.
 *3 Gel — геленит Ca₂Al₂Si₂O₇.
 *4 Oserm — окерманит Ca₂MgSi₂O₇.
 *5 Di — диопсид CaMgSi₂O₆.
 *6 Mul — муллит 3Al₂O₃ · 2SiO₂.
 *7 Crn — корунд Al₂O₃.

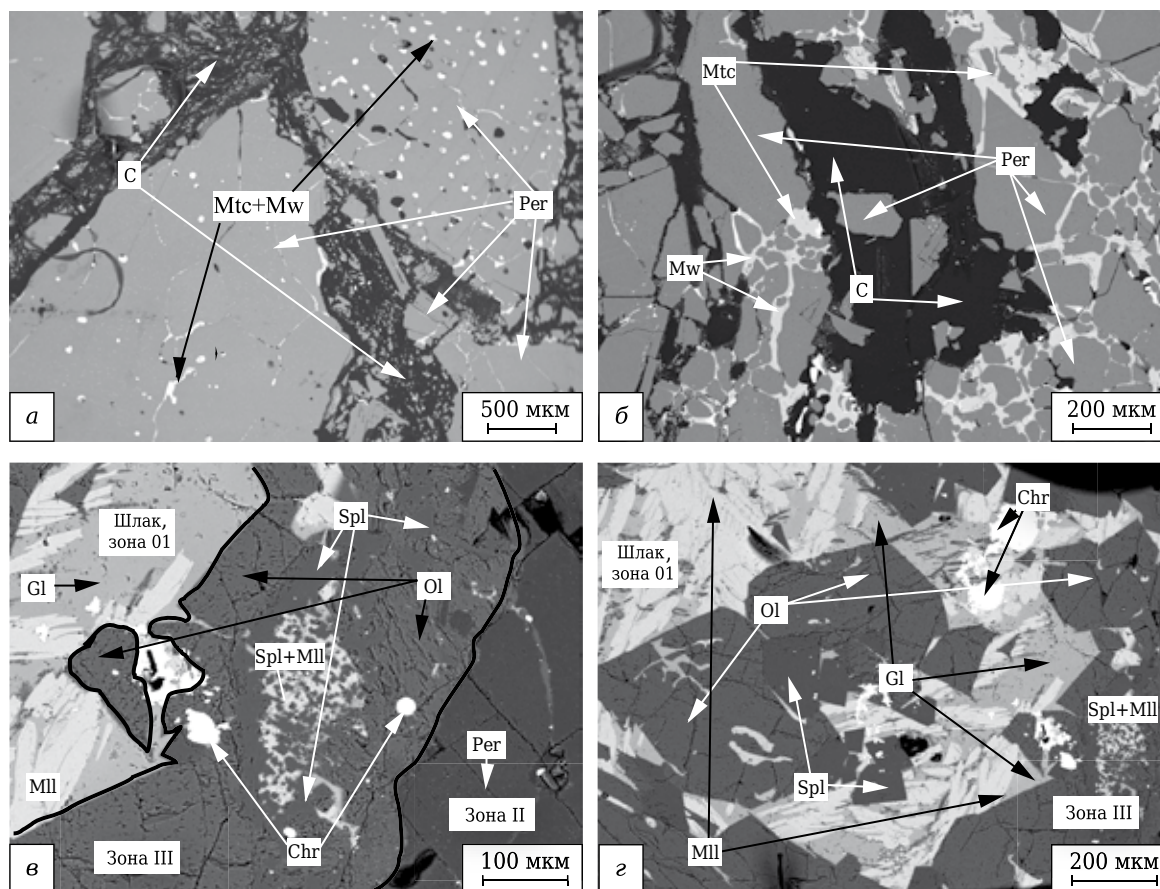


Рис. 5. Структура и фазовый состав периклазоуглеродистого огнеупора (образец № 5) после взаимодействия со шлаковым расплавом: а — агрегат зерен периклаза с прожилками монтичеллита и мервинита, окруженный углеродистой массой с обломками зерен периклаза и силикатов; б — заполнение монтичеллитом и плотными массами углерода трещин между зернами периклаза в зоне II; в — резкая граница между зонами II и III вблизи контакта с закаленным расплавом шлака; з — заливыв шлака в огнеупор и отторжение больших фрагментов шпинельфорстеритового материала зоны III в шлаковый расплав

минерального парагенезиса в зоне III происходит по четкой выраженной границе (рис. 5, в). Главными минералами этой зоны являются шпинель и оливин. Углерод в зоне III не наблюдается. Периклаз почти полностью исчезает и встречается в зоне III лишь в виде немногочисленных реликтов. Шпинель составляет около 50 мол. % и представлена зернами с ромбовидными сечениями размером от нескольких до 100 мкм, которые находятся в срастаниях с крупными (до 400 мкм) кристаллами оливина. По морфологии выделений этих фаз можно считать, что они кристаллизовались одновременно. Состав оливина отвечает почти чистому форстериту с небольшой примесью Ca и Al, состав шпинели соответствует магнезиальной шпинели с небольшими примесями Ca и Si (табл. 3, 4). В отличие от образца № 6 в составе зоны III нет монтичеллита. Вместо него в зоне III была обнаружена другая высококальциевая фаза из группы мелилита (см. табл. 4), состав которой занимает промежуточное положение между геленитом и окерманитом — $\text{Ca}_{1,87}(\text{Mg}_{0,36}\text{Al}_{0,73}\text{Si}_{1,84})_{2,93}\text{O}_7$. Совместно со шпинелью она образует в пределах зоны III обособленные светлые (в BSE) участки среди главных минералов

или вблизи границы между огнеупором и шлаком. Вероятно, на этих участках наиболее далеко зашла реакция между расплавом шлака и фазами огнеупора.

Интересной особенностью зоны III является то, что она как будто «приварена» к периклазовой основе зоны II по очень четкой границе, вдоль которой видны мелкие выступы кристаллов оливина зоны III в периклаз зоны II. Кроме того, оливин заполняет тонкие трещины в крупных зернах периклаза. Эти структурные взаимоотношения иллюстрируют происходившую на границе зон твердофазную реакцию $2\text{Per} + \text{SiO}_2 = \text{Ol}$ и свидетельствуют о привносе SiO_2 из расплава шлака. На контакте со шлаком видны его заливывы на 200–300 мкм в огнеупор и отторжение больших фрагментов шпинельфорстеритового материала зоны III в виде ксенолитов в шлаковый расплав (рис. 5, з). Они погружены в расплав, и на рис. 5, з видно его проникновение по мелким трещинам в эти фрагменты. Размер отделившихся от огнеупора фрагментов, составляющих в сечении до 500 мкм, свидетельствует о том, что мощность зоны III была первоначально больше по крайней мере на 500 мкм, чем наблюдаемая в

Таблица 4. Кристаллохимические формулы фаз по реакционным зонам колонки взаимодействия периклазоуглеродистого огнеупора (образец № 2) со шлаком в образце № 5*1

Номер анализа	Зона	l, мм	Фаза	P (n)	Состав фазы
1	00*2	>25,5	Per	Ц (2)	(Mg _{1,03} Fe _{0,01}) _{1,05} O
2	00	>25,5	Per	Дробл.	(Mg _{0,98} Fe _{0,05}) _{1,04} O
3	00	>25,5	Mw	(2)	Ca _{2,86} Mg _{0,96} (Si _{1,86} Al _{0,02}) _{1,88} O ₈
4	I	25,5–20,0	Per	Кр (2)	(Mg _{1,02} Al _{0,01}) _{1,03} O
5	I	25,5–20,0	Per	Ц (2)	MgO
6	I	24,0	Per		(Mg _{1,04} Fe _{0,01}) _{1,05} O
7	I	25,5–20,0	Mw	(3)	Ca _{2,87} Mg _{0,99} (Si _{1,93} Al _{0,02}) _{1,95} O ₈
8	I	25,5–20,0	Mtc	(2)	(Ca _{0,91} Mg _{1,02}) _{1,93} (Si _{0,96} Al _{0,01}) _{0,97} O ₄
9	I	15,0–8,4	Per	(3)	(Mg _{1,04} Fe _{0,01}) _{1,05} O
10	I	9,0	Per	Кр	(Mg _{1,04} Al _{0,01}) _{1,05} O
11	I	9,5	Per	Ц	(Mg _{1,03}) _{1,03} O
12	I	15,0–8,4	Mw	(2)	Ca _{2,90} Mg _{0,96} (Si _{1,92} Al _{0,01}) _{1,93} O ₈
13	I	15,0–8,4	Mtc	(2)	(Ca _{0,93} Mg _{1,00}) _{1,93} (Si _{0,96} Al _{0,01}) _{0,97} O ₄
14	II	6,0	Mtc		(Ca _{0,94} Mg _{0,98}) _{1,92} Si _{0,95} O ₄
15	II	6,2	Per		(Mg _{1,05}) _{1,05} O
16	II	1,0	Mtc		(Ca _{0,83} Mg _{1,11}) _{1,94} Si _{0,98} O ₄
17	II	0,3	Per	Кр	(Mg _{1,04} Fe _{0,01}) _{1,044} O
18	II	0,4	Per	Ц	(Mg _{1,04} Al _{0,01}) _{1,05} O
19	II	1,0–0,7	Per	(2)	(Mg _{1,05} Al _{0,01}) _{1,06} O
20	III	0,5–0,01	Ol	(2)	(Mg _{1,98} Ca _{0,02}) _{2,00} (Si _{0,99} Al _{0,02}) _{2,01} O ₄
21	III	0,3–0,01	Mll	(2)	Ca _{2,09} (Al _{0,80} Mg _{0,38} Si) _{3,23} O ₇
22	III	0,3–0,01	Spl		Mg _{1,02} (Al _{2,01} Si _{0,01}) _{2,02} O ₄
23	III	0,1–0,02	Spl	(3)	(Mg _{1,02} Ca _{0,01}) _{1,03} (Al _{2,02} Si _{0,01}) _{2,03} O ₄
24	01	0,15	Gl	Залив шлака	(Si _{16,50} Al _{7,91} Mn _{0,03} Mg _{5,59} Ca _{6,22} So _{5,57} Ti _{0,05})O ₅₀
25	III		Ol	Ксенолит*3	(Mg _{1,98} Ca _{0,02}) _{2,00} (Si _{0,98} Al _{0,02}) _{2,00} O ₄
26	01	0	Mll	Шлак (2)	Ca _{2,02} (Al _{0,83} Mg _{0,42} Si) _{3,15} O ₇
27	01	0	Gl	Шлак	(Si _{5,72} Al _{7,69} Mn _{0,06} Mg _{5,97} Ca _{6,74} Ba _{0,15} So _{4,44})O ₅₀
28	01	0	Gl	Шлак	(Si _{14,97} Al _{9,69} Mn _{0,04} Mg _{3,94} Ca _{7,30} Ba _{0,22} Na _{0,03} So _{5,50})O ₅₀
29	01	0	Gl	Шлак	(Si _{14,85} Al _{9,36} Mn _{0,04} Mg _{4,60} Ca _{6,55} Ba _{0,27} P _{0,04} So _{5,64})O ₅₀
30	III		L _{мет} *4	Огнеупор	Cr _{38,4} Si _{8,3} Fe _{48,4} Mn _{3,3} Ni _{0,1} Co _{0,2} Al _{0,1} Mg _{0,2} Ca _{0,1} So _{3,0} O ₆
31	01	0	L _{мет}	Шлак	Cr _{51,4} Si _{20,5} Fe _{24,1} Mn _{1,56} Ni _{1,1} Ti _{0,6} Co _{0,4} Al _{0,1} O _{0,2}
32	01	0	L _{мет}	Шлак	Fe _{73,9} Si _{15,4} Mn _{2,9} Ni _{2,4} Co _{0,7} Al _{0,1} Ti _{0,5} Cr _{4,2} O _{0,0}
33	01	0	L _{мет}	Шлак	Ti _{92,6} Cr _{6,2} Ca _{0,6} Fe _{0,3} Si _{0,2} Al _{0,1} O _{0,0}

*1 Условные обозначения те же, что в табл. 1 и 2.

*2 Состав фазы в исходном периклазоуглеродистом огнеупоре (образец № 2).

*3 Ксенолит огнеупора в шлаке.

*4 L_{мет} — фазы капель расплава металла в зоне III и шлаке, ат. % элементов.

итоге под микроскопом. Пористость слабо проявлена в приконтактной зоне.

Шлак в образце № 5 отличается по структуре, фазовому и химическому составу от шлака в образце № 6. Под электронным микроскопом видно (см. рис. 5, з), что он сложен главным образом призматическими кристаллами светло-серого цвета, их размер в длину достигает 500 мкм, в ширину колеблется от 20 до 100 мкм. Анализ показал (см. табл. 4, анализ № 26), что это минералы группы мелилита, представляющие твердый раствор состава геленит – окерманит, без каких-либо примесей железа. Они окружены стеклом, имеющим чуть более темный оттенок серого цвета (в BSE). Из стекла выделяются скелетные кристаллы оливина в виде дендритов темно-серого цвета. Составы оливина и мелилита в зоне III и шлаке близки. В составе стекла помимо главных элемен-

тов содержатся примеси бария, марганца, фосфора, серы. От валового состава шлака стекло отличается повышенным содержанием кремнезема и пониженным — оксида кальция. По сравнению с химическим составом шлака образца № 5 шлак образца № 6 обогащен Al₂O₃, обеднен MgO, а содержания SiO₂ в них близки. Минералогически это отличие выражается в отсутствии периклаза и меньшем количестве оливина в шлаке образца №5 и большем количестве шпинели и мелилита. Причины различий в анализах шлака не совсем ясны. Можно лишь утверждать, что точное определение состава шлака по площади образцов затруднено из-за неоднородности его фазового состава и большой величины кристаллов, выделившихся из шлака при закалке расплава. В шлаке и в зоне III огнеупора обнаружены немногочисленные каплевидные выделения металлических фаз (см. табл.

4, анализы № 31–33) различного состава, богатых Cr, Fe, Si и Ti.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВАЛОВЫХ СОСТАВОВ ОГНЕУПОРОВ ПО КОЛОНКАМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В периклазоуглеродистом огнеупоре в отличие от хромитопериклазового [1] зона активного взаимодействия с расплавами шлака и металла очень незначительная и составляет 0,5–1,0 мм. На протяжении всей колонки (от дна тигля до расплава) валовый химический состав огнеупора остается практически неизменным. Лишь в зоне III (см. табл. 3, рис. 6, а) наблюдается резкое уменьшение содержания MgO, что свидетельствует о его выносе из огнеупора в расплав. При этом возрастает содержание SiO₂, Al₂O₃ и CaO, что позволяет говорить о привносе этих компонентов из шлакового расплава. Поскольку ни в одном из валовых

анализов зон и ни в одной из фаз колонки взаимодействия не был обнаружен никель, следует считать, что его диффузия в огнеупор не происходила (видимо, была «заблокирована» углеродом), в отличие от хромитопериклазового огнеупора, в котором никель вошел в состав большинства исходных и новообразованных фаз.

Валовый состав периклазоуглеродистого огнеупора (см. табл. 3, рис. 6, б), контактировавшего в опыте только с шлаковым расплавом, тоже слабо изменяется по сравнению с исходным составом на протяжении всей колонки взаимодействия. Лишь в непосредственной близости к шлаку (на расстоянии 0,5–1 мм) в зоне III произошло резкое уменьшение содержания MgO и увеличение содержания SiO₂, Al₂O₃ и CaO. В составе зоны III нет периклаза, но образовались такие фазы, как шпинель, оливин и минералы группы мелилита. Очевидно, что при взаимодействии сред из огнеупора выносился

MgO и привносились SiO₂, Al₂O₃ и CaO из шлака. Причем при участии во взаимодействии только шлакового расплава вынос MgO из огнеупора и привнос SiO₂, Al₂O₃ и CaO из шлака был более интенсивным по сравнению с реакцией того же огнеупора с металлошлаковым расплавом.

ОБСУЖДЕНИЕ. ПРИЧИНЫ И МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ ОГНЕУПОРОВ

При обсуждении результатов изучения хромитопериклазовых и периклазоуглеродистых огнеупоров учтены данные, приведенные в работе [1]. Представленные результаты эксперимента позволяют сравнить изменения двух типов огнеупорных материалов при взаимодействии с двумя составами металлургических расплавов — металлошлаковым и шлаковым — в определенных, упрощенных и полностью контролируемых условиях. В отличие от реальных металлургических процессов в лабораторных опытах происходили лишь однократный нагрев и охлаждение, отсутствовали тепловые удары и заметные конвективные процессы перемешивания. Принято считать [2, 3], что основными факторами, влияющими на стойкость огнеупорной футеровки печей цветной металлургии, являются воздействие агрессивных многокомпонентных шлаков, колебаний температуры,

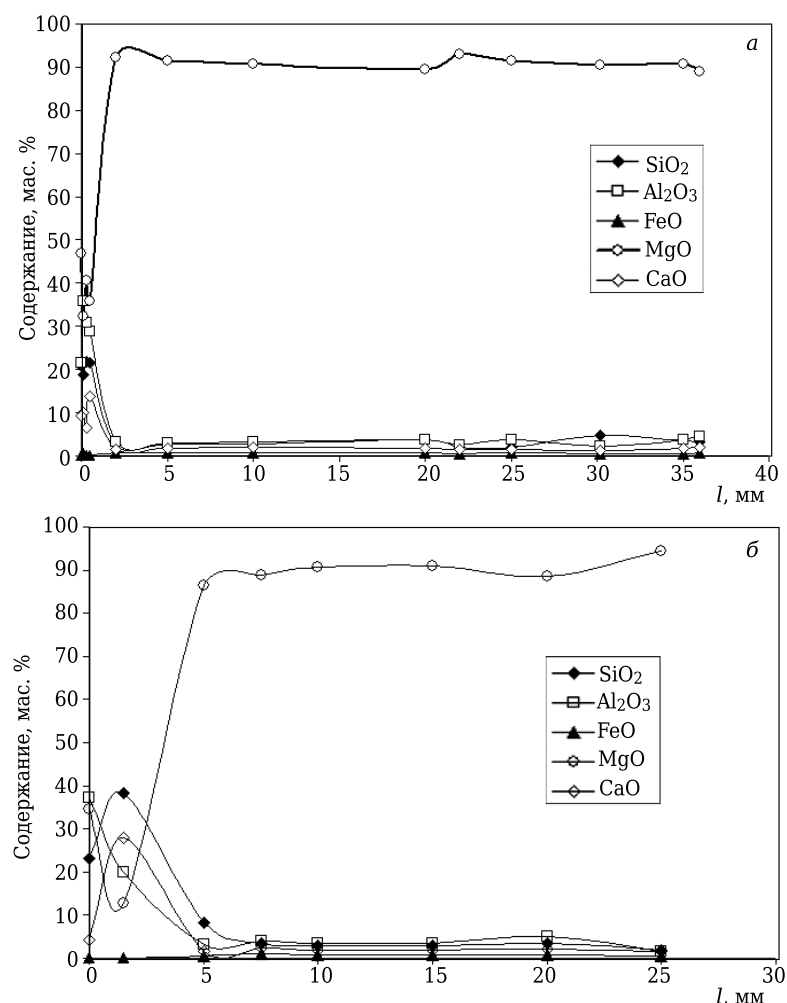


Рис. 6. Изменение валового состава по колонкам взаимодействия и периклазоуглеродистого (а, б) огнеупора в зависимости от расстояния l с металлошлаковым (а) и шлаковым (б) расплавами для образцов № 6 (а), № 5 (б). Крайние точки справа на рис. 6, а соответствуют составу исходного периклазоуглеродистого (образец № 2) огнеупора. Крайние точки на оси ординат (на рис. 6, а, б) отвечают содержаниям элементов в шлаке в образцах № 6 и 5 соответственно

пропитка и химическое взаимодействие с металлами и их оксидами. В более ранних работах авторов статьи [4–6] доказывается, что важнейшим фактором неустойчивости огнеупоров в процессе службы в никелевом производстве является химическая коррозия. Непосредственной пропитки огнеупора шлаковым расплавом не приходилось наблюдать. Расплав, как правило наблюдавшийся в реакционных зонах огнеупора, появлялся внутри твердого материала в результате химического процесса замещения вследствие взаимной диффузии компонентов двух сред — огнеупора и расплава.

Те же явления наблюдались в данной работе при лабораторном эксперименте. Предположение о распылении или испарении шлака из тигля не имеет оснований, поскольку тигли были перед опытом плотно накрыты крышкой из того же огнеупора и после проведения опыта не произошло существенной потери массы тигля. Пропиткой в буквальном смысле процесс проникновения шлака в огнеупор нельзя назвать, так как в огнеупоре нет следов проникновения в него расплава шлака в виде прожилков или капель. Кроме того, состав обнаруженного в огнеупоре стекла не соответствует составу шлака по содержанию всех компонентов. Таким образом, наша точка зрения такова, что при взаимодействии двух сред главную роль играло диффузионное замещение, а не механическое внедрение расплавов шлака или металла в огнеупор (пропитка расплавом). Согласно приведенным выше данным, самым большим различием поведения двух типов огнеупоров является значительно меньшая устойчивость хромитопериклазовых огнеупоров по сравнению с периклазоуглеродистыми независимо от типа воздействующего расплава. Если рассматривать взаимодействие с хромитопериклазовым огнеупором, то металлошлаковый расплав по отношению к нему оказывается более агрессивным, чем шлаковый. Это видно по наибольшей мощности реакционных зон, изменению их фазового состава, изоморфному замещению никелем и кобальтом магния во всех главных фазах колонки взаимодействия, перераспределению в ней элементов (Si, Al, Fe, Ca, Na, K) и глубине проникновения Ni и Co внутрь огнеупора. Сходные, но менее интенсивные изменения наблюдали и при взаимодействии хромитопериклазового огнеупора со шлаком.

Периклазоуглеродистый огнеупор значительно слабее, чем периклазохромитовый, взаимодействует с обоими типами расплавов. Мощность приконтактных реакционных зон с обоими расплавами не превышает 1 мм. В этих зонах нет выделений углерода, но есть отличия в фазовом составе в зависимости от типа расплава. В случае взаимодействия с металлошлаковым расплавом главными фазами реакционной зоны являются магнезиальная шпинель, оливин и монтichelлит; в случае воздействия шлакового расплава — шпинель, оливин и мелилит. Приконтактная зона с металлошлаковым расплавом не содержит никеля и кобальта в отличие от колонок с хромитопериклазовым огнеупором.

Из вышеизложенного очевидно, что индифферентность периклазоуглеродистого огнеупора к агрессивным металлургическим расплавам, несомненно, связана с присутствием углерода в его составе. Углерод препятствует взаимной диффузии компонентов между огнеупором и расплавами. Физически это объясняется тем, что мелкие частицы углерода, распределенные между фазами огнеупора, и углеродистая пленка, обволакивающая зерна периклаза, препятствуют их смачиванию и, как следствие, взаимодействию с расплавами шлака и металла [2]. Известно, что износ углеродсодержащих огнеупорных изделий (периклазоуглеродистых, периклазоизвестковоуглеродистых и других) происходит главным образом вследствие образования обезуглероженных слоев в результате окисления углерода с последующим их отслаиванием из-за структурного растрескивания [3]. Действительно, именно в маломощной приконтактной обезуглероженной зоне периклазоуглеродистого огнеупора с шлаком наблюдалось химическое взаимодействие с образованием новых фаз, отслаивание участков огнеупора и погружение их в расплав шлака. Необъяснимым фактом пока является некоторое различие минерального состава приконтактных зон периклазоуглеродистого огнеупора и контактирующего с ними шлака в случае взаимодействия только со шлаковым или металлошлаковым расплавом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Периклазоуглеродистые огнеупоры в условиях эксперимента (1600 °C, 0,1 МПа) характеризуются существенно более высокой устойчивостью по сравнению с хромитопериклазовыми при взаимодействии как с металлошлаковыми, так и со шлаковыми расплавами.

Главным показателем устойчивости является значительно меньшая (в 4,5 раза) мощность приконтактной (рабочей) зоны преобразований в периклазоуглеродистых огнеупорах по сравнению с аналогичной зоной в хромитопериклазовых огнеупорах, особенно при воздействии металлошлакового расплава. Шлаковый расплав оказывает подобное влияние на огнеупоры, но менее агрессивен.

Причина меньшей устойчивости хромитопериклазовых огнеупоров в коренном изменении фазового состава реакционных зон, смене ассоциации периклаз + хромит на менее высокотемпературный парагенезис оливин + никельсодержащая шпинель + щелочное стекло. Интенсивная взаимодиффузия компонентов приводит к некомпенсированному выносу Mg и Cr из огнеупора и

привносу в него Si, Al, Ca, Ni и Co из шлака, что способствует коррозии, возникновению повышенной пористости в огнеупоре и его разрушению.

Никель и кобальт проявляют высокую подвижность при взаимодействии сред, активно замещая магний во всех фазах огнеупора, входя в состав периклаза, шпинели, оливина, монтчеллита, стекла и образуя свой собственный минерал магнийсодержащий бунзенит в крайних, наиболее измененных зонах колонки.

В периклазоуглеродистых огнеупорах фазовый состав в приконтактных зонах также суще-

ственно изменяется, но масштаб изменений не столь велик. В незначительных по мощности зонах активного взаимодействия как с металлошлаковым, так и со шлаковым расплавами имел место вынос магния из огнеупора и привнос кремния, алюминия и кальция. Никель не входил в состав никаких новообразованных фаз.

Большая устойчивость периклазоуглеродистых огнеупоров объясняется присутствием в их составе углерода, препятствующего взаимной диффузии компонентов между огнеупором и расплавами.

Библиографический список

1. **Щекина, Т. И.** Сравнительное исследование устойчивости хромитопериклазовых и периклазоуглеродистых огнеупоров при их взаимодействии с расплавами никелевого производства (экспериментальные данные). Часть 1. Поведение хромитопериклазовых огнеупоров в присутствии металлошлакового и шлакового расплавы / Т. И. Щекина, А. М. Батанова, Т. Н. Курбыко, А. Н. Пыриков, Б. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2014. — № 11. — С. 31–43.
2. **Хорошавин, Л. Б.** Магнезиальные огнеупоры : справочное изд. / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын, В. А. Кононов. — М. : Интермет Инжиниринг, 2001. — 576 с.
3. **Кащеев, И. Д.** Свойства и применение огнеупоров : справочное изд. / И. Д. Кащеев. — М. : Теплотехника, 2004. — 352 с.
4. **Граменицкий, Е. Н.** Исследование жидкофазного химического взаимодействия хромитопериклазовых огнеупоров с агрессивными средами при получении в конвертере никелевого фаянштейна / Е. Н. Граменицкий, Т. И. Щекина, А. М. Батанова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2005. — № 8. — С. 25–32.

5. **Щекина, Т. И.** Фазообразовательные процессы и структурные изменения в хромитопериклазовых огнеупорах, используемых при получении никеля / Т. И. Щекина, Е. Н. Граменицкий, А. М. Батанова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2011. — № 10. — С. 22–37.

Shchekina, T. I. Phase formation processes and structural changes in chromite-periclase refractories used during nickel production / T. I. Shchekina, E. N. Gramenitskiy, A. M. Batanova [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 52, № 5. — P. 363–376.

6. **Щекина, Т. И.** Особенности минералообразования при реакционном взаимодействии магнезиальных огнеупоров и шлака никелевого производства / Т. И. Щекина, А. М. Батанова, Е. Н. Граменицкий, Б. Н. Григорьев, Т. А. Курбыко // Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ВЕСМППГ-2012 : тезисы докладов. — М. : ГЕОХИ РАН. — 2013. — С. 148.■

Получено 09.12.2014

© Т. И. Щекина, А. М. Батанова, Т. Н. Курбыко, А. Н. Пыриков, Б. Н. Григорьев, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

10th EUROPEAN CONFERENCE
ON **INDUSTRIAL FURNACES & BOILERS**
GAIA (PORTO) – HOTEL HOLIDAY INN PORTO GAIA – PORTUGAL – 7-10 APRIL 2015



10-я Европейская конференция по промышленным печам и бойлерам

7–10 апреля 2015 г.

г. Вила-Нова-ди-Гая, Португалия

К. т. н. С. П. Богданов¹, д. т. н. А. П. Гаршин² (✉), к. т. н. Н. Ю. Кораблёва³,
К. т. н. В. А. Пономаренко³

¹ ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

² ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет», Санкт-Петербург, Россия

³ ООО «ВИРИАЛ», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.852

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКАНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ В АППАРАТЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Приведены результаты исследований процесса спекания и некоторых свойств новых SiC-спеченных поликристаллических и SiC-композиционного материалов. Материалы получены спеканием в аппаратах высокого давления нано- и микропорошков карбида кремния. Порошки SiC использованы как в чистом виде, так и с нанесенными на них нанопокровками из соединений титана.

Ключевые слова: карбид кремния, нанопорошки, микропорошки, плакированные порошки, спекание, аппарат высокого давления.

ВВЕДЕНИЕ

Начало XXI века ознаменовалось революционным развитием нанотехнологий и наноматериалов. Их уже используют во всех развитых странах мира в наиболее значимых областях человеческой деятельности: промышленности, обороне, информационной сфере, радиоэлектронике, энергетике, транспорте, биотехнологии, медицине. Анализ роста инвестиций, количества публикаций по данной тематике и темпов внедрения фундаментальных и поисковых разработок позволяет сделать вывод о том, что в ближайшие 20 лет использование нанотехнологий и наноматериалов будет одним из определяющих факторов научного, экономического и оборонного развития государств.

Также стремительно растет интерес к некоторым конструкционным наноматериалам. В настоящее время получают нанопорошки таких соединений, как Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC, B_4C , WC, TiC, TiN и др. Благодаря их особым свойствам такие соединения можно активно использовать для совершенствования композиционных материалов конструкционного назначения, в том числе твердых сплавов и специальной оксидной, нитридной и карбидной керамики.

Характерной особенностью наноразмерных порошков, полученных плазмохимическим ме-

тодом, помимо высокой дисперсности является значительная неравновесность фазового состояния, обусловленного «закалкой» продуктов реакции при синтезе. Возникающие при этом дефекты кристаллической решетки и частичная агломерация приводят к росту эффективного коэффициента диффузии и активации процессов массопереноса, что, в свою очередь, при свободном спекании приводит к росту зерен фазовых составляющих, неоднородности структуры и повышенной остаточной пористости материала [1].

Для минимизации в той или иной степени указанных эффектов в настоящее время используют такие методы консолидации, как горячее прессование, горячее изостатическое спекание, SPS-спекание [2, 3]. В этой связи еще больший интерес представляет метод высоких давлений [4–6]. Преимущество этого метода заключается в том, что процесс консолидации материала происходит при одновременном воздействии высоких температур и давлений за такое короткое время, за которое не успевают происходить масштабные изменения наноразмерных частиц порошка, а компактирование материала гарантировано.

ЦЕЛЬ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Цель настоящей работы — определение спекаемости нано- и микропорошков карбида кремния в диапазоне давлений и температур спекания композиционных материалов на основе кубического нитрида бора и алмаза [4–6], а также



А. П. Гаршин

E-mail: apgarshin@gmail.com

исследование влияния плакирования на некоторые свойства спеченных материалов: плотность, микротвердость, пористость, износостойкость.

В качестве объектов исследования использовали нано- и микропорошки карбида кремния. Нанопорошок политипного состава α -SiC + β -SiC с удельной поверхностью 16500 м²/кг получен плазмометаллургическим методом в Сибирском государственном индустриальном университете по технологии, разработанной под руководством д. т. н. Г. В. Галевского

Содержание в нано-SiC свободного кремния составило 0,92 %, кислорода 2,23 %, азота 1,05 % [7–9]. Микропорошок технического карбида кремния фракции М 5 получен на абразивном заводе по стандартной технологии [10].

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходные образцы нано- и микропорошков SiC были плакированы титаном и нитридом титана по методике, описанной в работах [11, 12]. Смесь исходного SiC с 20 % металлического титана выдерживали в атмосфере аргона и паров йода при 700 °С в течение 2 ч. Плакированные порошки отжигали в вакууме при 900 °С и отмывали в дистиллированной воде. Для азотирования титанового покрытия плакированный при 700 °С материал, не вынимая его из реактора, выдерживали в атмосфере азота, поднимая температуру до 900 °С в течение 1 ч до полного прекращения поглощения газа; затем при этой же температуре выдерживали еще 0,5 ч. Расчетная средняя толщина покрытия составила менее 10 нм для нанопорошка SiC и менее 200 нм для микропорошка М 5.

Спекание порошков проводили в аппарате высокого давления (АВД) на прессе ДО-138Б. Для этого использовали контейнеры из кальцита с нагревателями на основе графита с диаметром реакционного пространства 5,5, 7,5 и 11,5 мм. Схема сборки узла для спекания представлена на рис. 1.

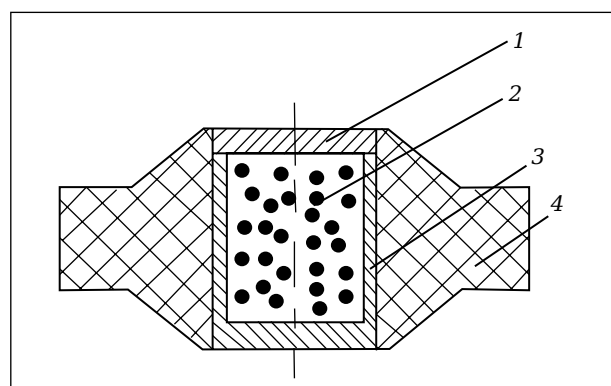


Рис. 1. Схема сборки аппарата высокого давления: 1, 3 — части нагревателя на основе графита; 2 — прессованный образец исходной шихты; 4 — контейнер из кальцита

Давление в аппарате $P_{\text{АВД}}$ определяли по тарировочным кривым (рис. 2, а) [13]. В качестве реперных материалов были использованы Bi (переход Bi₁ → Bi₁₁ при 2,55 ГПа), CdTe (переход при 3,53 ГПа), PbSe (переход при 4,23 ГПа) и PbTe (переход при 4,97 ГПа). Температуру $T_{\text{АВД}}$ определяли по ее зависимости от мощности W , выделившейся на нагревателе, с помощью калибровочных кривых (рис. 2, б). Кривые строили методом свидетелей [13]. В качестве свидетелей использовали чистые металлы: Sn, Pb, Mg, Cu, Ni, Pt. Для каждого типоразмера аппарата высокого давления были построены и использованы отдельные кривые.

Режимы спекания варьировались изменением давления от 3 до 7 ГПа, температуры от 1400 до 1700 °С, времени от 3 до 10 с. Плакированные образцы карбида кремния были спечены в тех же условиях и по тем же режимам, что и исходные (неплакированные) порошки. Из спеков шлифованием изготавливали цилиндрические пластины.

Кажущуюся плотность ρ спеченных образцов определяли гидростатическим взвешиванием в соответствии с ISO 5017. Микротвердость H_{μ} измеряли на микротвердометре ПМТ-3 с алмазной пирамидой при нагрузке 0,981 Н (ГОСТ 9450). Общую пористость δ поликристаллических образцов рассчитывали по измеренной и теоретической плотности монокристаллов SiC, равной 3,21 г/см³.

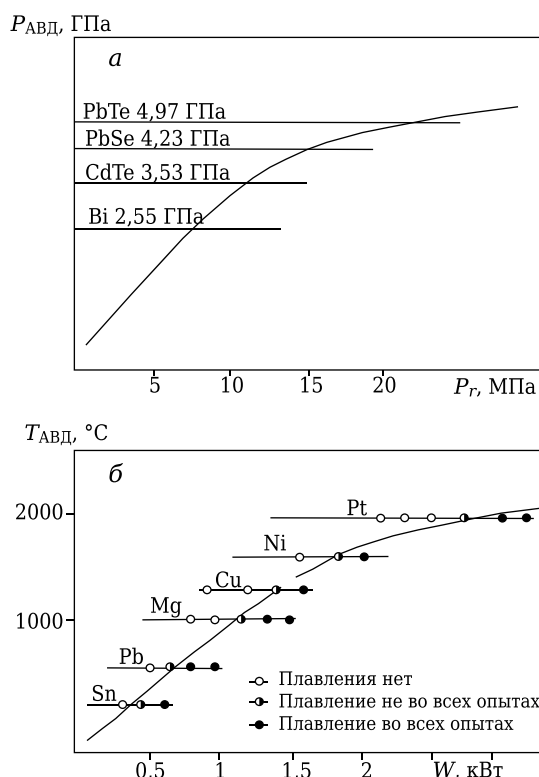


Рис. 2. Примеры тарировочной (а) и калибровочной (б) кривых для определения давления и температуры в АВД; P_r — давление в гидросистеме пресса

Износостойкость R оценивали по массе материала, снятого с пластины при абразивном износе. Для эксперимента использовали прибор 9В120, предназначенный для определения абразивной способности микропорошков, контролем служила планшайба из корундовой керамики 22ХС. В качестве абразива использовали микропорошок карбида кремния марки КЧ зернистости 40/28 мкм. Время испытания 15 мин (1125 оборотов планшайбы).

Микроснимки порошков получены с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM 6340F. Исследование микроструктуры спеченных материалов осуществляли методом оптической микроскопии на металлографическом микроскопе МИМ-6 при увеличении $\times 487,5$. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 при комнатной температуре и $\text{CuK}\alpha$ -излучении в диапазоне углов 2θ от 10 до 100 град. Для обработки полученных спектров использовали программы «Crystallographica Search-Match» и DIFWIN1.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

На РЭМ-фотографиях (рис. 3) порошков nano-SiC видно, что исходный материал (см. рис. 3, а) представляет собой полидисперсную смесь с широким распределением по размерам из микрочастиц (монокристаллов) размерами 3–6 мкм и агрегатов размерами 1–4 мкм, состоящих из частиц менее 100 нм. После нанесения на карбид кремния титанового покрытия его цвет изменяется со светло-зеленого на черный. Азотированное покрытие приобретает коричневатый цвет. Зерна порошков, плакированных титаном и нитридом титана, показаны на рис. 3, б, в.

Термодинамический анализ по программе «Thermain» показал, что во всем диапазоне исследованных температур в системе Si–C–Ti стабильными фазами являются TiC и TiSi_2 , что подтверждено обнаружением их методом рентгенофазового анализа на поверхности порошка, плакированного при 700 °C титаном (рис. 4). Азотирование такого материала при 900 °C приводит к образованию пленки TiN (рис. 5).

Плакирование микропорошка М 5 таким же количеством титана (20 мас. %), но имеющего по сравнению с nano-SiC меньшую площадь поверхности и, по-видимому, меньшую химическую активность, приводит к получению покрытия несколько иного химического состава. Так, на рентгенограмме (рис. 6, спектр 2) видно большое количество оставшегося металлического

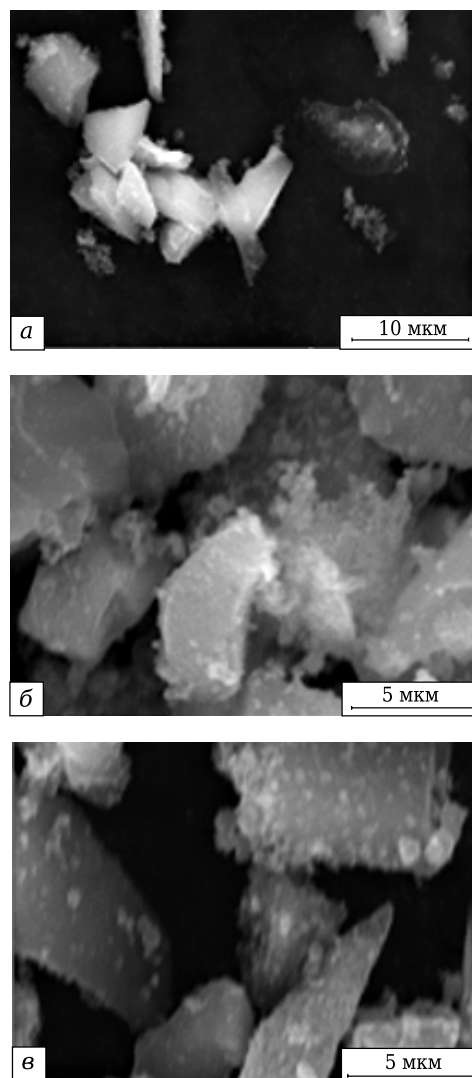


Рис. 3. Зерна исходного nano-SiC (а), плакированные Ti (б) и TiN (в)

Ti. Обнаружено, что в этом случае в качестве продуктов взаимодействия титана с SiC, кроме карбида титана образуется силицид титана состава Ti_5Si_3 , что обусловлено неполным прохож-

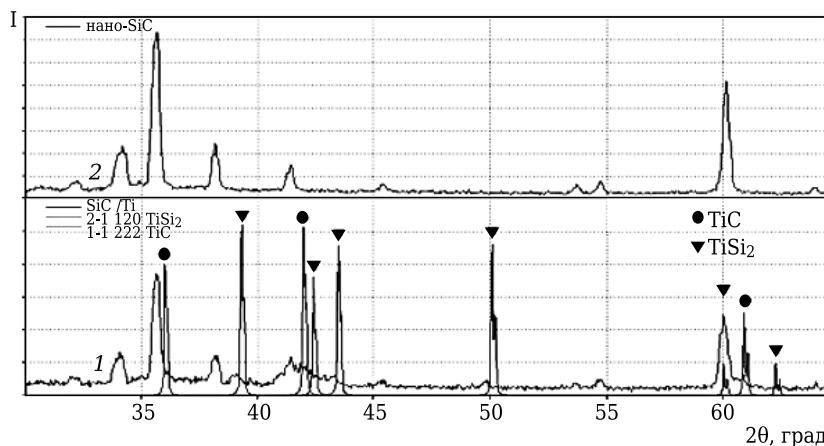
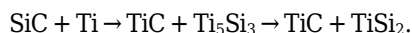


Рис. 4. Сравнение рентгеновских спектров nano-SiC, плакированного Ti (1), со спектром исходного nano-SiC (2) и стандартами TiC, TiSi_2

дением реакции на поверхности частиц карбида кремния:



Азотирование микропорошка, плакированного слоем Ti–TiC–Ti₅Si₃ при 900 °С, приводит к образованию пленки TiN, так же как и для nano-SiC (рис. 6, спектр 1).

Ширина пиков соединений титана (TiC, TiSi₂, TiN) на рентгенограммах плакированного nano-SiC составляет примерно, без учета инструментальной ошибки, 1,0–1,3 град 2θ (что в 4 раза больше, чем у пиков SiC). Это свидетельствует о том, что толщина покрытий меньше, чем размеры блоков, слагающих частицы карбида кремния. Воспользовавшись уравнением Селюкова – Шерера:

$$L = \frac{\lambda}{B \cos \theta_{\text{ц.т}}},$$

где λ — длина волны излучения (0,154178 нм для CuK α); B — ширина рефлекса на половине его высоты, рад 2θ; $\theta_{\text{ц.т}}$ — положение центра тяжести рефлекса, град θ , можно приблизительно оценить размер блоков L , слагающих покрытие, — 8–9 нм. Исходя из того, что расчетная толщина покрытий и полученное значение L близки между собой, можно предположить, что плакирующий слой на частицах nano-SiC представляет собой нанокристаллическую пленку.

Ширина рефлексов от Ti, TiC, Ti₅Si₃ на рентгенограмме (рис. 6, спектр 2) позволяет говорить об образовании достаточно хорошо закристаллизовавшихся фаз с размером блоков более 40 нм. При азотировании образуется более дисперсная структура (рис. 6, спектр 1) с размером блоков не более 10 нм.

Физико-механические характеристики различных материалов на основе исследуемых порошков SiC представлены в таблице, их микроструктура показана на рис. 7, 8.

Как видно из таблицы и рис. 7, а, традиционный микропорошок карбида кремния М 5 при спекании образует достаточно пористое тело. При шлифовании спек легко разрушается, с поверхности образца выкрашиваются зерна карбида кремния, что приводит к образованию поверхности с высокой шероховатостью. Получить хороший шлиф из такого материала весь-

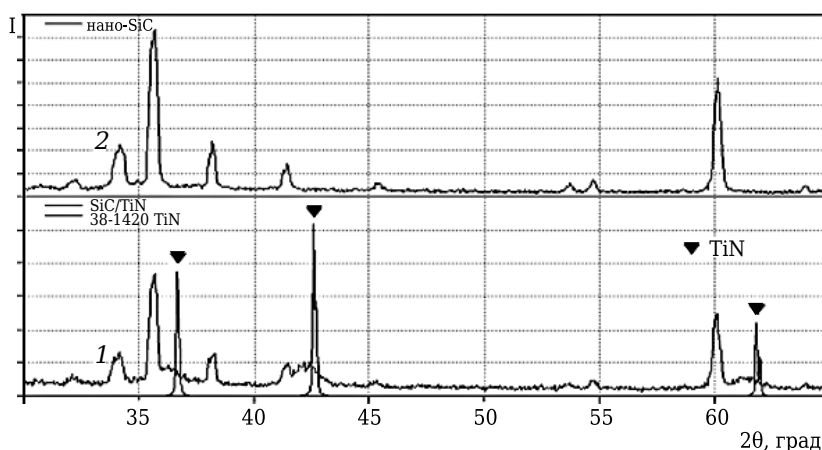


Рис. 5. Сравнение рентгеновских спектров nano-SiC, плакированного TiN (1), со спектром исходного nano-SiC (2) и стандартом TiN

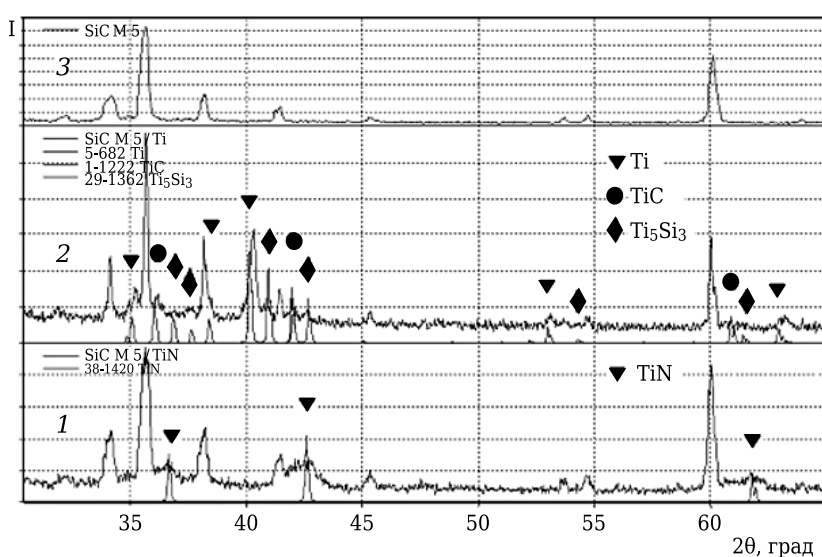


Рис. 6. Сравнение рентгеновских спектров микропорошка SiC, плакированного TiN (1) и Ti (2), со спектром исходного SiC (3) и стандартами Ti, TiC, Ti₅Si₃, TiN

ма сложно. Материал обладает низкими плотностью и твердостью, имеет самый большой износ при испытании на истирание.

В свою очередь, nano-SiC спекается в более плотное поликристаллическое тело, твердость его почти в 2 раза, а износостойкость в 1,5 раза превосходят показатели пластины, спеченной из микропорошка М 5. Использование различных режимов спекания показало (см. таблицу), что для достижения наилучших механических свойств требуется давление 3,5–4,0 ГПа. Дальнейшее повышение давления приводит к резкому возрастанию остаточных напряжений в спеке и образованию в нем трещин. В результате значительно возрастает неоднородность свойств полученных спеков при общем ухудшении механических характеристик.

Плакирование зерен карбида кремния соединениями титана позволяет получать спекы с наибольшей плотностью, до 3,49 г/см³. Структу-

Режимы спекания и свойства спеченных образцов различных материалов на основе SiC*

Материал		Режим спекания		Свойства спеков			
SiC	покрытие после плакирования	T , °C	$P_{\text{авд}}$, ГПа	ρ , г/см ³	δ , %	H_v , ГПа	R , г/см ²
Микropошok M 5	Без покрытия	1600	3,5–4,0	3,14	2,2	5–7	0,060
	Ti	1600	3,5–4,0	3,40	–	8–12	0,035
	TiN	1600	3,5–4,0	3,38	–	10–18	0,025
Нанопорошок	Без покрытия	1600	3,0	3,17	1,2	10–13	–
		1600	3,5–4,0	3,10–3,21	0–4	11–14	0,045
		1700	6,0–8,0	2,70–3,01	9–16	7–14	–
	Ti	1600	3,5–4,0	3,42	–	9–12	0,013
		1600	3,5–4,0	3,49	–	17–20	0,014
		1600	3,5–4,0	3,49	–	17–20	0,014

* Режим спекания: T — температура, $P_{\text{авд}}$ — давление, t — выдержка, $t = 10$ с; свойства спеков: ρ — кажущаяся плотность, δ — общая пористость, H_v — твердость по Мейеру, R — износостойкость.

ра спеков из зерна M 5, плакированного Ti и TiN, практически не различается (рис. 7, б, в). Отдельные зерна SiC (серый цвет) связаны между собой титаносодержащими фазами (белый цвет) в виде тонких, не более 1,5 мкм, прослоек. Пористость (черный цвет) значительно меньше, чем у материала из чистого SiC. В объеме спеков имеются области размером до 30 мкм из титановых соединений. Области, содержащие фазу TiN, обладают максимальной твердостью, достигающей 20 ГПа. Благодаря такой структуре абразивный износ материала из плакированных порошков меньше. Причем образцы с фазой TiN, как более твердые, имеют износ на 45 % меньше, чем образцы с фазами TiC и TiSi₂, не содержащие в своем составе нитрид титана.

Структура материалов, спеченных из нанопорошков SiC, плакированных титаном и нитридом титана, также одинакова (рис. 8, б, в). При этом различить на шлифе зерна SiC и титановые фазы

(они выглядят однородным светлым полем) не удастся. Структура образцов однородная мелкокристаллическая. Абразивный износ их в 3 раза меньше, чем у материала из чистого нано-SiC и в 2 раза меньше, чем у образцов из плакированного нитридом титана микropошok M 5.

Анализ полученных шлифов позволяет сделать вывод, что зерна карбида кремния, плакированного соединениями титана, в процессе сжатия при 1600 °C более подвижны относительно друг друга, чем зерна без покрытия. Это позволяет получить более плотную укладку зерен в материале. Положительное влияние на создание плотнейшей упаковки зерен оказывает полидисперсный состав использованного в работе образца нано-SiC.

Соединения титана, использованные для плакирования карбида кремния, — твердые тугоплавкие материалы. Высокая активность титана по отношению к SiC позволяет химически свя-

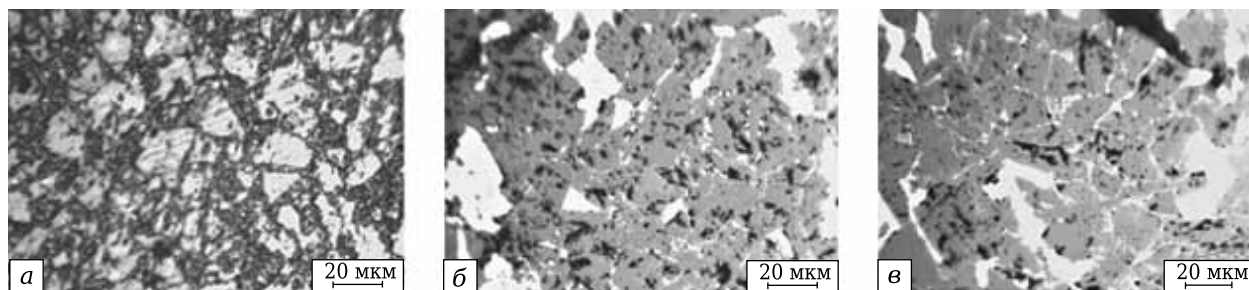


Рис. 7. Шлифы пластин спеченного зерна микropошok SiC M 5, неплакированного (а) и плакированного Ti (б), TiN (в): серое — фаза SiC; черное — пустоты (поры, дефекты зерен, трещины в пластинах)

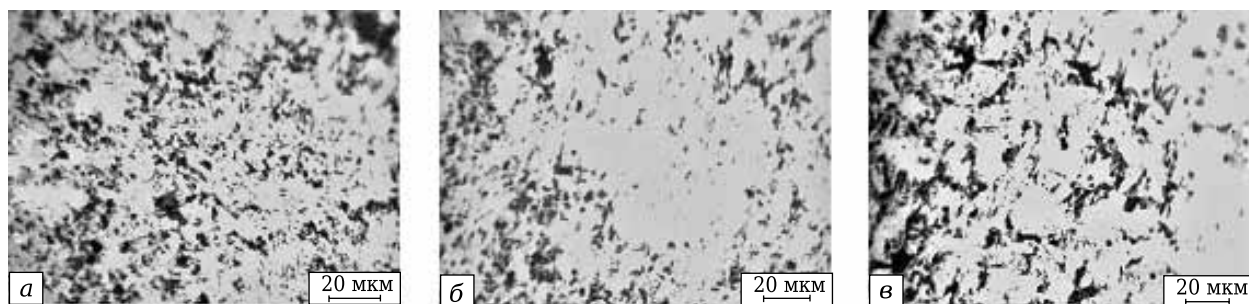


Рис. 8. Шлифы пластин спеченного материала из нанопорошка SiC, не плакированного (а) и плакированного Ti (б), TiN (в): серое — фаза SiC, черное — пустоты (поры, дефекты зерен, трещины в пластинах)

затя зерна последнего за счет образования между ними промежуточных слоев из соединений титана. В результате образующаяся керамика обладает высокими плотностью, твердостью и износостойкостью. Износостойкость синтезированных композитов на основе нано-SiC в 4,5 раза выше, чем у поликристаллического материала на основе микропорошка карбида кремния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс спекания чистых (без покрытий) микро- и нанопорошков SiC в условиях сверхвысокого давления и изучено влияние нанесенных на эти порошки покрытий TiC-TiSi₂, Ti-TiC-Ti₅Si₃ и TiN. Таким образом получены как поликристаллические, так и композиционные материалы на основе SiC и исследованы их свойства.

Установлено, что спекание нанопорошка SiC в аппарате высокого давления осуществляется при прочих равных условиях более успешно и получаемые при этом материалы имеют лучшие физико-механические характеристики по сравнению с показателями материалов, полученных из микропорошков технического карбида кремния. Однако использование однофазных материалов для получения образцов поликристаллического SiC-материала не позволяет добиться его высоких технических показателей. Поэтому наиболее перспективным направлением дальнейшего конструирования материалов на основе карбида кремния является создание различных композиций SiC – плакирующий материал. Использован-

ный в данной работе подход — предварительное, перед спеканием, плакирование порошков различными неорганическими покрытиями — позволяет достаточно равномерно распределить наполнитель между зёрнами основной фазы SiC, а применение метода йодного транспорта, в свою очередь, позволяет плакировать как микро-, так и нанопорошки.

По результатам проведенных исследований предполагается разработка рекомендаций по возможному практическому применению полученных таким способом материалов. Исследуемые нанопорошки карбида кремния можно рекомендовать использовать для производства из них композиционных изделий повышенных плотности, микротвердости, износостойкости и прочности. При этом следует подчеркнуть, что перспективным направлением (помимо применения исследованных нами покрытий порошков SiC титаном и его соединениями) в продолжение настоящей работы является поиск других металлов, а также карбидов, нитридов, оксидов, интерметаллидов и других тугоплавких, твердых, антифрикционных, жаростойких соединений в качестве компонентов, плакирующих зерна порошков карбида кремния.

* * *

Авторы выражают глубокую благодарность создателям исследуемого нами нанопорошка SiC д. т. н. Г. В. Галевскому и д. т. н. В. В. Рудневой за предоставленную возможность поработать с их материалом.

Библиографический список

1. **Ragulya, A. V.** Consolidation of ceramic nanopowders / A. V. Ragulya // *Advances in Applied Ceramics*. — 2008. — Vol. 10, № 3. — P. 118–134.
2. **Korableva, N.** Consolidation of ceramic composite materials in the TiN – TiB₂ system / N. Korableva, V. Rumyantsev, N. Kovelonov [et al.] // *Euro PM2011 Congress Proceedings: Euro PM2011 Congress and Exhibition*. — Barcelona, 2011. — Vol. 1. — P. 183–188.
3. **Rumyantsev V.** Tool ceramics based on nanosized Si₃N₄ powders / V. Rumyantsev, A. Osmakov, N. Korableva [et al.] // *Proceedings of the World Powder Metallurgy Congress and Exhibition PM2010*. — Florence, 2010. — Vol. 3. — P. 591–595.
4. Синтез сверхтвердых материалов. В 3 т. Т. 2. Композиционные инструментальные сверхтвердые материалы / отв. ред. Н. В. Новиков. — Киев : Наукова думка, 1986. — 264 с.
5. **Шульженко, А. А.** Поликристаллические материалы на основе алмаза / А. А. Шульженко, В. Г. Гаргин, В. А. Шишкин [и др.] ; под ред. Н. В. Новикова. — Киев : Наукова думка, 1989. — 192 с.
6. **Шульженко, А. А.** Синтез, спекание и свойства кубического нитрида бора / А. А. Шульженко, С. А. Божко, А. Н. Соколов [и др.] ; под ред. Н. В. Новикова. — Киев : Наукова думка, 1993. — 255 с.
7. **Руднева, В. В.** Физико-химическая аттестация наноразмерного порошка карбида кремния / В. В. Руднева

// Изв. вузов. Черная металлургия. — 2006. — № 5. — С. 20–22.

8. **Руднева, В. В.** Совершенствование плазмометаллургической технологии производства нанопорошков карбида кремния : автореф. дис. ... докт. техн. наук. — Новокузнецк, 2009. — 42 с.
9. **Руднева, В. В.** Исследование морфологии и размера частиц нанопорошков карбида кремния с использованием электронной микроскопии / В. В. Руднева, Г. В. Галевский, Е. К. Юркова // *Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. — 2009. — № 3. — С. 32–37.
10. **Гаршин А. П.** Абразивные материалы и инструменты. Технология производства / А. П. Гаршин, С. М. Федотова. — СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2008. — 1010 с.
11. **Богданов, С. П.** Получение покрытий на порошках методом йодного транспорта / С. П. Богданов // *Физика и химия стекла*. — 2011. — Т. 37, № 2. — С. 229–237.
12. **Богданов, С. П.** Йодотранспортный метод получения покрытий на порошках / С. П. Богданов // *Известия СПбГТИ*. — 2012. — Т. 16, № 42. — С. 24–28.
13. **Богданов, С. П.** Роль размера частиц графитоподобного нитрида бора при нуклеации кубического нитрида бора / С. П. Богданов // *Физика и химия стекла*. — 2008. — Т. 34, № 2. — С. 274–280. ■

Получено 15.07.14

© С. П. Богданов, А. П. Гаршин,
Н. Ю. Корablёва, В. А. Пономаренко, 2015 г.

Д. т. н. А. В. Хмелёв (✉)

Институт силикатных материалов Рижского технического университета, г. Рига, Латвия

УДК 666.762.14+666.762.52:666.3.04

СВОЙСТВА МУЛЛИТОЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ, СПЕЧЕННОЙ ТРАДИЦИОННЫМ СПОСОБОМ ИЗ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ХОДЕ ГОРЕНИЯ

Показаны результаты исследования развития кристаллических фаз, распределения пор и частиц порошков по размерам. Порошки получены методом горения на водной основе с использованием смеси растворов нитратов металлов, SiO_2 (аэросила), окислителя и различных топлив. Приведены результаты образования кристаллических фаз, распределения по размерам пор, кажущейся плотности, степени спекания и физико-механических свойств образцов, спеченных из полученных порошков без добавки и с добавкой глины традиционным способом при 1300–1500 °С. Образовавшиеся при горении карбамида и лимонной кислоты порошки характеризуются развитой муллитизацией и кристаллизацией тетрагональной фазы ZrO_2 , формированием пор относительно крупных и крупных размеров, образованием мелко- и среднedisперсных частиц. Образцы, спеченные из таких порошков с добавкой глины в диапазоне 1300–1500 °С, характеризуются развитой кристаллизацией фаз, наибольшими кажущейся плотностью, степенью спекания и показателями физико-механических свойств в отличие от образцов, спеченных из аналогичных порошков без глины, и образцов, спеченных из полученных при горении глюкозы и сахарозы порошков с глиной.

Ключевые слова: процесс горения, муллитоциркониевые порошки, добавка глины, традиционное спекание, керамика, свойства.

В настоящее время получение мелкодисперсных исходных порошков с узким распределением в них размеров частиц и развитой площадью поверхности является основной задачей для улучшения фазового состава, значений кажущейся плотности, степени спекания и показателей физико-механических свойств муллитоциркониевой керамики [1, 2]. В то же время для получения таких порошков применяется метод помола [2, 3] и используются современные (нетрадиционные) методы синтеза, например золь-гель [4], гидротермальный синтез [5], процесс горения [6–8]. В данных условиях свойства получаемых порошков регулируются условиями синтеза [4–8].

При всех перечисленных химических способах получения муллитовых и муллитоциркониевых порошков непосредственно в ходе горения происходят кристаллизация образующихся в порошке фаз, рыхление (порообразование) и крошение получаемого порошка [6–8].

Получение порошков с данными свойствами возможно через регулирование соотношения нитрата металла (окислителя) и топлива [6, 7], при использовании сильноэкзотермического

топлива [7, 9], применении активного внешнего окислителя [10–12] и избыточного количества топлива [12].

В результате полученные муллитовые и муллитоциркониевые порошки характеризуются интенсивной кристаллизацией муллитовой и тетрагональной фаз ZrO_2 , формированием пор среднего и крупного размеров (примерно до 85 мкм), мелкодисперсных частиц (10–35 мкм) [6, 8, 12]. Одновременно в получаемых муллитоциркониевых порошках формируются агломераты, состоящие из спеченных между собой частиц [7, 9, 12].

Формирование плотных керамических образцов в ходе спекания из порошков, полученных методом горения, связано с диффузией вещества в образовавшиеся при рыхлении порошка поры, их заполнением и реакционной способностью образовавшихся при крошении порошка частиц [6, 7, 12].

В полученной из полидисперсных порошков традиционным способом при 1200–1400 °С муллитовой керамике происходит дополнительная кристаллизация муллитовой фазы, образование достаточно плотной микроструктуры [8]. Это способствует увеличению кажущейся плотности и предела прочности при сжатии образцов [8, 9, 12]. В то же время для стимулирования спекания муллитовых порошков и улучшения физико-механических свойств получаемых материалов эффективно использование добавки оксида ит-



А. В. Хмелёв

E-mail: aleksejs_hmelovs@ktf.rtu.lv

трия, оксида циркония в сочетании с традиционным и горячим изостатическим спеканием [11].

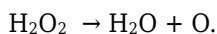
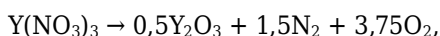
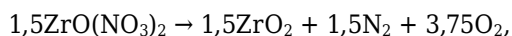
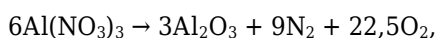
В свою очередь, муллитциркониевая керамика, полученная традиционным спеканием при 1400–1600 °С из мелкодисперсных порошков, характеризуется интенсивной кристаллизацией муллитовой и тетрагональной ZrO_2 фаз. Однако в такой керамике образуется побочная кристаллическая фаза — циркон [6]. При этом муллитциркониевая керамика имеет различные значения кажущейся плотности и степени спекания в зависимости от соотношения образовавшихся кристаллических фаз и температуры спекания [6].

Цель данной работы — получение муллитциркониевых керамических порошков методом горения на водной основе из смеси соответствующих растворов нитратов металлов, SiO_2 (аэросила) с применением раствора окислителя и растворов различных топлив, изучение развития кристаллических фаз, распределения размеров пор и частиц в порошках в зависимости от условий синтеза, изучение влияния температуры спекания и добавки глины в диапазоне 1300–1500 °С на формирование кристаллических фаз, а также распределения пор по размерам, изменения кажущейся плотности, степени спекания и физико-механических свойств образцов.

Исходные компоненты для получения муллитциркониевых керамических порошков и их характеристика указаны в табл. 1.

Глина, используемая в спекаемой исходной смеси компонентов, характеризуется средними химическим и минеральным составами. Химический состав, мас. %: SiO_2 50,5, Al_2O_3 20,8, Fe_2O_3 7,5, TiO_2 1,2, CaO 1,9, MgO 3,6, K_2O/Na_2O 6,0/1,8, вода, органические примеси 6,7. Минеральный состав, мас. %: иллит $Al_{2-x}(OH)_2[(Si,Al)_2O_5]_2 \cdot K_{0,5}(H_2O)_n$ 60, кварц SiO_2 18, кальцит $CaCO_3$ 3,5, гётит $\alpha-FeOOH$ 7, каолинит $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$ 4,8, вода, органические примеси 6,7.

Реакции распада соответствующих нитратов металлов (окислителей) и внешнего окислителя:



Общий объем кислорода при распаде окислителей $22,5 + 3,75 + 3,75 + 0,5 = 30,5$. Количество кислорода, необходимого для горения одной части конкретного топлива, и количество частей топлива для процесса горения указаны в табл. 2.

Общие уравнения реакций в ходе горения для получения муллитциркониевых порошков показаны в табл. 3. Соотношения, общее количество частей и масса исходных компонентов для процесса горения с получением муллитциркониевых порошков приведены в табл. 4. Температура, развивающаяся в ходе горения в зависимости от применяемого топлива, приведена ниже:

Состав.....	I	II	III	IV
Температура горения ±10, °С.....	~1327,5	1290,75	1225,35	1195,30

Таблица 1. Характеристика исходных компонентов

Исходные компоненты	Фирма-производитель	Степень чистоты, %
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Aldrich, Бельгия	98,0
SiO_2 (аэросил)	Merck, Германия	99,0
$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	Acros Organics, Бельгия	99,5
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Acros Organics, Бельгия	99,5
H_2O_2	Aldrich, Бельгия	98,5
Глина	Месторождение Лиепас, Латвия	58,5
$CO(NH_2)_2$	Acros Organics, Бельгия	98,5
$C_6H_8O_7$	Aldrich, Бельгия	99,0
$C_6H_{12}O_6$	Merck, Германия	99,0
$C_{12}H_{22}O_{11}$	Aldrich, Бельгия	99,5

Таблица 2. Реакции горения топлива

Количество кислорода для горения одной части топлива	Количество частей топлива, потребляемых в ходе синтеза горения
$CO(NH_2)_2 + 1,5O_2 \rightarrow CO_2 + N_2 + 2H_2O$	$20,3CO(NH_2)_2 + 30,45O_2 \rightarrow 20,3CO_2 + 20,3N_2 + 40,6H_2O (+ 0,05O_2)$
$C_6H_8O_7 + 4,5O_2 \rightarrow 6CO_2 + 4H_2O$	$6,7C_6H_8O_7 + 30,15O_2 \rightarrow 40,2CO_2 + 26,8H_2O (+ 0,35O_2)$
$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$	$5,08C_6H_{12}O_6 + 30,48O_2 \rightarrow 30,48CO_2 + 30,48H_2O (+ 0,02O_2)$
$C_{12}H_{22}O_{11} + 12O_2 \rightarrow 12CO_2 + 11H_2O$	$2,54C_{12}H_{22}O_{11} + 30,48O_2 \rightarrow 30,48CO_2 + 27,94H_2O (+ 0,02O_2)$

Таблица 3. Общие уравнения реакций в ходе горения

Состав	Общее уравнение реакции
I	$6Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + 2SiO_2 + 1,5ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O + Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 20,3CO(NH_2)_2 + H_2O_2 \rightarrow Al_6Si_2O_{13} + 1,5ZrO_2 + 0,5Y_2O_3 + 20,3CO_2 + 32,3N_2 + 104,6H_2O (+ 0,05O_2)$
II	$6Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + 2SiO_2 + 1,5ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O + Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 6,7C_6H_8O_7 + H_2O_2 \rightarrow Al_6Si_2O_{13} + 1,5ZrO_2 + 0,5Y_2O_3 + 40,2CO_2 + 12N_2 + 90,8H_2O (+ 0,35O_2)$
III	$6Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + 2SiO_2 + 1,5ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O + Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 5,08C_6H_{12}O_6 + H_2O_2 \rightarrow Al_6Si_2O_{13} + 1,5ZrO_2 + 0,5Y_2O_3 + 30,48CO_2 + 12N_2 + 94,48H_2O (+ 0,02O_2)$
IV	$6Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + 2SiO_2 + 1,5ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O + Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 2,54C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O_2 \rightarrow Al_6Si_2O_{13} + 1,5ZrO_2 + 0,5Y_2O_3 + 30,48CO_2 + 12N_2 + 91,94H_2O (+ 0,02O_2)$

Таблица 4. Соотношение, общее количество частей и масса исходных компонентов

Состав	Соотношение частей исходных компонентов	Общее количество частей исходных компонентов	Масса исходных компонентов в смеси (10 г) для одной стадии синтеза, г
I	6:2 : 1,5 : 1 : 20,3 : 1	31,8	1,9 : 0,63 : 0,47 : 0,314 : 6,38 : 0,314
II	6 : 2 : 1,5 : 1 : 6,7 : 1	18,2	3,3 : 1,1 : 0,82 : 0,55 : 3,7 : 0,55
III	6:2 : 1,5 : 1 : 5,08 : 1	16,58	3,62 : 1,21 : 0,905 : 0,603 : 3,06 : 0,603
IV	6:2 : 1,5 : 1 : 2,54 : 1	14,04	4,3 : 1,42 : 1,07 : 0,712 : 1,81 : 0,712

Увеличение интенсивности горения топлива от сахарозы к карбамиду способствует развитию наибольшего теплового эффекта, а значит, повышению температуры горения.

Схема приготовления водных растворов исходных компонентов, инициации, проведения процесса горения и изучения свойств порошков показана на рис. 1, схема приготовления, спекания традиционным способом порошков, полученных из СВС-продуктов, и изучения свойств образцов — на рис. 2.

Состав кристаллических фаз в полученных методом горения порошках и спеченных из них образцах определяли рентгенодифракционным методом (модель PANalytical X'Pert PRO) с Cu K α -излучением, интервалом сканирования $2\theta = 10\div 70^\circ$, скоростью вращения гониометра $2^\circ/\text{мин}$.

Распределение пор по размерам в полученных порошках и спеченных образцах, их содержание определяли ртутным порозиметром

«Pore Master 33 Quantochrome Instruments», распределение частиц по размерам и их содержание в полученных порошках — лазерным гранулометром «Analysette 22 NanoTec».

Температуру горения определяли оптическим пирометром «Cyclops 300 AF» со встроенной в него термопарой.

Кажущуюся плотность образцов, определяемую методом гидростатического взвешивания (метод Архимеда), рассчитывали по формуле

$$\rho_{\text{каж}} = m_0/m_1,$$

где $\rho_{\text{каж}}$ — кажущаяся плотность, г/см³; m_0 — масса сухого образца, г; m_1 — масса образца, насыщенного водой в водной среде ($T = 20\pm 2^\circ\text{C}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1\text{ г/см}^3$).

Степень спекания образцов рассчитывали по формуле

$$K = \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{ист}}} \cdot 100,$$

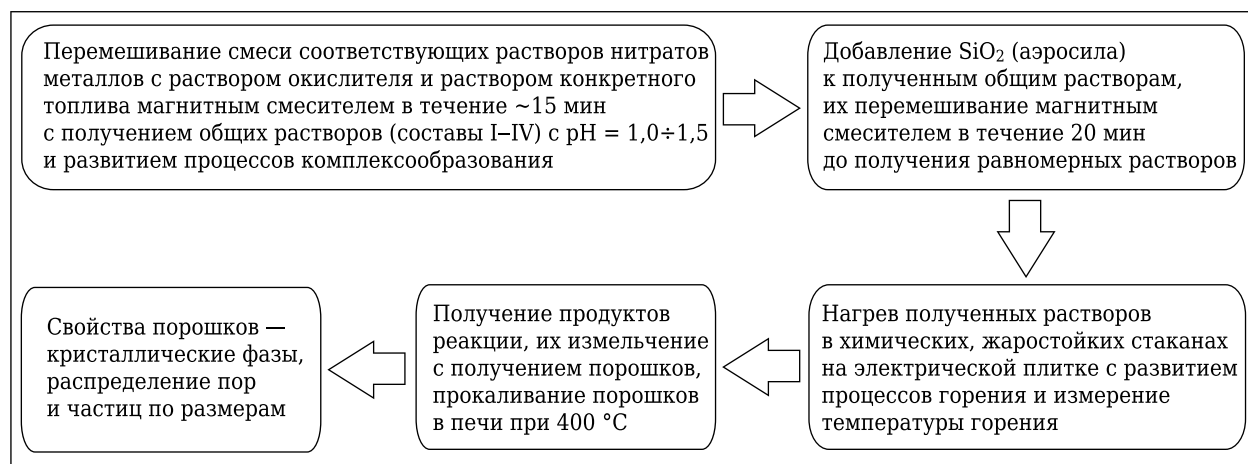


Рис. 1. Схема получения СВС-продуктов из водных растворов исходных компонентов и свойства порошков

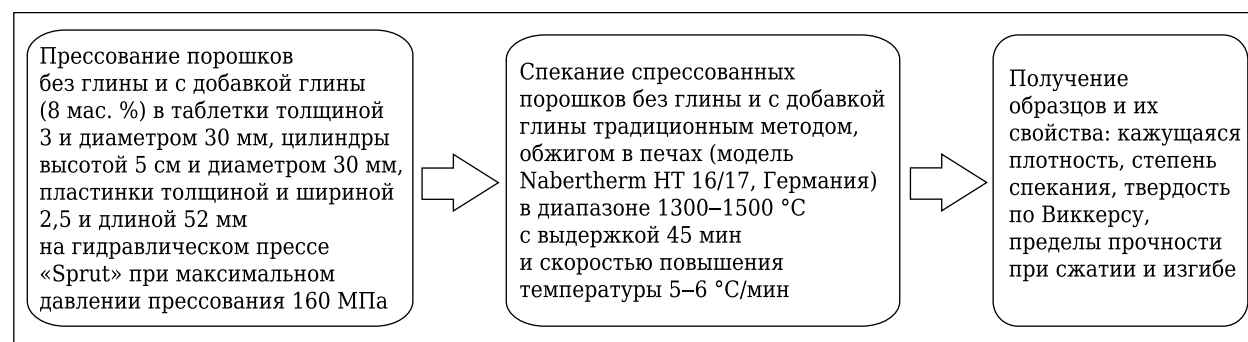


Рис. 2. Схема приготовления и традиционного спекания порошков с получением образцов

где K — степень спекания, %; $\rho_{\text{каж}}$ — кажущаяся плотность, г/см³; $\rho_{\text{ист}}$ — истинная плотность, г/см³ ($\rho_{\text{ист}} = 2,85$ г/см³).

Твердость образцов по Виккерсу определяли методом вдавливания в испытуемый керамический образец правильной четырехгранной алмазной пирамиды с углом 136° между противоположными гранями при времени выдержки 10–15 с. В качестве экспериментальной установки для определения твердости по Виккерсу применяли оборудование модели «MicroDuromat 3500». Твердость по Виккерсу вычисляли путем деления нагрузки P на площадь поверхности полученного пирамидального отпечатка по формуле $HV = P/S = 1,8544P/d^2$,

где HV — твердость по Виккерсу, ГПа; P — нагрузка, приложенная на поверхность испытуемого образца алмазной пирамидой, кгс (нагрузка составляла 5 кгс, 1 кгс = 10 Н); S — площадь поверхности полученного пирамидального отпечатка, мм²; d — длина диагонали, измеренная на площади поверхности полученного пирамидального отпечатка, мм.

Площадь поверхности полученного пирамидального отпечатка рассчитывали по формуле $S = d^2/2 \sin(136^\circ/2) = d^2/1,8544$.

Предел прочности при сжатии образцов определяли с использованием оборудования модели «TONI Technik». Применяли керамические образцы цилиндрической формы высотой ~5 см и диаметром 30 мм с предварительно отшлифованными (плоскопараллельными) поверхностями. Скорость нагрузки на образец в ходе испытания составляла 0,5 Н/(мм²·с).

Предел прочности при изгибе образцов определяли трехточечным методом с использованием оборудования модели «ZWICK/ROEL BDO - FB20TN».

Расчет предела прочности при изгибе проводили по формуле

$$\sigma_f = 3F(l - 2x)/2bh^2,$$

где σ_f — напряжение при испытании на изгиб, МПа; F — нагрузка, приложенная к образцу, кг/см² (1 кг/см² = 0,1 МПа); l — длина образца, мм; x — расстояние между двумя взаимно параллельными опорами, мм; b — ширина образца, мм; h — толщина образца, мм.

Развитие кристаллических фаз в порошках, полученных в ходе горения, показано на рис. 3.

Порошки, полученные при горении карбамида и лимонной кислоты (составы I, II), характеризуются интенсивной кристаллизацией и структурированием муллитовой фазы. По мере развития интенсивного горения данных топлив увеличивается скорость распада нитрата алюминия, образующийся Al_2O_3 не успевает кристаллизоваться или его кристаллизация происходит лишь минималь-

но с образованием аморфного (полуаморфного) оксида алюминия и формированием аморфного SiO_2 . В результате муллитизация происходит через взаимодействие аморфных фаз Al_2O_3 и SiO_2 с последующей кристаллизацией образующейся фазы. Аналогично происходят кристаллизация и структурирование тетрагонального ZrO_2 (см. рис. 3). На муллитизацию и развитие тетрагонального ZrO_2 влияет также активная диффузия оксида итрия с полным формированием твердого раствора замещения ZrO_2 соответственно.

В порошках, полученных при горении глюкозы и сахарозы, наблюдается меньшая интенсивность кристаллизации и структурирования муллитовой фазы с формированием корундовой фазы и кристобалита (составы III, IV). Это связано с более постепенным развитием горения этих топлив, в результате чего распад нитрата алюминия происходит с меньшей скоростью, способствуя кристаллизации образующегося Al_2O_3 и одновременному формированию кристаллического SiO_2 , развитию муллитизации через взаимодействие данных кристаллических фаз. Это соответствует процессу твердофазных реакций.

Авторами работы [11] отмечается, что образующаяся при горении алюмосиликатная фаза соответствует общей стехиометрии $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, где $x = 1 \div 4$ в зависимости от температуры горения. В данном случае наиболее возможные стехиометрии алюмосиликатных фаз (муллита) в полученных порошках с учетом температуры горения следующие: составы I, II — $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, состав III — $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, состав IV — $1,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. При этом в порошке, полученном при горении глюкозы, наблюдается меньшее количество фаз $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 (состав III) в отличие от их содержания в порошке, полученном при горении сахарозы (состав IV). С другой стороны, муллитизация через твердофаз-

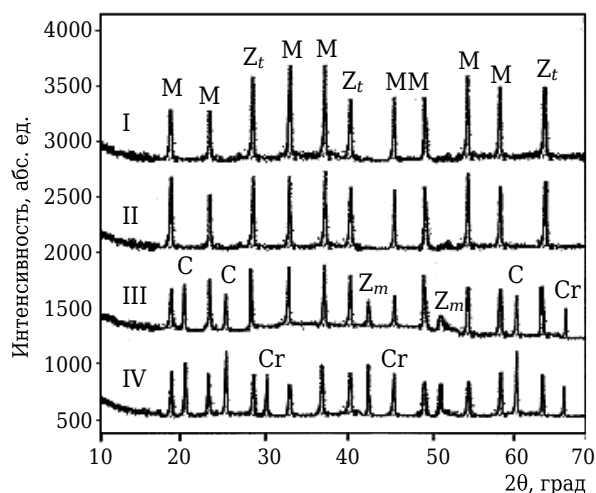


Рис. 3. Составы I–IV кристаллических фаз порошков, полученных в ходе горения: М — алюмосиликатная фаза (муллит) $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; Z_m — моноклинный ZrO_2 ; Z_t — тетрагональный ZrO_2 ; С — корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; Cr — кристобалит SiO_2

ные реакции в ходе синтеза горения способствует образованию алюмосиликатных фаз нестехиометрического состава в порошках (составы III, IV).

В то же время интенсивность образовавшейся тетрагональной фазы ZrO_2 при горении данных топлив различна и более выражена в порошке, полученном при горении глюкозы (состав III). Это объясняется более активной диффузией катионов иттрия в ходе горения и большим их содержанием в образующемся при горении твердом растворе замещения ZrO_2 . Исходя из интенсивности тетрагонального ZrO_2 , можно говорить о не полностью сформировавшемся при горении твердом растворе замещения ZrO_2 в порошках (см. рис. 3, составы III, IV) в отличие от аналогичного раствора ZrO_2 в порошках, полученных при горении карбамида и лимонной кислоты (см. рис. 3, составы I, II).

Распределение размеров пор, частиц и их содержание в полученных порошках (составы I–IV) в зависимости от интенсивности горения топлива приведены в табл. 5.

Порошки, полученные при горении карбамида и лимонной кислоты, характеризуются большим содержанием пор относительно крупных (50–70 мкм) и крупных (80–90 мкм) размеров (см. табл. 5). Это связано с большей интенсивностью газовой выделения при сгорании данных топлив. Порошки, полученные при горении глюкозы и сахарозы, характеризуются значительным количеством пор средних (20–40 мкм) и мелких (<20 мкм) размеров.

Распределение по размерам частиц порошков, полученных при горении карбамида и лимонной кислоты, характеризуется повышенным количеством частиц мелких (≤ 5 и 5–10 мкм) и средних (10–50 мкм) размеров (см. табл. 5). Однако в порошках присутствует некоторое количество относительно крупных (60–70 мкм) и крупных частиц (80–95 и >95 мкм). По-видимому, такие частицы являются агломератами, состоящими из спеченных в

ходе синтеза горения мелких частиц. Формирование частиц мелких и средних размеров объясняется большим давлением газов при их интенсивном выделении в ходе сгорания данных топлив.

В порошках, полученных при горении глюкозы и сахарозы, наблюдается значительное количество частиц средних (10–50 мкм), относительно крупных и крупных размеров. При этом в порошке, полученном при горении глюкозы, больше частиц средних размеров, чем относительно крупных и крупных, в отличие от порошка, полученного при горении сахарозы.

Влияние температуры спекания на развитие фазового состава образцов, спеченных из СВС-порошков без глины и с добавкой глины, показано на рис. 4.

В образцах, спеченных из порошков без глины, развитие муллитовой и тетрагональной ZrO_2 фаз незначительно зависит от роста температуры. Однако большая интенсивность развития муллитовой и тетрагональной ZrO_2 фаз с повышением температуры (см. рис. 4, составы I, II) наблюдается в образцах, спеченных из порошков с добавкой глины.

В образцах, спеченных из порошка с добавкой глины, с ростом температуры (см. рис. 4, состав III) происходит более интенсивное развитие муллитовой и тетрагональной ZrO_2 фаз, чем в образцах, спеченных из аналогичного порошка без глины. Муллитизации с повышением температуры способствуют: диффузия части катионов иттрия, не входящих в состав твердого раствора замещения ZrO_2 (см. рис. 3, состав III), через расплав; распад алюмосиликатной фазы нестехиометрического состава (см. рис. 3, состав III) с образованием муллита, близкого к стехиометрическому соотношению входящих в него компонентов (3 : 2) [6, 11]; образование легкоплавких эвтектик на основе остаточных фаз $\alpha-Al_2O_3$ и SiO_2 (см. рис. 3, состав III) и добавки глины. Неполное формирование при горении твердого раствора замещения ZrO_2 способствует с ростом температуры диффузии части катионов иттрия при спекании порошков, стабилизации раствора ZrO_2 и кристаллизации тетрагональной фазы ZrO_2 .

Интенсивность развития муллитовой и тетрагональной ZrO_2 фаз в образцах, спеченных из порошка с глиной (см. рис. 4, состав IV), связана с вышеуказанными факторами. Однако кристаллизация этих фаз меньше, чем в образцах, спеченных из другого порошка с добавкой глины (см. рис. 4, состав III).

При этом в образцах, спеченных из порошков без глины и с добавкой глины в диапазоне 1300–1500 °C (см. рис. 4, составы III, IV), наблюдается формирование циркона. Циркон образуется через распад алюмосиликатных фаз нестехиометрического состава в интервале 1300–1400 °C с выделением SiO_2 [6, 11], его реакцией с моноклинным ZrO_2 и при взаимодействии остаточной

Таблица 5. Распределение размеров пор, частиц и их количество в порошках

Показатели	Состав			
	I	II	III	IV
Распределение пор, %, по размерам, мкм:				
<20	11,5	13,7	27,7	30,4
20–40	17,7	19,3	41,6	44,7
50–70	36,5	37,2	22,8	19,7
80–90	27,8	25,6	7,9	5,2
>95	6,5	4,2	–	–
Распределение частиц, %, по размерам, мкм:				
<5	13,5	10,6	6,9	3,2
5–10	21,7	18,2	11,8	7,2
10–20	27,5	23,8	17,9	13,5
30–50	20,7	21,6	23,8	11,6
60–70	7,6	16,7	21,8	26,9
80–95	7,7	5,6	11,7	29,3
>95	1,3	3,5	6,1	8,3

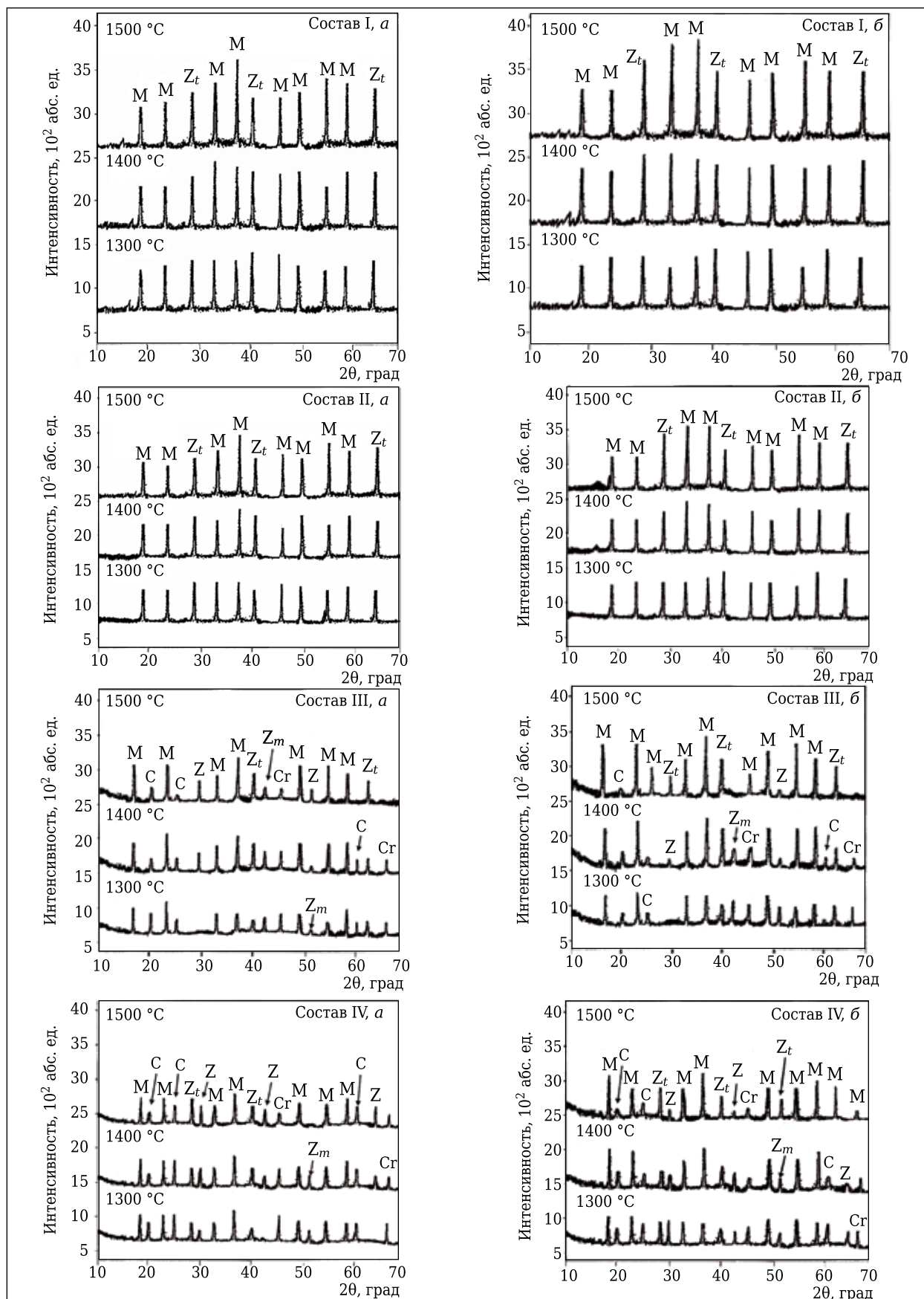
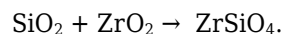


Рис. 4. Состав кристаллических фаз образцов, спеченных из СВС-порошков (составы I–IV) при 1300–1500 °С, без глины (а) и с добавкой глины (б): М — муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; Z_m — моноклинный ZrO_2 ; Z_t — тетрагональный ZrO_2 ; С — корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; Cr — кристобалит SiO_2 ; Z — циркон ZrSiO_4

от синтеза горения кристаллической фазы SiO_2 (кристобалита) с моноклинным ZrO_2 в диапазоне 1400–1500 °С. В обоих случаях, образование фазы циркона происходит по уравнению реакции [6]



Конкретный способ формирования циркона при спекании порошков, по-видимому, зависит от отсутствия или наличия в них добавки глины. При спекании порошков без глины циркон образуется через вышеуказанные два вида химических превращений. При этом наблюдается различное развитие кристаллизации циркона в каждом из образцов, спеченных в диапазоне 1300–1500 °С (см. рис. 4, составы III, IV). На процесс влияют разные стехиометрии алюмосиликатных фаз (муллита) в полученных порошках (см. рис. 3) и интенсивность муллитизации при спекании порошков (см. рис. 4).

В свою очередь, при спекании порошков с добавкой глины (см. рис. 4, составы III, IV) снижается интенсивность формирования циркона через указанные химические превращения. Это обусловлено участием образовавшегося в ходе рас-

пада алюмосиликатной фазы нестехиометрического состава SiO_2 и кристаллической фазы SiO_2 в возникновении легкоплавких эвтектик с компонентами глины. С другой стороны, такой эффект положительно влияет на муллитизацию образцов (см. рис. 4, составы III, IV), а значит, снижение интенсивности образования циркона происходит за счет роста муллитизации. В результате кристаллизация фазы циркона в образцах (см. рис. 4, составы III, IV) значительно различается, причем в одних образцах практически отсутствует циркон (см. рис. 4, состав III), а в других — только снижается интенсивность его образования с ростом температуры (см. рис. 4, состав IV).

Распределение пор по размерам и их содержание в образцах, спеченных из порошков без глины и с добавкой глины при 1300–1500 °С, показаны в табл. 6.

Образцы, спеченные из порошков без глины и с добавкой глины в температурном диапазоне 1300–1500 °С, характеризуются различными значениями кажущейся плотности и степени спекания (рис. 5).

Таблица 6. Распределение пор по размерам в полученных образцах

Показатели	Состав I			Состав II			
	температура спекания порошков без глины, °С						
	1300	1400	1500	1300	1400	1500	
Распределение пор, %, по размерам, мкм:							
<20	8,75	6,3	3,9	10,5	8,4	4,7	
20–40	13,5	10,7	7,7	16,9	13,5	9,3	
50–70	30,1	26,2	23,7	34,2	30,4	27,9	
80–90	23,5	19,5	16,7	23,7	20,8	19,0	
>95	6,1	5,8	5,67	4,0	3,9	3,85	
	Состав III			Состав IV			
	температура спекания порошков без глины, °С						
	1300	1400	1500	1300	1400	1500	
<20	24,2	21,1	17,3	28,2	25,7	21,6	
20–40	39,3	35,2	30,7	41,2	37,5	32,7	
50–70	20,3	18,5	17,7	18,6	16,4	14,8	
80–90	7,7	7,1	6,7	5,1	4,95	4,8	
>95	–	–	–	–	–	–	
Распределение пор, %, по размерам, мкм:	Состав I			Состав II			
	температура спекания порошков с добавкой глины, °С						
	1300	1400	1500	1300	1400	1500	
	5,1	3,0	1,4	6,5	4,0	2,3	
	10,2	6,1	3,2	12,2	8,5	5,1	
	25,5	17,5	11,5	27,5	21,4	13,1	
	19,3	16,4	13,2	17,5	14,3	12,1	
	5,8	5,2	4,85	3,85	3,7	3,2	
	Состав III			Состав IV			
	температура спекания порошков с добавкой глины, °С						
	1300	1400	1500	1300	1400	1500	
	<20	18,2	14,1	10,1	24,2	20,7	17,0
	20–40	30,7	23,7	17,5	35,2	29,5	25,3
	50–70	16,1	14,3	11,2	14,6	11,5	9,5
	80–90	6,9	6,1	5,1	4,8	4,4	4,2
>95	–	–	–	–	–	–	

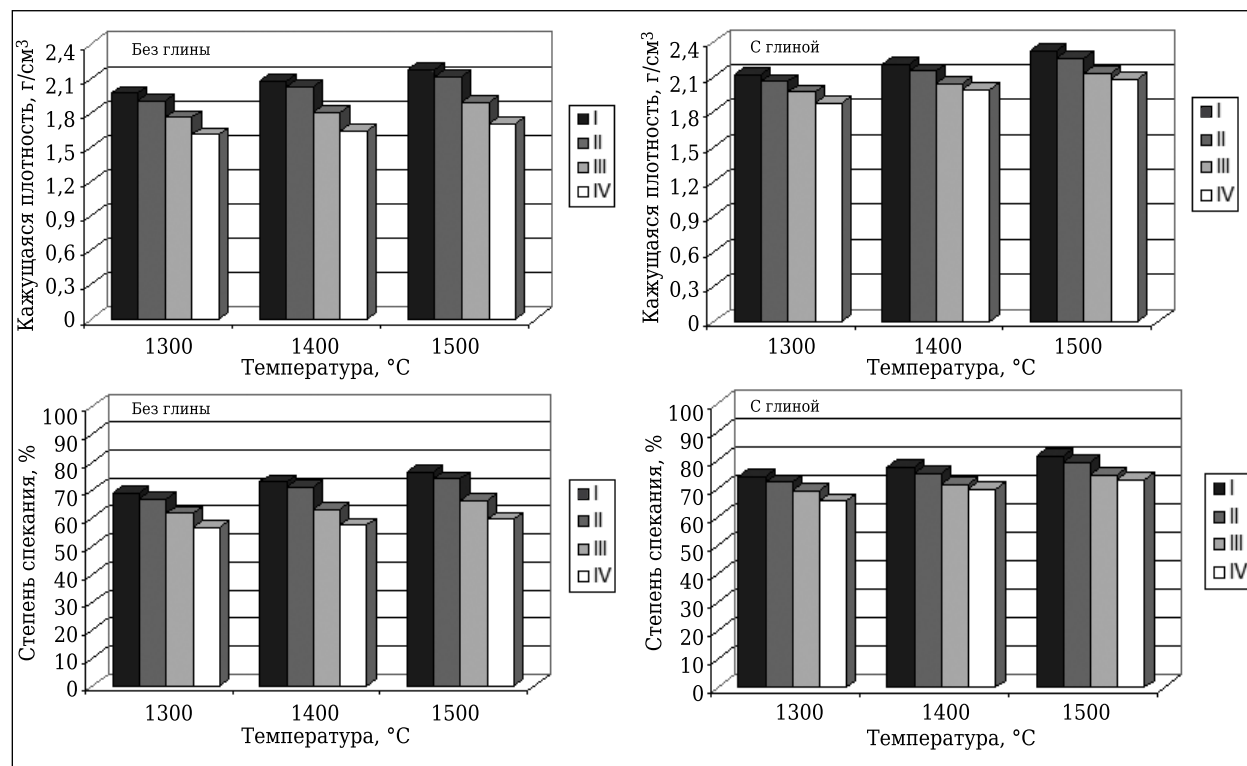


Рис. 5. Изменение кажущейся плотности и степени спекания образцов, спеченных из полученных методом горения порошков (составы I–IV) без глины и с добавкой глины в диапазоне 1300–1500 °C

Для образцов, спеченных из порошков без глины (составы I–IV), наблюдается неравномерное увеличение кажущейся плотности и степени спекания с повышением температуры. В целом это связано с тем, что диффузия вещества в ходе твердофазного спекания существенно зависит от температуры и в объеме спекаемого материала происходит неравномерно. Наибольший рост значений кажущейся плотности и степени спекания с повышением температуры наблюдается в образцах, спеченных из порошков, полученных при горении карбамида и лимонной кислоты (составы I, II). Это объясняется наличием в порошках частиц мелких и средних размеров (см. табл. 5), в результате чего уменьшается расстояние переноса вещества между частицами и его диффузии в поры. Происходит более полное заполнение мелких пор (<20 мкм), в большей мере заполнение средних пор (20–40 мкм) и незначительное заполнение относительно крупных пор (50–70 мкм) диффундирующим в них веществом (см. табл. 6).

Меньший рост кажущейся плотности и степени спекания показывают образцы, спеченные из порошков без глины (составы III, IV). С одной стороны, влияет меньшая активность частиц средних размеров, связанная с меньшей интенсивностью крошения порошка в ходе горения глюкозы и сахарозы, а с другой стороны, сказывается менее активная диффузия вещества между частицами относительно крупных (60–70

мкм) и крупных (80–95 и >95 мкм) размеров с учетом их количества (см. табл. 5). В результате в основном происходит заполнение мелких пор и части пор средних размеров (см. табл. 6). Однако больший рост кажущейся плотности и степени спекания с повышением температуры наблюдается в спеченных образцах состава III. Это связано с более развитой полидисперсностью порошка (см. табл. 5).

Образцы, спеченные из порошков (составы I–IV) с добавкой глины, показывают более равномерный рост кажущейся плотности и степени спекания с повышением температуры. Это связано с уменьшением вязкости образующегося расплава глины, что стимулирует более полную и равномерную диффузию вещества при жидкофазном спекании. Наиболее интенсивная диффузия вещества наблюдается при спекании образцов из порошков, полученных при горении карбамида и лимонной кислоты (составы I, II). Это объясняется стимулированием диффузии вещества между частицами в силу большей площади поверхности контакта между ними в присутствии расплава и ускоренной диффузией вещества через расплав с уменьшением его вязкости. В результате происходит практически полное заполнение средних пор, большей части относительно крупных (50–70 мкм) пор и части пор крупных (80–90 и свыше 95 мкм) размеров диффундирующим в них веществом с незначительным количеством мелких пор (см. табл. 6).

Кроме того, уменьшение вязкости расплава в некоторой степени может способствовать стягиванию частиц, особенно мелких и средних размеров, вокруг пор, способствуя уменьшению их объема, диффузии вещества в поры и их заполнению.

Наблюдается определенное увеличение и выравнивание кажущейся плотности и степени спекания образцов, спеченных из порошков составов III и IV с добавкой глины. Это связано с более интенсивной диффузией вещества через расплав в ходе активного взаимодействия мелко- и среднedisперсных частиц, при котором увеличивается интенсивность заполнения средних и части относительно крупных (50–70 мкм) пор (см. табл. 6). В то же время рост показателей относительно небольшой, поскольку заполнение пор диффундирующим в них через расплав веществом происходит также за счет взаимодействия крупнозернистых частиц (см. табл. 5).

Изменение кажущейся плотности и степени спекания образцов влияет на их твердость по Виккерсу, пределы прочности при сжатии и изгибе (рис. 6).

Образцы, спеченные из порошков составов I и II с добавкой глины, характеризуются наибольшими значениями твердости по Виккерсу, пределов прочности при сжатии и изгибе в отличие от аналогичных показателей свойств таких же образцов, спеченных без добавки глины. Это объясняется уменьшением количества мест локализации напряжений в межзеренном пространстве при сжатии и изгибе в силу кристаллизовавшейся при спекании порошков тетрагональной фазы ZrO_2 (см. рис. 4, составы I, II) и повышенной полидисперсности спекаемых порошков (см. табл. 5). В результате в данных областях образцов снижается образование и развитие микротрещин. Этому способствует также заполнение пор (см. табл. 6) диффундирующим

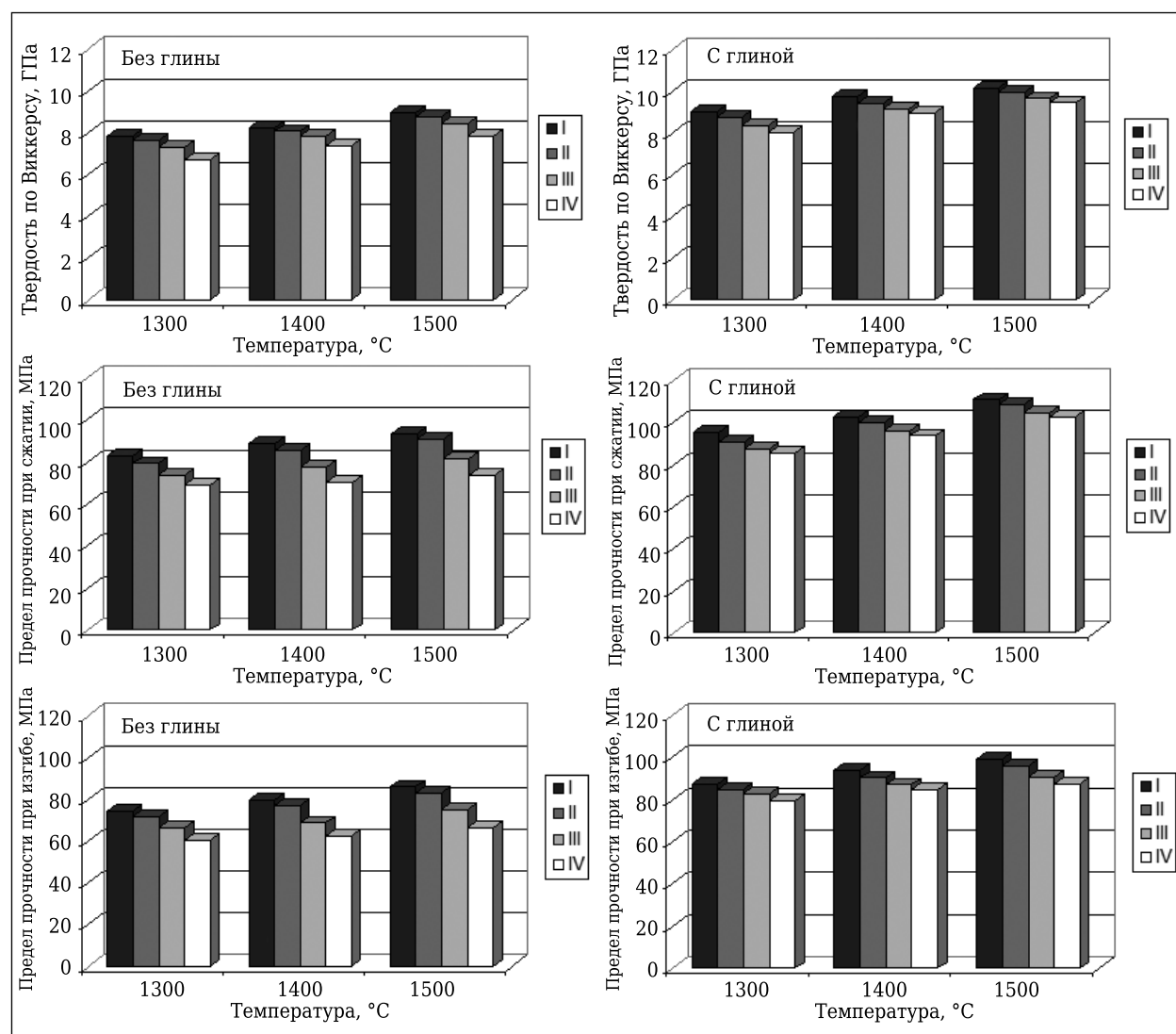


Рис. 6. Изменение твердости по Виккерсу и пределов прочности при сжатии и изгибе образцов, спеченных из порошков (составы I–IV) без глины и с добавкой глины в диапазоне 1300–1500 °C

в них веществом через уменьшение межграницных областей при спекании частиц.

Образцы, спеченные из порошков составов III, IV с добавкой глины, показывают более высокие значения физико-механических свойств, чем образцы, спеченные из аналогичных порошков без глины, но характеризующиеся меньшими показателями в отличие от образцов, спеченных из порошков составов I, II. С одной стороны, образование расплава в присутствии добавки глины стимулирует интенсивную кристаллизацию муллитовой и тетрагональной ZrO_2 фаз (см. рис. 4, состав III), а с другой стороны, влияние крупнозернистых частиц (см. табл. 5) и кристаллизация фазы циркона (состав IV) в межзеренном пространстве влияют на формирование внутренних напряжений и развитие микротрещин в образце [6]. Образование циркона между границами зерен, по-видимому, также влияет на диффузию вещества в поры и их заполнение (см. табл. 6). Это обуславливает меньшие значения степени спекания и показателей физико-механических свойств образцов (см. рис. 5, 6, состав IV).

Увеличение интенсивности горения топлива в направлении от сахарозы к карбамиду способствует муллитизации, образованию тетраго-

нального ZrO_2 , формированию пор относительно крупных и крупных размеров, образованию мелко- и среднedisперсных частиц в порошках.

Образцы, спеченные из полученных при горении карбамида и лимонной кислоты порошков с добавкой глины, характеризуются высокой интенсивностью муллитовой и тетрагональной ZrO_2 фаз и имеют более высокие значения кажущейся плотности и степени спекания по сравнению с показателями образцов, спеченных из аналогичных порошков без добавки глины при 1300–1500 °С. Достаточно высокая степень спекания образцов положительно влияет на показатели их физико-механических свойств.

Однако в образцах, спеченных из полученного при горении глюкозы порошка с добавкой глины, наблюдается более интенсивное развитие муллитовой фазы и тетрагональной фазы ZrO_2 в диапазоне 1300–1500 °С в отличие от образцов, спеченных из полученного при горении сахарозы порошка с добавкой глины. В последнем случае присутствует фаза циркона. Образцы, спеченные из полученного при горении глюкозы порошка с добавкой глины, имеют большие значения кажущейся плотности и степени спекания, что определяет их более высокие показатели физико-механических свойств с ростом температуры.

Библиографический список

1. **Lin, Y.** Fabrication of mullite composites by cyclic infiltration and reaction sintering / Y. Lin, Y. Chen // Mat. Sci. Eng. A. — 2001. — Vol. 298, № 1/2. — P. 179–186.
2. **Park, H. C.** Preparation of zirconia-mullite composites by an infiltration route / H. C. Park, T. Y. Yang, S. Y. Yoon // Mat. Sci. Eng. A. — 2005. — Vol. 405, № 1/2. — P. 2333–2338.
3. **Sahnoune, F.** Microstructure and sintering behaviour of mullite-zirconia composites / F. Sahnoune, N. Saheb, M. Chegaar [et al.] // Mat. Sci. For. — 2010. — Vol. 638–642, № 1. — P. 979–984.
4. **Hartmut, S.** Mullite / S. Hartmut, S. Komarneni. — USA, 2006. — 509 p.
5. **Kaya, C.** Nanostructured ceramic powder by hydrothermal synthesis and their application / C. Kaya, J. He, X. Gu [et al.] // Microporous and mesoporous materials. — 2002. — Vol. 54, № 1/2. — P. 37–49.
6. **Chandran, R.** Combustion synthesis and properties of mullite-zirconia composites / R. Chandran, K. Patil, G. Chandrappa // J. Mat. Sci. — 1996. — Vol. 31, № 21. — P. 5773–5779.
7. **Olga, B.-M.** Synthesis of mullite powders through a suspension combustion process / B.-M. Olga, R.

Moreno, M. Colomer // J. Amer. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 2. — P. 484–489.

8. **Olga, B.-M.** Colloidal behaviour of mullite powders produced by combustion synthesis / B.-M. Olga // J. Eur. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27, № 16. — P. 4751–4757.

9. **Ravindranathan, P.** Synthesis of lithium aluminate, mullite and coloured zirconia by a combustion process / P. Ravindranathan, S. Komarneni, R. Roy // J. Mat. Sci. Let. — 1993. — Vol. 12, № 6. — P. 369–371.

10. **Chandran, R.** A rapid combustion process for the preparation of crystalline mullite powders / R. Chandran, K. Patil // Mat. Let. — 1990. — Vol. 10, № 6. — P. 291–295.

11. **Chandran, R.** Sintering and microstructural investigations on combustion processed mullite / R. Chandran, B. Chandrashekar, C. Ganguly [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 1996. — Vol. 16, № 8. — P. 843–849.

12. **Olga, B.-M.** Influence of combustion aids on suspension combustion synthesis of mullite powders / B.-M. Olga, R. Moreno, M. Colomer // J. Eur. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 26, № 15. — P. 3365–3372. ■

Получено 10.12.14

© А. В. Хмелёв, 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 666.974.2:666.762.11].017:620.179.132

ТЕРМОСТОЙКИЙ КОРУНДОВЫЙ БЕТОН, АРМИРОВАННЫЙ ВОЛОКНАМИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, СИНТЕЗИРУЕМЫМИ В МАТРИЦЕ ПРИ ОБЖИГЕ. Часть 6. Изучение термомеханических свойств армированного корундового бетона*

Введение в бетон специального волокна, переведенного при обжиге в корундовое и спеченное с матрицей, позволило перераспределить напряжения между матрицей и волокном, значительно снизить усадку в связке бетона, повысить термостойкость и несущую способность изделий.

Ключевые слова: циклическое температурное воздействие, релаксация напряжений, усадочные явления, термостойкость, распространение трещин.

При первом нагревании жаростойкого бетона происходит основное формирование его структуры. Усадочные явления в связке бетона и температурное расширение заполнителя обуславливают разноименные деформации в структуре, вызывающие соответствующие напряжения между ее компонентами. Протекающие при высоких температурах реакции в твердых фазах между дисперсными составляющими бетона в одних случаях увеличивают эти напряжения, а в других — релаксируют их. Трудно определить, когда указанные напряжения вызывают образование микротрещин в структуре бетона, однако во всех случаях они ослабляют связи между структурными компонентами и являются основой разделения гетерогенной структуры жаростойкого бетона на фрагменты, иногда соизмеримые с величиной зерен его компонентов.

Циклическое температурное воздействие на структуру бетона, сформированную при первом нагревании и имеющую ослабленные или нарушенные прослойки между компонентами, способствуют образованию и развитию микротрещин в этих прослойках, в результате чего структура может приобрести фрагментарное строение.

Значение фрагментации структуры огнеупорных материалов для повышения термостойкости и теоретическое обоснование такой зависимости

рассмотрены в работах К. К. Стрелова [1] и других исследователей. При изучении фрагментации жаростойких бетонов необходимо иметь в виду, что их структура образуется из компонентов с размером зерен от 0 до 20 мм, причем прочностные характеристики крупных зерен и соединяющего их раствора могут быть близки или значительно различаться. В первом случае трещины проходят по раствору и по зернам, размер фрагмента от величины последних зависит в меньшей степени. В случае более прочных зерен крупного заполнителя трещины проходят лишь по раствору, поэтому размер зерен заполнителя существенно влияет на величину фрагментов.

Введение в бетон специального волокна, в результате термообработки переведенного в корундовое и спеченное с матрицей, позволяет в значительной мере снизить усадочные явления в связке бетона и повысить за счет армирования несущую способность и долговечность элементов футеровки из огнеупорного бетона, а также противостоять циклическому температурному воздействию за счет перераспределения напряжений между матрицей и волокном. Измерение линейных размеров проводили после термообработки образцов при 1600 °С (рис. 1).

Структура огнеупорных бетонов имеет принципиальные отличия от структуры наиболее распространенных огнеупоров. Во-первых, огнеупорные бетоны — безобжиговые материалы, поэтому при первом нагревании их структура претерпевает физико-химические превращения, существенно изменяющие физико-механические и теплофизические характеристики бетона. При этом формируется стабилизированная структура бетона, содержащая поры, микротрещины. Другое принципиальное отличие огнеупорных бетонов от огнеупорных изделий, указанное К. К. Стреловым [1], состоит в том, что их структура при

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



В. Н. Соков
E-mail: sersok_07@mail.ru

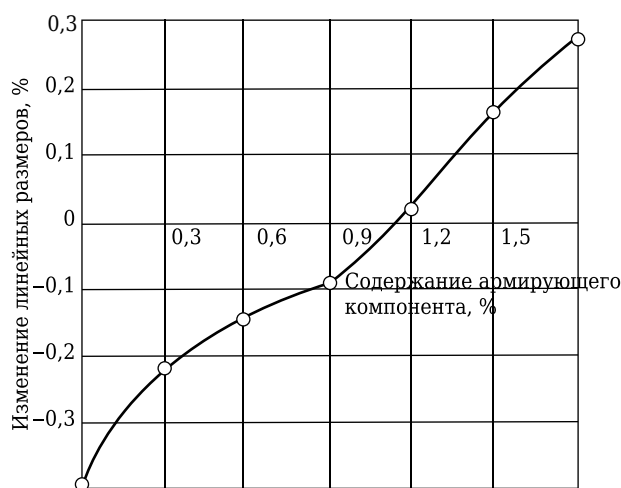


Рис. 1. Изменение линейных размеров образцов $(\frac{\Delta l}{l}) \cdot 100$ от содержания армирующего компонента после термообработки при 1600 °С

службе в конструкциях тепловых агрегатов подвержена градиентным превращениям из-за неизбежных перепадов температуры, т. е. происходит как бы расслаивание структуры бетона по толщине. Следующая особенность изделий из бетонов состоит в их крупноразмерности, монолитности, поэтому возникающие в бетонном изделии напряжения релаксируют в меньшей степени, чем в штучных огнеупорах, соединяемых раствором.

Анализ службы огнеупорных бетонов в конструкциях тепловых агрегатов показывает, что их разрушение весьма часто предопределено недостаточной термостойкостью при температурах значительно ниже допускаемых.

Как отмечено выше, огнеупорный бетон по структуре является гетерогенным материалом со значительной пористостью и развитой трещиноватостью. Следовательно, с позиций службы огнеупорного бетона в конструкциях тепловых агрегатов его термостойкость означает сопротивляемость распространению трещин при тепловых нагрузках. Особенности структуры огнеупорных бетонов обуславливают тот факт, что в результате одной теплосмены несущая способность их обычно мало изменяется. Для ощутимой деструкции бетонов требуется воздействие ряда тепловых нагрузений. Отсюда возникла методика испытания образцов огнеупорного бетона по числу водяных теплосмен [2]. Этот метод, несмотря на существенные недостатки, получил большое распространение из-за своей простоты и является общепринятым. В то же время метод водяных теплосмен не полностью характеризует термостойкость огнеупорных бетонов, так как получаемый результат не отражает реальные условия теплообмена изделий с окружающей средой и зачастую не позволяет сопоставлять теплофизические свойства различных бетонов для заданных условий службы.

В последние годы появились предложения оценивать термостойкость бетона по относительному изменению скорости ультразвука в образце или по остаточной прочности бетона при испытании на изгиб после воздействия нескольких циклов нагрева – охлаждения.

Для определения зависимости термической стойкости корундового бетона от массовой доли армирующего компонента изготовлены образцы семи составов, мас. %: крупный заполнитель (1,25–5,0 мм) 20, мелкий заполнитель (0,14–1,25 мм) 62, высокоглиноземистый цемент 18, армирующий компонент 0,3–1,8. Содержание армирующего компонента в образцах приведено ниже, мас. %:

Образец.....	1	2	3	4	5	6	7
Содержание армирующего компонента.....	0	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5	1,8

Образцы помещали в предварительно разогретую до 950 °С печь, выдерживали при этой температуре 30 мин и сбрасывали в емкость с проточной водой, время охлаждения в воде 3 мин. Цикл повторялся до тех пор, пока образец не разрушался на два куска или большее количество кусков.

Анализируя полученные данные, можно заключить (рис. 2), что армирующее действие волокон

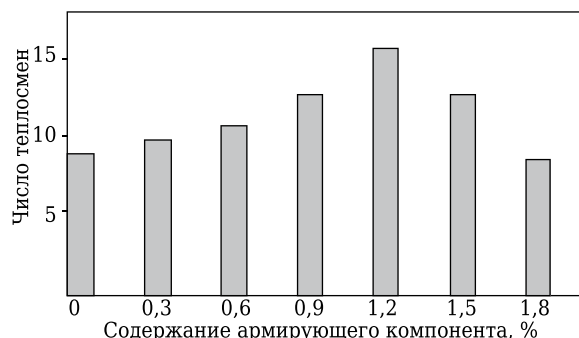


Рис. 2. Зависимость термической стойкости корундового бетона от содержания армирующего компонента

максимально проявляется только при достаточном количестве цемента. В противном случае увеличение количества волокон снижает термостойкость. Поэтому большое значение имеет поиск благоприятного сочетания волокна и связки, и, как показали проведенные исследования, желательно, чтобы это соотношение было не менее 1 : 1,2.

Библиографический список

1. Стрелов, К. К. Структура и свойства огнеупоров / К. К. Стрелов ; 2-е изд., перераб. — М. : Металлургия, 1982. — 208 с.
2. Инструкция по технологии приготовления жаростойких бетонов. СН 156–79. — М. : Стройиздат, 1978. — 38 с.■

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

Д. т. н. **Е. И. Суздальцев** (✉)

ГНЦ РФ ОАО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология»,
г. Обнинск Калужской обл., Россия

УДК 666.266.6

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА СТЕКЛОКЕРАМИКИ β -СПОДУМЕНОВОГО СОСТАВА. Часть 2. Исследование возможности использования технологических отходов на стадии подготовки шликера и формования заготовок*

Представлены результаты исследования особенностей технологии литья заготовок из водных шликеро-литийалюмосиликатного стекла. Разработаны технологические приемы, снижающие до минимума потери сырья при подготовке шликера и формовании заготовок.

Ключевые слова: шликер, аморфное и закристаллизованное стекло, плотность, зерновой состав, формование заготовок.

Технологические приемы получения высококонцентрированных водных шликеро-литийалюмосиликатного стекла имеют значительный практический интерес, поскольку уже более 10 лет служат основой при изготовлении изделий радиотехнического назначения. К настоящему времени решены основные технические вопросы, связанные с условиями помола исходного материала (аморфного стекла или стекла, закристаллизованного до фазы β -сподумена), стабилизации исходных шликеро-литийалюмосиликатных суспензий, формования заготовок, определены технологические параметры шликеро-литийалюмосиликатных суспензий применительно к форме и габаритам конкретного изделия [1–5]. Однако вопросы экономии сырья при изготовлении продукции, как и вопросы технологии, актуальны, поскольку в значительной мере влияют на стоимость единицы продукции и определяют ее конкурентоспособность. Поэтому в условиях масштабного производства изделий из данного

материала необходимо обратить внимание на все виды операций на этапах приготовления шликера и формования заготовок с целью снижения потерь исходных материалов.

В работах [1–4] представлены результаты изучения реотехнологических свойств шликеро-литийалюмосиликатных суспензий, получаемых как из аморфного, так и из закристаллизованного стекла (рис. 1–5). Сочетание особенностей керамической технологии на всех стадиях процесса обеспечило в конеч-

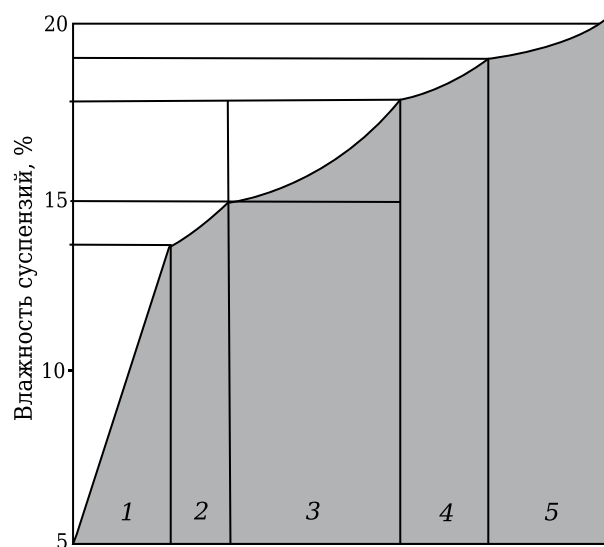


Рис. 1. Обобщенная схема качества суспензий из литий-алюмосиликатного стекла от их влажности в процессе измельчения. Область: 1 — перехода суспензии в твердобразное состояние; 2 — высокоплотных высоковязких суспензий; 3 — высокоплотных суспензий с удовлетворительными литейными свойствами; 4 — перехода суспензий из высокоплотных в низкоплотные; 5 — низкоплотных суспензий с выраженной седиментационной неустойчивостью

* Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 12 за 2014 г., с. 24–28.



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

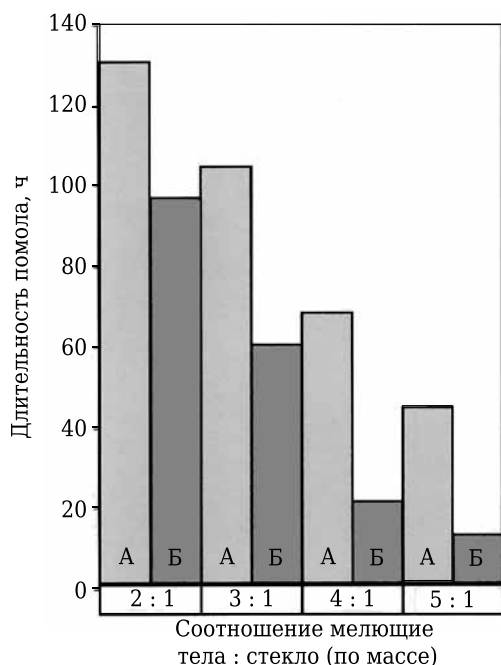


Рис. 2. Обобщенная зависимость длительности помола от соотношения мелющих тел и стекла при различных вариантах ведения помола крупнокускового материала: А — разовая одновременная загрузка в мельницу мелющих тел, стекла и дистиллированной воды перед началом помола; Б — сухой помол стекла в течение 60 мин, после чего загрузка в мельницу расчетного количества дистиллированной воды

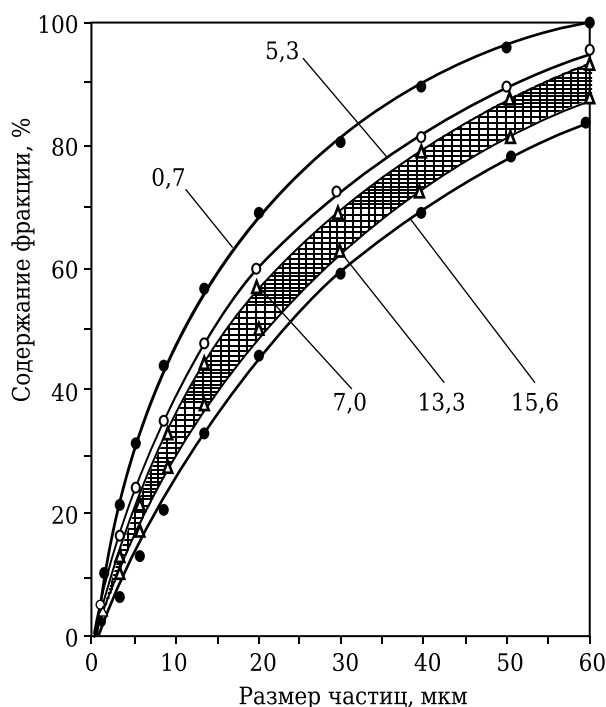


Рис. 4. Интегральные кривые распределения зернового состава по фракциям для различных помолов литийалюмосиликатного стекла. Содержание частиц 0,063–0,5 мм в шликере, %, указано на кривых. Заштрихована область оптимальных значений зернового состава

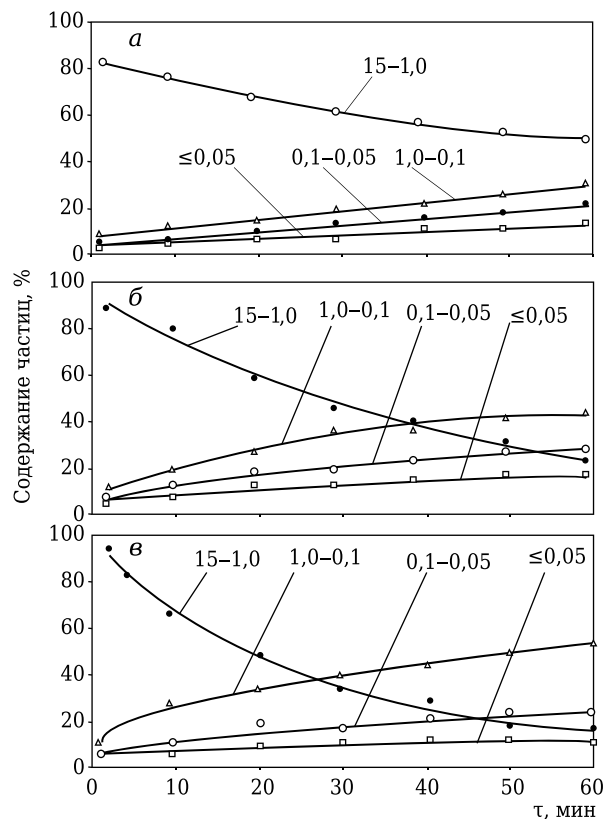


Рис. 3. Кинетика предварительного сухого измельчения литийалюмосиликатного стекла при получении шликера с различной шаровой загрузкой мельниц. Размеры частиц, мм, указаны на кривых. Шаровая загрузка мельницы 2 : 1 (а); 3 : 1 (б); 4 : 1 (в)

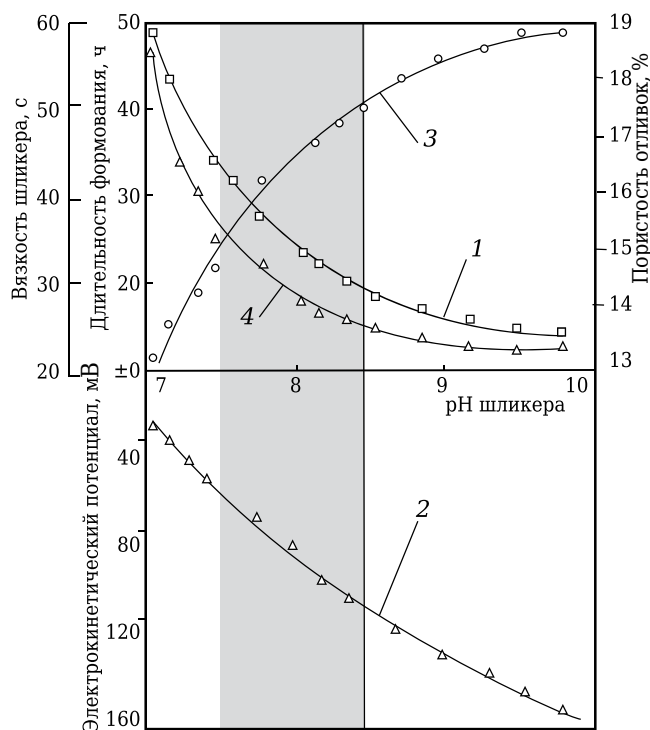


Рис. 5. Зависимость вязкости (1), электрокинетического потенциала (2) шликера, длительности формирования заготовок толщиной 14 мм (3) и пористости отливок (4) от pH шликера литийалюмосиликатного стекла. Заштрихована область оптимальных параметров шликера для получения качественных заготовок

ном итоге разработку технологии серийного производства изделий радиотехнического назначения из стеклокерамики литийалюмосиликатного состава. В работе [5] представлен статистический анализ более 20 технологических параметров, подтвердивший стабильность и устойчивость технологического процесса. За прошедший период прослеживается дальнейшая стабилизация процесса на всех технологических операциях.

Процесс производства изделий сопровождается наличием технологических отходов. В частности, по анализу около тысячи отформованных заготовок можно констатировать потерю 3 % деталей, которые не дошли до этапа термообработки. Проблема технологических потерь решалась в двух направлениях — выяснение и устранение причин потерь и возможность возвращения технологических потерь в основное производство.

Основная трудность, из-за которой не всегда можно дать однозначный ответ на вопрос о причине выхода детали за рамки установленных требований, заключается в длительности многооперационных циклов, когда дефект предыдущей операции обнаруживается спустя много времени на последующих переделах. Здесь уместно констатировать несовершенство неразрушающих методов контроля, особенно при использовании для малопрочных отформованных заготовок. Применяемые для этого методы, такие как цветная капиллярная дефектоскопия, ультразвуковая и рентгеновская дефектоскопия, томография, оказываются практически непригодными для контроля качества отформованных заготовок и не обеспечивают объективный контроль заготовок после обжига. Как результат данного несовершенства заготовки со скрытыми дефектами (раковинами, свилями, воздушными пузырями и др.), образованными в стенке заготовки на этапе формования, проходят термообработку, затем при механиче-

ской обработке вскрываются дефекты. Поэтому проблема поиска новых, более действенных методов контроля качества заготовок на всех технологических операциях является до сих пор актуальной.

Вторая часть проблемы технологических потерь, а именно возможности их использования, включает анализ вида потерь и разработку методов их использования. Анализ около тысячи отформованных однотипных заготовок показал следующее:

- исходный стеклогранулят литийалюмосиликатного стекла (материал ОТМ 553) отвечал требованиям технических условий по химическому и гранулометрическому составам и претензий не вызывал;

- возможные различия в свойствах получаемых шликеров от различных помолов по плотности, содержанию тонких и грубых фракций частиц устраняли путем их смешивания в стабилизаторе до получения требуемого для формования заготовок уровня (табл. 1) и таким образом устраняли технологические потери на этой операции;

- формирование стенки заготовки осуществлялось крайне неравномерно по всей поверхности (рис. 6), что связано с действием гравитационных сил, приводящих к ускорению набора толщин стенки заготовки в ее нижней части. При этом чем больше габариты заготовки и ее толщина, тем существеннее разница в длительности формирования нижней и верхней частей заготовок. Разница во времени достигала двух-трехкратных значений [6]. Отмеченные факторы процесса формирования заготовок из стеклокерамики способствуют образованию уплотненного поверхностного слоя заготовки на границе с формой и агрегатов из частиц субмикротонких фракций (наночастиц). Данные особенности процесса формирования сопровождаются усадкой заготовки на жесткий сердечник и локальными

Таблица 1. Свойства суспензий и отливок из смеси тонкой и грубой суспензий

Помол	Параметры суспензий						Плотность отливки, г/см³	Пористость отливки, %
	плотность, г/см³	вязкость, Па·с	рН	содержание частиц, %, размером, мкм		влажность W, %		
				63–500	≤5			
Исходные помолы								
А	1,92	0,07	8,1	1,5	28,7	19,3	2,05	14,7
Б	1,97	0,155	8,1	16,5	23,1	16,1	2,07	13,7
Смесь помолов А : Б (объемное соотношение)								
90 : 10	1,923	0,053	8,17	2,6	27,23	8,5	2,097	12,62
80 : 20	1,94	0,057	8,17	3,75	26,49	18,3	2,09	12,9
70 : 30	1,944	0,065	8,19	5,38	25,28	17,8	2,09	12,8
60 : 40	1,95	0,072	8,13	7,04	25,00	17,6	2,09	13,0
50 : 50	1,955	0,081	8,03	8,78	24,69	17,4	2,09	13,04
40 : 60	1,967	0,085	8,17	10,78	24,09	16,5	2,10	12,46
30 : 70	1,973	0,087	8,19	11,36	23,71	16,4	2,10	12,5
20 : 80	1,974	0,091	8,11	12,44	23,40	16,3	2,082	13,25
10 : 90	1,983	0,108	8,05	15,47	23,00	16,1	2,083	13,23

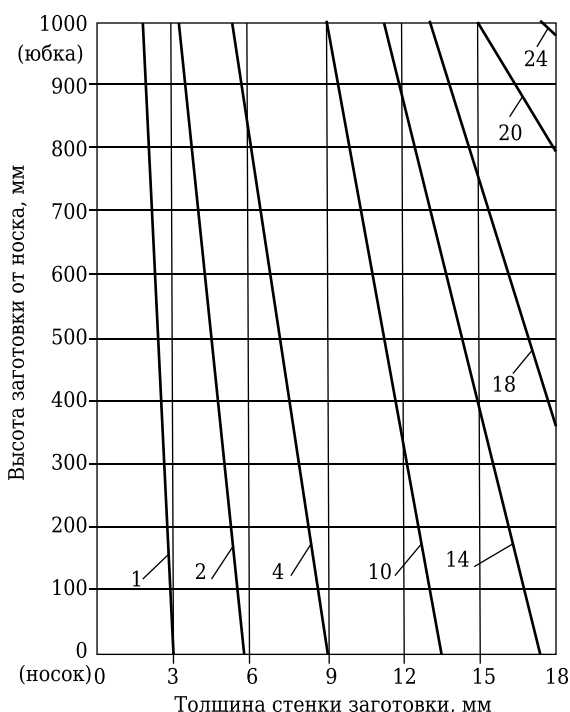


Рис. 6. Номограмма кинетики формирования толщины стенки заготовки по ее высоте из шликера на основе аморфного стекла литийалюмосиликатного состава (шликер стабилизирован добавкой НС1). Продолжительность формования, ч, указана на кривых

усадками отдельных агрегатов, вызывающих ее разрушение. Более того, образованные агрегаты из наночастиц в шликере при длительном выстаивании (длительность процесса набора заготовки) несут в своем объеме некоторое количество свободной воды, удаление которой из них затруднено. Поэтому при извлечении сердечника из формы после «якобы завершившегося» набора стенки заготовки происходит стекание стенки из-за повышенной локальной влажности, увеличение выдержки сердечника в форме также приводит к разрушению стенки. По данным причинам из 923 отформованных однотипных заготовок 28 были забракованы из-за наличия трещин, что составило 3 % и выражается потенциальной потерей 520 кг исходного сырья. Длительный процесс формования заготовок и достаточно высокая плотность исходного сырья вызывают расслоение заготовок

Таблица 2. Параметры исходного шликера и слива из литников после формования оболочек

Показатели	Плотность, г/см ³	Вязкость, Па·с	Влажность, %	Содержание частиц, %, по размерам, мкм	
				≤5	63–500
Среднее значение исходных параметров	2,01	0,166	16	21,1	6,3
Среднее значение параметров в сливах	1,86	0,067	21,2	25,8	2,3
Изменение параметров*, %	–7,5	–60	+24,5	+17	–64

* Знак + увеличение, – уменьшение.

по гранулометрическому составу. Устранение этого достигается избыточным объемом шликера в литниковых камерах — в пределах до 40 % от объема шликера в полости формы. В то же время после набора заготовок из литниковых камер сливается 30 % оставшегося шликера, параметры которого по плотности, вязкости, содержанию грубых фракций существенно ниже исходных значений, при этом количество тонких частиц и влажность слива резко возрастают (табл. 2). Данные явления характерны при использовании для формования шликера как из аморфного, так и из закристаллизованного стекла. Как следует из приведенных данных, из объема литниковых камер для подпитки заготовок используется только 7–10 % залитого в них шликера. Остальная часть сливается, что выражается потенциальной потерей около 30 % исходного сырья (табл. 3), или для рассматриваемых заготовок 5370 кг.

Совершенно понятно, что данный уровень потенциальных потерь исходного материала на стадии формования достаточно высок. Требовались адекватные технологические приемы для возвращения потерь в производство.

Проблема получения качественных заготовок при формовании решалась по ряду направлений. Во-первых, был использован весь брак заготовок после формования (3 %) путем их повторной переработки. Для этого бой заготовок вновь перерабатывался в шликер в условиях принятого соотношения при загрузке в мель-

Таблица 3. Расход шликера и стекла при формовании заготовок различного размера (1–3)

Параметр	1		2		3	
	объем шликера, л	масса сухого стекла, кг	объем шликера, л	масса сухого стекла, кг	объем шликера, л	масса сухого стекла, кг
Расход шликера на одну заготовку с учетом объема литниковых камер	10,6	17,9	21,6	36,6	30,6	51,9
Слив шликера из литниковых камер после завершения набора заготовки	3,5	6,0	8,5	13,6	8,5	13,6
Потенциальные технологические потери, %	33	33,5	39,4	37,2	27,8	26,2

Таблица 4. Время набора заготовок на основе шликеров из технологических отходов формования

Заготовка	Параметры шликера						Время набора заготовок,ч
	плотность, г/см ³	вязкость, Па·с	влажность, %	рН	содержание частиц, %, по размерам, мкм		
					≤5	63–500	
1	2,00	0,121	15,5	8,7	27,7	8,7	21,0
2	2,03	0,189	14,6	8,5	23,8	7,9	22,0
3	2,04	0,154	14,7	8,6	23,7	8,6	26,0
4	2,03	0,192	15,2	8,6	27,4	7,7	21,0
5	1,99	0,127	15,9	8,3	30,4	6,0	19,0
6	2,01	0,163	16,5	8,2	25,0	7,6	21,5
7	2,03	0,159	15,1	8,5	29,4	8,1	24,0
8	2,02	0,188	15,6	8,5	26,5	6,2	22,0
9	2,03	0,201	14,7	8,6	26,5	6,0	24,0
10	2,01	0,175	16,1	8,5	23,5	7,7	22,5

Таблица 5. Плотность и пористость по высоте заготовок, отформованных из шликера после повторной переработки отливок

Заготовка	Свойство	Номера зон от основания заготовки с интервалом 150 мм					Изменение показателей по высоте
		1	2	3	4	5	
1	Плотность, г/см ³	2,103	2,101	2,095	2,091	2,090	0,013
	Пористость, %	14,5	15,0	15,3	15,3	15,3	0,8
2	Плотность, г/см ³	2,109	2,110	2,112	2,110	2,109	0,003
	Пористость, %	15,0	14,9	14,8	14,9	15,0	0,2
3	Плотность, г/см ³	2,117	2,124	2,122	2,125	2,125	0,009
	Пористость, %	14,6	14,3	14,4	14,3	14,7	0,4
4	Плотность, г/см ³	2,120	2,121	2,118	2,122	2,120	0,003
	Пористость, %	14,5	14,5	14,7	14,4	14,5	0,3
5	Плотность, г/см ³	2,125	2,127	2,114	2,123	2,122	0,005
	Пористость, %	14,3	14,1	14,3	14,4	14,4	0,3

ницу мелющих тел, материала и воды. Помол в течение 1,5–3,0 ч обеспечивал получение шликера, параметры которого аналогичны параметрам шликера, полученного непосредственно из крупки исходного сырья (табл. 4) при достаточно равномерном распределении плотности и пористости по объему отформованных заготовок (табл. 5). Установлено, что помол боя «сырца» в течение 1,5–3,0 ч не приводит к разрушению агрегатов из наночастиц и поэтому они не являются инициаторами разрушения отформованных заготовок, так как представляют собой крупные частицы с пористой структурой, процесс усадки которых завершился на этапе первоначального формования. Подтверждением данного эффекта служат результаты помола заготовок, полученных из слива шликеров. Исходные параметры таких шликеров характеризуются низкой плотностью, повышенным содержанием частиц тонких фракций при низкой вязкости и низким содержанием частиц крупных фракций. После повторного помола заготовок из сливов параметры полученных шликеров являются абсолютно кондиционными и обеспечивают получение годных заготовок. Параметры шликера и отливок при помоле заготовок из сливов:

Параметры шликера:
 плотность, г/см³..... 2,00
 вязкость, Па·с..... 0,121
 влажность, %..... 15,56
 рН..... 7,4
 Содержание частиц, %, размером, мкм:
 ≤5..... 29,88
 63–500..... 4,42
 Свойства сырца:
 плотность, г/см³..... 2,093
 пористость, %..... 14,6

Такой порядок переработки исходного сырья, как показала практика, обеспечивает более высокий выход годной продукции и принят в технологии основным вариантом изготовления заготовок. Данный технологический прием хотя и потребовал введения дополнительной операции формования заготовок произвольной формы с их последующей переработкой, однако полученный положительный эффект по качеству заготовок и вовлечению в основное производство практически всего объема технологических отходов на стадии формования в значительной мере покрывает затраты на дополнительную операцию.

Таблица 6. Свойства суспензий и отливок из смеси исходного шликера и сливов после формования заготовок

Суспензия	Параметры шликера						Свойства отливок	
	плотность, г/см ³	вязкость, Па·с	влажность, %	рН	содержание частиц, %, по размерам, мкм		плотность, г/см ³	пористость, %
					≤5	63–500		
Исходная штатная	2,01	0,172	15,6	7,5	26,3	7,0	2,11	13,7
Литниковый слив	1,86	0,052	21,2	7,5	30,6	2,7	2,07	15,4
Исходная с количеством сливов, %:								
5	1,99	0,103	15,8	7,6	27,0	6,7	2,10	13,9
10	1,98	0,084	16,8	7,5	27,8	6,4	2,09	14,5
20	1,97	0,073	16,9	7,5	28,2	4,3	2,09	14,4

Кроме того, шликеры от слива можно частично добавлять в исходный шликер и по правилу смесей по зерновому составу или по плотности доводить смесь шликеров до кондиционного состояния. Величина добавок может быть различной в зависимости от параметров исходного шликера и слива (табл. 6). Данный прием используется в производстве и, как это было показано ранее (см. табл. 1), исключает технологические потери на этой операции.

Библиографический список

1. **Суздальцев, Е. И.** Синтез высокотермостойких, радиопрозрачных стеклокерамических материалов и разработка технологии изготовления на их основе обтекателей летательных аппаратов : дис. ... докт. техн. наук / Суздальцев Евгений Иванович. — М., 2003. — 430 с.
2. **Суздальцев, Е. И.** Исследование процессов получения высокоплотных водных суспензий и формования заготовок из стекла литийалюмосиликатного состава / Е. И. Суздальцев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2002. — № 11. — С. 10–23.
3. **Суздальцев, Е. И.** Реотехнологические свойства водных суспензий на основе закристаллизованного литийалюмосиликатного стекла / Е. И. Суздальцев, Т. И. Рожкова, Т. В. Зайчук // Огнеупоры и техническая керамика. — 2003. — № 11. — С. 2–7.
4. **Суздальцев, Е. И.** Использование отходов при производстве стеклокерамики литийалюмосиликатного

Таким образом, несмотря на целый ряд особенностей в технологии водного шликерного литья заготовок из литийалюмосиликатного стекла, представленные результаты исследований убедительно свидетельствуют о снижении до минимума уровня технологических потерь на этапах подготовки шликера и формования заготовок, а также глубокой переработки исходного сырья.

(Продолжение следует)

состава / Е. И. Суздальцев, Т. В. Зайчук, Т. И. Рожкова // Огнеупоры и техническая керамика. — 2003. — № 6. — С. 12–17.

5. **Суздальцев, Е. И.** Статистический анализ технологического процесса изготовления изделий из стеклокерамики литийалюмосиликатного состава / Е. И. Суздальцев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 3. — С. 12–18.

6. **Суздальцев, Е. И.** Расчетно-теоретическая модель формирования толщины стенки керамической заготовки при литье из водных шликеров в пористые формы / Е. И. Суздальцев, В. И. Куракин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 10. — С. 8–12. ■

Получено 11.06.14
© Е. И. Суздальцев, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

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

11th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications
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/>

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 4. Действует тепловой поток*

Изучено влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике под действием теплового потока. Выявлено значительное влияние покрытия на характеристики, определяющие структурную неоднородность напряжений керамики. 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 напряженно-деформированное состояние структурных элементов оксидно-карбидной керамики под действием теплового потока. Решение этой научной задачи дополнит закономерности влияния силовых нагрузок на напряженно-деформированное состояние керамических материалов, приведенных в работах [1–4] и имеющих важное инженерное приложение [5, 6].

Методика выявления и анализа структурной неоднородности напряжений σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и интенсивности напряжений σ_i в поверхностном слое структурных элементов керамики под действием внешней нагрузки приведена в работе [7]. Более подробно положения этой методики изложены в публикациях [8–11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Под действием теплового потока Q (теплоотвод в окружающую среду осуществляется с коэффициентом $h = 10^5$ Вт/(м²·град) с поверхностей пластины, свободных от теплового потока) в керамике двух систем формируются температурные поля, имеющие одинаковую форму изотерм. Однако изотермами керамики системы

(TiC–MgO–Al₂O₃)–TiN–СЧ32 фиксируются значительно более высокие температуры. Например, температурное поле поверхности зерна системы (TiC–MgO–Al₂O₃)–СЧ32 описывают изотермы со средними значениями температуры 970, 1393 и 1917 °С под действием теплового потока 2,0, 2,5 и 3,0·10⁷ Вт/м² соответственно. Температурное поле поверхности зерна системы (TiC–MgO–Al₂O₃)–TiN–СЧ32 описывают изотермы со средними значениями температуры 629, 815 и 1005 °С под действием теплового потока 2,0, 2,5 и 3,0·10⁷ Вт/м² соответственно. Температура поверхностей других структурных элементов керамики этих систем на несколько градусов меньше.

Различия в тепловом состоянии поверхностей структурных элементов керамики систем (TiC–MgO–Al₂O₃)–СЧ32 и (TiC–MgO–Al₂O₃)–TiN–СЧ32 связаны с их разным удалением от поверхности, к которой приложен тепловой поток. Например, зерно эллипсной формы размером $a \times b = 2 \times 3$ мкм отделено от этой поверхности в первой системе только слоем металла толщиной $\Delta_m = 2$ мкм, во второй системе к слою металла ($\Delta_m = 2$ мкм) добавляется слой покрытия толщиной $\Delta_n = 5$ мкм [7].

Однако столь существенная разница в температурах не изменяет схему деформирования пластины из оксидно-карбидной керамики с покрытием системы (TiC–MgO–Al₂O₃)–TiN–СЧ32 по сравнению с керамикой без покрытия системы (TiC–MgO–Al₂O₃)–СЧ32. Деформация керамики этих систем происходит по схеме, показанной на рис. 1. Видно, что увеличенное в размере зерно выдавливается из каркаса, перемещаясь из исходного положения 3 в положение 3¹. Для наглядности на рис. 1 стрелкой показана траектория переме-

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



В. В. Кузин
E-mail: kyzena@post.ru

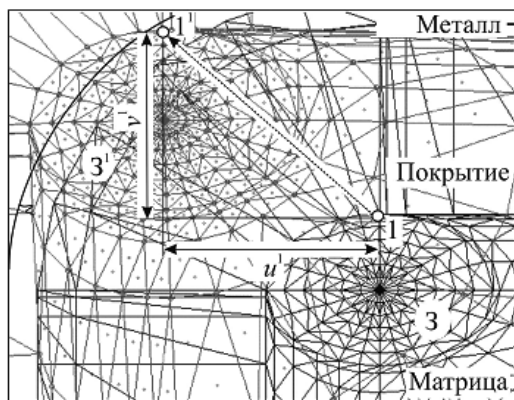


Рис. 1. Схема деформации керамики системы (TiC-MgO-Al₂O₃)-TiN-C432 под действием теплового потока $Q = 3,0 \cdot 10^7$ Вт/м²

жения КТ1 из исходного положения 1 в деформированное положение 1', а также ее горизонтальные u_1 и вертикальные v_1 перемещения.

Характер изменения напряжений σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i в КТ поверхностей разных структурных элементов керамики систем (TiC-MgO-Al₂O₃)-C432 и (TiC-MgO-Al₂O₃)-TiN-C432 под действием теплового потока $Q = 3,0 \cdot 10^7$ Вт/м² показан на рис. 2–5. Последовательно рассмотрим полученные результаты применительно к каждой поверхности и системе.

Установлено, что в КТ поверхности зерна системы (TiC-MgO-Al₂O₃)-C432 под действием теплового потока $Q = 3,0 \cdot 10^7$ Вт/м² формируются напряжения σ_{11} , которые изменяются в диапазоне 513,7 МПа — от -212,7 в КТ17 до 301 МПа в КТ5 при их среднем значении $\sigma_{ср} = 0,89$ МПа и стандартном отклонении $s = 155,89$ МПа. Напряжения

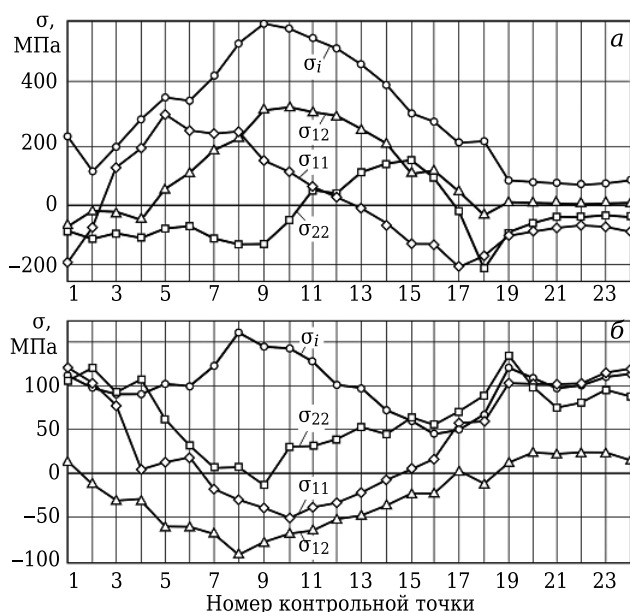


Рис. 2. Напряжения в КТ поверхности зерна керамики систем (TiC-MgO-Al₂O₃)-C432 (а) и (TiC-MgO-Al₂O₃)-TiN-C432 (б) под действием теплового потока $Q = 3,0 \cdot 10^7$ Вт/м²

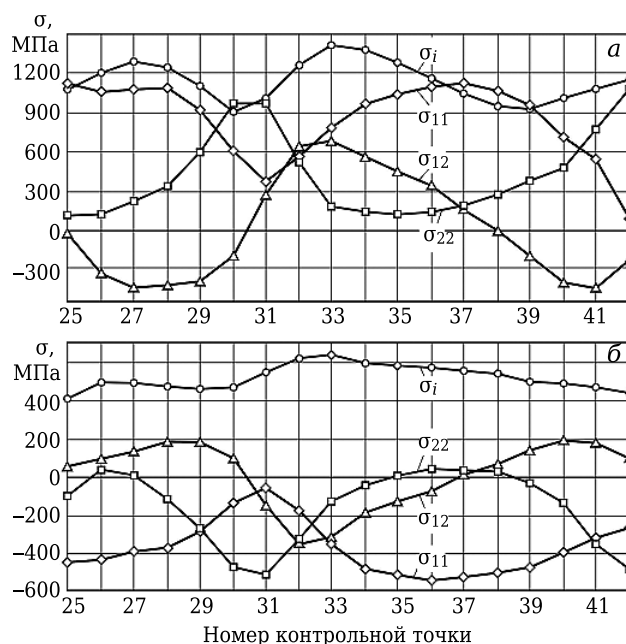


Рис. 3. Напряжения в КТ поверхности межзеренной фазы, примыкающей к зерну, керамики систем (TiC-MgO-Al₂O₃)-C432 (а) и (TiC-MgO-Al₂O₃)-TiN-C432 (б) под действием теплового потока $Q = 3,0 \cdot 10^7$ Вт/м²

σ_{11} дважды изменяют знак: первый раз — между КТ2 и КТ3, второй — между КТ12 и КТ13 (см. рис. 2, а). Напряжения σ_{22} в КТ изменяются в диапазоне 350,4 МПа — от -207,4 в КТ18 до 143 МПа в КТ15 при $\sigma_{ср} = -40,7$ МПа и $s = 90,4$ МПа. Кривая дважды пересекает нулевую линию между КТ10 и КТ11, а также между КТ16 и КТ17. Напряжения σ_{12} в КТ изменяются в диапазоне 401 МПа — от -79,7 в КТ1 до 321,3 МПа в КТ10 при $\sigma_{ср} = 94,03$ МПа и

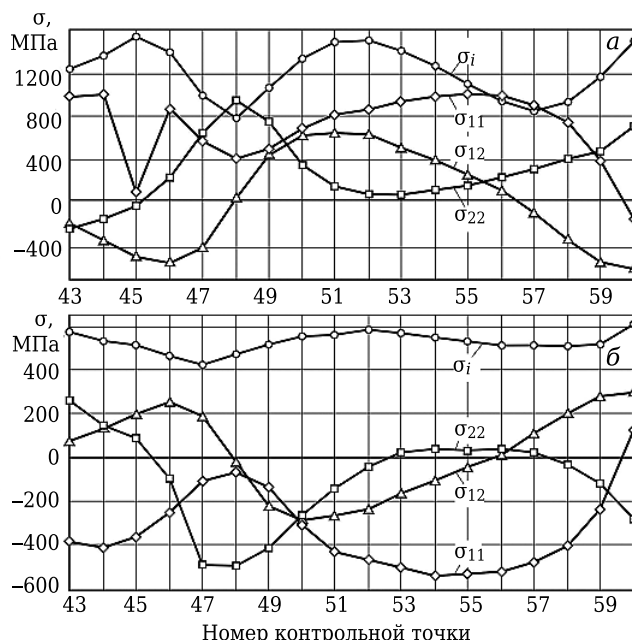


Рис. 4. Напряжения в КТ поверхности межзеренной фазы, примыкающей к матрице, керамики систем (TiC-MgO-Al₂O₃)-C432 (а) и (TiC-MgO-Al₂O₃)-TiN-C432 (б) под действием теплового потока $Q = 3,0 \cdot 10^7$ Вт/м²

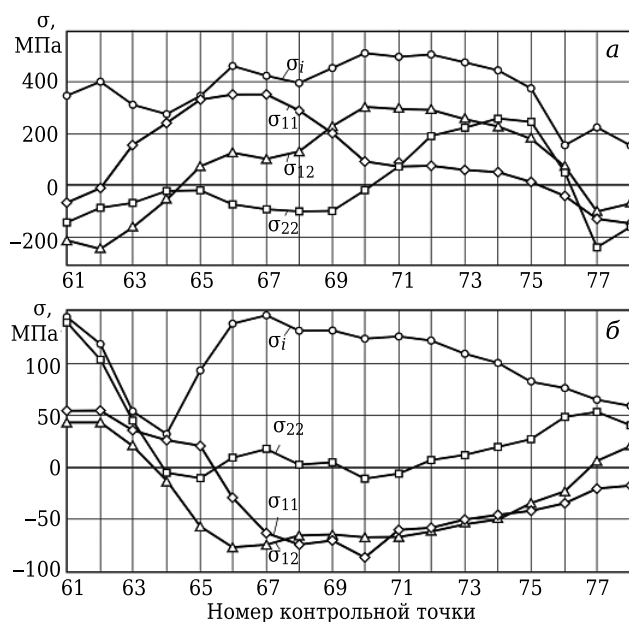


Рис. 5. Напряжения в КТ поверхности матрицы, примыкающей к межзеренной фазе, керамики систем (TiC-MgO-Al₂O₃)-C₄H₃₂ (а) и (TiC-MgO-Al₂O₃)-TiN-C₄H₃₂ (б) под действием теплового потока $Q = 3,0 \cdot 10^7$ Вт/м²

$s = 133,42$ МПа. Напряжения σ_{12} 2 раза изменяют знак: первый раз между КТ4 и КТ5, второй — между КТ17 и КТ18. Интенсивность напряжений σ_i в КТ изменяется в диапазоне 518,7 МПа — от 70 в КТ22 до 588,7 МПа в КТ9 при $\sigma_{ср} = 292,1$ МПа и $s = 176,2$ МПа. Значения σ_i существенно изменяются в КТ поверхности зерна: на участке КТ1–КТ9 напряжения увеличиваются от 229 до 589 МПа, затем на участке КТ9–КТ19 резко уменьшаются от 589 до 70 МПа, в последующих КТ значения σ_i стабилизируются на этом уровне.

В КТ поверхности зерна керамики системы (TiC-MgO-Al₂O₃)-TiN-C₄H₃₂ под действием теплового потока $Q = 3,0 \cdot 10^7$ Вт/м² формируются напряжения σ_{11} , которые изменяются в диапазоне 163 МПа — от -49 в КТ10 до 114 МПа в КТ1 при $\sigma_{ср} = 34,9$ МПа и $s = 57,69$ МПа. Эти напряжения 2 раза изменяют знак: первый раз между КТ6 и КТ7, второй — между КТ14 и КТ15 (см. рис. 2, б). Напряжения σ_{22} в КТ этой поверхности изменяются в диапазоне 134,4 МПа — от -9,3 в КТ7 до 125,1 МПа в КТ19 при $\sigma_{ср} = 61,94$ МПа и $s = 34,66$ МПа. Кривая один раз пересекает нулевую линию между КТ8 и КТ9. Напряжения σ_{12} в КТ изменяются в диапазоне 115,3 МПа — от -87,1 в КТ8 до 28,2 МПа в КТ20 при $\sigma_{ср} = -22,16$ МПа и $s = 36,57$ МПа. Напряжения σ_{12} в КТ поверхности зерна 2 раза изменяют знак: первый раз между КТ1 и КТ2 и второй — между КТ18 и КТ19. Интенсивность напряжений σ_i в КТ поверхности зерна изменяется в диапазоне 95 МПа — от 55 в КТ16 до 150 МПа в КТ8 при $\sigma_{ср} = 101,54$ МПа и $s = 23$ МПа. На первом участке этой кривой (от КТ1 до КТ8) значения σ_i увеличиваются от 100 до 150 МПа, на втором участке (от КТ8 до КТ16) значения σ_i уменьшаются от 150 до 55 МПа,

на третьем участке (от КТ16 до КТ24) значения σ_i увеличиваются от 55 до 105 МПа.

В КТ поверхности межзеренной фазы, примыкающей к зерну керамики системы (TiC-MgO-Al₂O₃)-C₄H₃₂, под действием теплового потока $Q = 3,0 \cdot 10^7$ Вт/м² формируются напряжения σ_{11} , которые изменяются в диапазоне 989 МПа — от 100 в КТ42 до 1089 МПа в КТ25 при $\sigma_{ср} = 828,7$ МПа и $s = 287,59$ МПа. Во всех КТ поверхности межзеренной фазы, примыкающей к зерну, напряжения σ_{11} имеют растягивающий характер (см. рис. 3, а). Напряжения σ_{22} в КТ изменяются в диапазоне 985 МПа — от 98 в КТ25 до 1083 МПа в КТ42 при $\sigma_{ср} = 415$ МПа и $s = 329,25$ МПа. Напряжения σ_{22} во всех КТ этой поверхности также являются растягивающими. Напряжения σ_{12} в КТ изменяются в диапазоне 1155,2 МПа — от -464,1 в КТ41 до 691,1 МПа в КТ33 при $\sigma_{ср} = -10,6$ МПа и $s = 414,29$ МПа. Напряжения σ_{12} 2 раза изменяют знак в КТ этой поверхности: первый раз между КТ30 и КТ31, второй — между КТ37 и КТ38. Интенсивность напряжений σ_i в КТ изменяется в диапазоне 488 МПа — от 904 в КТ30 до 1392 МПа в КТ33 при $\sigma_{ср} = 1115,8$ МПа и $s = 142,83$ МПа. Значения σ_i в КТ этой поверхности имеют высокую неоднородность: например, между КТ30 и КТ33 значения σ_i увеличиваются от 904 до 1392 МПа.

В КТ поверхности межзеренной фазы, примыкающей к зерну системы (TiC-MgO-Al₂O₃)-TiN-C₄H₃₂, под действием теплового потока $Q = 3,0 \cdot 10^7$ Вт/м² формируются напряжения σ_{11} , которые изменяются в диапазоне 488 МПа — от -59 в КТ31 до -547 МПа в КТ36 при $\sigma_{ср} = -379,3$ МПа и $s = 145,44$ МПа. Напряжения σ_{11} в КТ этой поверхности не изменяют знак и имеют сжимающий характер (см. рис. 3, б). Напряжения σ_{22} в КТ изменяются в диапазоне 537 МПа — от -510 в КТ31 до 27 МПа в КТ26 при $\sigma_{ср} = -166,17$ МПа и $s = 190,69$ МПа. Кривая трижды пересекает нулевую линию: первый раз между КТ25 и КТ26, второй — между КТ35 и КТ36 и между КТ38 и КТ39. Напряжения σ_{12} в КТ изменяются в диапазоне 506 МПа — от -316 в КТ32 до 190 МПа в КТ40 при $\sigma_{ср} = 10,1$ МПа и $s = 168,29$ МПа, а также 2 раза изменяют знак: первый раз между КТ30 и КТ31, второй — между КТ37 и КТ38. Интенсивность напряжений σ_i в КТ этой поверхности межзеренной фазы изменяется в диапазоне 226 МПа — от 400 в КТ25 до 626 МПа в КТ33 при $\sigma_{ср} = 515,7$ МПа и $s = 66,14$ МПа. Значения σ_i на участке КТ25–КТ33 равномерно увеличиваются от 400 до 626 МПа, затем также равномерно уменьшаются до 440 МПа в КТ42.

В КТ поверхности межзеренной фазы, примыкающей к матрице керамики системы (TiC-MgO-Al₂O₃)-C₄H₃₂, под действием теплового потока $Q = 3,0 \cdot 10^7$ Вт/м² формируются напряжения σ_{11} , которые изменяются в диапазоне 1177,4 МПа — от -172 в КТ60 до 1005 МПа в КТ55 при $\sigma_{ср} = 690,2$ МПа и $s = 336,7$ МПа. Напряжения σ_{11} в КТ этой поверхности один раз изменяют знак между КТ59 и КТ60

(см. рис. 4, а). Напряжения σ_{22} в КТ изменяются в диапазоне 1193 МПа — от -290 в КТ43 до 903 МПа в КТ48 при $\sigma_{ср} = 238,7$ МПа и $s = 322,5$ МПа. Кривая пересекает нулевую линию между КТ45 и КТ46. Напряжения σ_{12} в КТ этой поверхности изменяются в диапазоне 1286 МПа — от -643 в КТ60 до 643 МПа в КТ51 при $\sigma_{ср} = -11,4$ МПа и $s = 465,6$ МПа. Напряжения 2 раза изменяют знак: первый раз между КТ47 и КТ48, второй — между КТ56 и КТ57. Интенсивность напряжений σ_i в КТ поверхности межзеренной фазы, примыкающей к матрице, изменяется в диапазоне 579 МПа — от 786 в КТ48 до 1365 МПа в КТ45 при $\sigma_{ср} = 1126,9$ МПа и $s = 193,1$ МПа. Зафиксировано резкое изменение значений σ_i в КТ этой поверхности: на участке от КТ43 до КТ45 σ_i увеличивается до 1345 МПа, на участке от КТ45 до КТ48 σ_i уменьшается до 786 МПа, на участке от КТ48 до КТ51 значения σ_i увеличиваются до 1330 МПа, на участке от КТ51 до КТ57 уменьшаются до 841 МПа и на участке от КТ57 до КТ60 вновь увеличиваются до 1355 МПа.

В КТ поверхности межзеренной фазы, примыкающей к матрице керамики системы (TiC–MgO–Al₂O₃)–TiN–C432, под действием теплового потока $Q = 3,0 \cdot 10^7$ Вт/м² формируются напряжения σ_{11} , которые изменяются в диапазоне 631 МПа — от -519 в КТ54 до 112 МПа в КТ60 при $\sigma_{ср} = -324,6$ МПа и $s = 179,43$ МПа. Напряжения σ_{11} один раз изменяют знак между КТ59 и КТ60 (см. рис. 4, б). Напряжения σ_{22} в КТ этой поверхности изменяются в диапазоне 721 МПа — от -488 в КТ47 до 233 МПа в КТ43 при $\sigma_{ср} = -103,3$ МПа и $s = 206,99$ МПа. Кривая трижды пересекает нулевую линию: первый раз между КТ45 и КТ46 и еще дважды на участке КТ52–КТ58. Напряжения σ_{12} в КТ межзеренной фазы, примыкающей к матрице, изменяются в диапазоне 567 МПа — от -278 в КТ50 до 289 МПа в КТ60 при $\sigma_{ср} = 24,8$ МПа и $s = 190,46$ МПа. Эти напряжения 2 раза изменяют знак: первый раз между КТ47 и КТ48 и второй — между КТ55 и КТ56. Интенсивность напряжений σ_i в КТ изменяется в диапазоне 197 МПа — от 415 в КТ47 до 612 МПа в КТ60 при $\sigma_{ср} = 528,8$ МПа и $s = 50,76$ МПа. Изменение σ_i в поверхности межзеренной фазы, примыкающей к матрице керамики с покрытием, имеет значительно более стабильный характер по сравнению с керамикой без покрытия. Кривая характеризуется наличием трех максимумов — в КТ43 ($\sigma_i = 585$ МПа), КТ52 ($\sigma_i = 594$ МПа) и КТ60 ($\sigma_i = 612$ МПа), а также двух минимумов со значениями σ_i 415 (КТ47) и 555 МПа (КТ58).

В КТ поверхности матрицы, примыкающей к межзеренной фазе керамики системы (TiC–MgO–Al₂O₃)–C432, под действием теплового потока $Q = 3,0 \cdot 10^7$ Вт/м² формируются напряжения σ_{11} , которые изменяются в диапазоне 543 МПа — от -156 в КТ78 до 387 МПа в КТ66 при $\sigma_{ср} = 114,6$ МПа и $s = 173,67$ МПа. Напряжения σ_{11} дважды изменяют знак: первый раз между КТ62 и КТ63, второй — между КТ75 и КТ76 (см. рис. 5, а). На-

пряжения σ_{22} в КТ этой поверхности изменяются в диапазоне 350,4 МПа — от -212 в КТ77 до 250 МПа в КТ74 при $\sigma_{ср} = 10,4$ МПа и $s = 138,02$ МПа. Кривая 2 раза пересекает нулевую линию: первый раз между КТ70 и КТ71, второй — между КТ76 и КТ77. Напряжения σ_{12} в КТ поверхности матрицы изменяются в диапазоне 539 МПа — от -236 в КТ62 до 303 МПа в КТ70 при $\sigma_{ср} = 82,6$ МПа и $s = 176,7$ МПа. Напряжения σ_{12} в КТ этой поверхности 2 раза изменяют знак: первый раз между КТ64 и КТ65, второй — между КТ76 и КТ78. Интенсивность напряжений σ_i изменяется в диапазоне 366 МПа — от 168 в КТ78 до 534 МПа в КТ70 при $\sigma_{ср} = 394,4$ МПа и $s = 115,76$ МПа. Кривая характеризуется двумя максимумами — в КТ66 (485 МПа) и КТ70 (534 МПа). Причем значения σ_i до первого максимума весьма нестабильны и изменяются в диапазоне 290–485 МПа, после второго максимума зафиксировано уменьшение σ_i до 168 МПа.

В КТ поверхности матрицы, примыкающей к межзеренной фазе керамики системы (TiC–MgO–Al₂O₃)–TiN–C432, под действием теплового потока $Q = 3,0 \cdot 10^7$ Вт/м² формируются напряжения σ_{11} , которые изменяются в диапазоне 133 МПа — от -82 в КТ70 до 51 МПа в КТ61 при $\sigma_{ср} = -23,6$ МПа и $s = 42,62$ МПа. Напряжения в этой поверхности один раз изменяет знак — между КТ65 и КТ66 (см. рис. 5, б). Напряжения σ_{22} в КТ этой поверхности изменяются в диапазоне 148 МПа — от -8 в КТ65 до 140 МПа в КТ61 при $\sigma_{ср} = 29,8$ МПа и $s = 38,63$ МПа. Эти напряжения трижды пересекают нулевую линию: первый раз между КТ63 и КТ64 и дважды на участке КТ69–КТ72. Напряжения σ_{12} в КТ изменяются в диапазоне 123 МПа — от -78 в КТ66 до 45 МПа в КТ62 при $\sigma_{ср} = -31,1$ МПа и $s = 41,39$ МПа. Эти напряжения 2 раза изменяют знак: первый раз между КТ63 и КТ64 и второй — между КТ76 и КТ77. Интенсивность напряжений σ_i изменяется в диапазоне 114 МПа — от 34 в КТ64 до 148 МПа в КТ67 при $\sigma_{ср} = 105$ МПа и $s = 34,12$ МПа. Изменение σ_i в поверхностном слое матрицы, примыкающей к межзеренной фазе, имеет сложный характер: между КТ61–КТ64 значения σ_i уменьшаются со 142 до 34 МПа, затем увеличиваются до 148 МПа (КТ64–КТ67) и на остальной поверхности уменьшаются до 61 МПа.

Установлено, что покрытие из нитрида титана существенно уменьшает неоднородность напряжений в поверхностном слое структурных элементов оксидно-карбидной керамики. В качестве примера на рис. 6 представлены результаты сравнительного анализа влияния покрытия на стандартное отклонение значений интенсивности напряжений σ_i , сформированных тепловым потоком $Q = 3 \cdot 10^7$ Вт/м² в КТ поверхностей разных структурных элементов керамики двух систем. Наибольшее значение стандартного отклонения $s = 193,1$ МПа интенсивности напряжений σ_i зафиксировано в поверхностном слое межзеренной фазы, примыкающей к матрице в системе (TiC–MgO–Al₂O₃)–C432, а наименьшее — $s =$

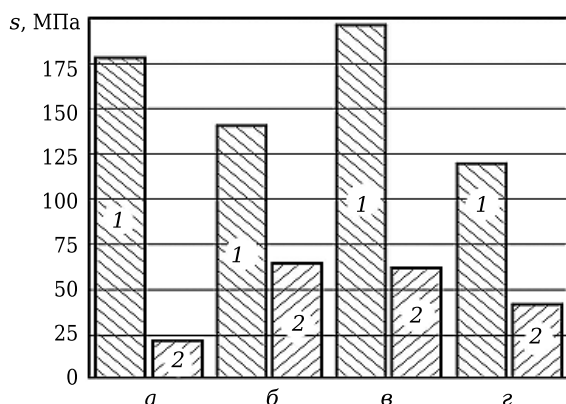


Рис. 6. Стандартное отклонение интенсивности напряжений σ_i в поверхностях зерна (а), межзеренной фазы, примыкающей к зерну (б) и матрице (в), матрицы, примыкающей к межзеренной фазе (г), систем (TiC-MgO-Al₂O₃)-C432 (1) и (TiC-MgO-Al₂O₃)-TiN-C432 (2) под действием теплового потока $Q = 3,0 \cdot 10^7$ Вт/м²

= 23 МПа в поверхностном слое зерна керамики в системе (TiC-MgO-Al₂O₃)-TiN-C432. При этом покрытие уменьшает значения стандартного отклонения в 7,6, 2,2, 3,8 и 3,4 раза в поверхностном слое зерна, межзеренной фазы, примыкающей к зерну и матрице, а также матрицы по сравнению с этими показателями керамики без покрытия соответственно.

Установлены зависимости, определяющие влияние теплового потока на неоднородность напряжений в поверхности структурных элементов керамики разных систем. В этом исследовании использовали по одной КТ в поверхности каждого структурного элемента керамики систем (TiC-MgO-Al₂O₃)-C432 и (TiC-MgO-Al₂O₃)-TiN-C432, в которых зафиксированы наибольшие значения напряжений под действием теплового потока $Q = 3,0 \cdot 10^7$ Вт/м². Список этих КТ приведен в таблице. Заметим, что номера КТ совпали в зерне и межзеренной фазе, примыкающей к зерну.

В качестве примера на рис. 7 представлены результаты численных экспериментов, которые свидетельствуют о сложной и неоднозначной реакции структурных элементов керамики систем (TiC-MgO-Al₂O₃)-C432 и (TiC-MgO-Al₂O₃)-TiN-C432 на изменение теплового потока.

Установлено, что при увеличении теплового потока с 2,0 до 2,5·10⁷ Вт/м² значения σ_i уменьшаются в КТ поверхностных слоев всех структурных элементов керамики системы (TiC-MgO-Al₂O₃)-C432 (см. рис. 7, а). Дальнейшее увеличение мощности теплового потока до 3,0·10⁷ Вт/м² приводит к повышению σ_i . Например, в КТ8 поверхности зерна зафиксированы следующие значения интенсивности

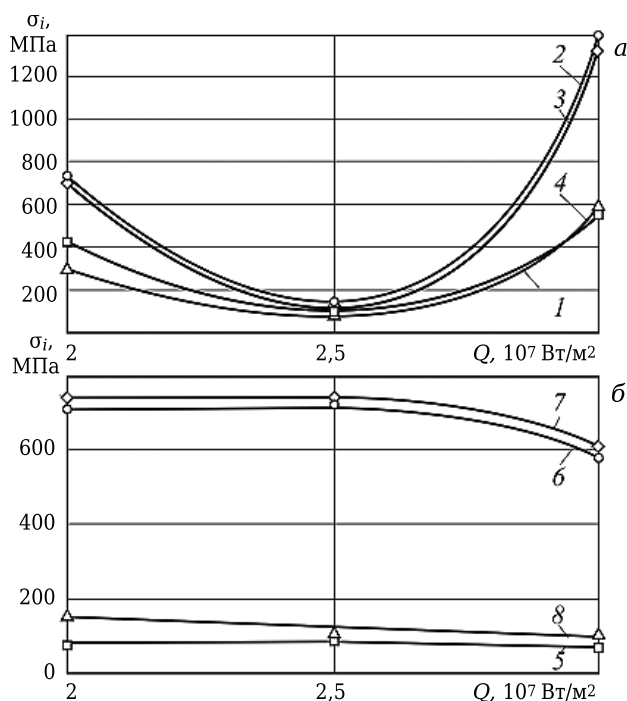


Рис. 7. Влияние Q на интенсивность напряжений σ_i в поверхностном слое зерна (1, 5), межзеренной фазы, примыкающей к зерну (2, 6) и матрице (3, 7), матрицы (4, 8) керамики систем (TiC-MgO-Al₂O₃)-C432 (а) и (TiC-MgO-Al₂O₃)-TiN-C432 (б)

напряжений: 282, 46 и 589 МПа при тепловых потоках 2,0, 2,5 и 3,0·10⁷ Вт/м² соответственно. Следует отметить, что наименьшие значения интенсивности напряжений σ_i формируются под действием теплового потока 2,5·10⁷ Вт/м², его незначительное изменение способно многократно увеличить σ_i .

Структурные элементы керамики системы (TiC-MgO-Al₂O₃)-TiN-C432 иначе реагируют на изменение теплового потока: при его увеличении с 2,0 до 2,5·10⁷ Вт/м² значения σ_i практически не изменяются в КТ8, КТ33 и КТ60, но уменьшаются в КТ67. Дальнейшее увеличение теплового потока до 3·10⁷ Вт/м² приводит к уменьшению σ_i в КТ поверхностей всех структурных элементов керамики этой системы. Например, в КТ33 в поверхностном слое межзеренной фазы, примыкающей к зерну, зафиксированы следующие значения интенсивности напряжений: 696, 716 и 626 МПа при тепловых потоках 2,0, 2,5 и 3,0·10⁷ Вт/м² соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что покрытие толщиной 5 мкм из нитрида титана TiN принципиально не изменяет схему

КТ, в которых зафиксированы наибольшие значения напряжений под действием $Q = 3,0 \cdot 10^7$

Керамика системы	Контрольные точки на поверхности			
	зерна	межзеренной фазы, примыкающей		матрицы
		к зерну	к матрице	
(TiC-MgO-Al ₂ O ₃)-C432	КТ8	КТ33	КТ45	КТ70
(TiC-MgO-Al ₂ O ₃)-TiN-C432	КТ8	КТ33	КТ60	КТ67

деформирования структурных элементов оксидно-карбидной керамики под действием теплового потока, но благоприятно влияет на напряженно-деформированное состояние их поверхностей. Позитивная роль покрытия заключается в уменьшении диапазона изменения напряжений: в КТ поверхности зерна, межзеренной фазы (примыкающей к зерну и матрице) и матрицы диапазон изменения напряжений σ_{11} уменьшается в 3,15, 2,0, 1,7 и 4,0 раза, σ_{22} — в 2,6, 1,8, 1,7 и 3,1 раза, σ_{12} — в 3,5, 2,3, 2,3 и 4,4 раза, σ_i — в 16,7, 2,2, 2,9 и 3,2 раза соответственно. Также уменьшается уровень неоднородности напряжений в поверхностном слое структурных элементов керамики. В КТ поверхности зерна, межзеренной фазы (примыкающей к зерну и матрице) и матрицы значения стандартного отклонения напряжений σ_{11} уменьшаются в 2,7, 2,0, 1,9 и 4,1 раза; σ_{22} — в 2,6, 1,7,

1,6 и 3,6 раза, σ_{12} — в 3,6; 2,5; 2,5 и 4,3 раза, σ_i — в 7,7, 2,2, 3,8 и 3,4 раза соответственно.

Такое существенное изменение напряженно-деформированного состояния основных структурных элементов позволяет предположить, что изделия из оксидно-карбидной керамики с покрытием из нитрида титана способны выдержать более высокие тепловые нагрузки при эксплуатации по сравнению с изделиями из керамики без покрытия. Это обстоятельство необходимо учитывать при проектировании изделий из оксидно-карбидной керамики для заданных условий эксплуатации.

Работа финансировалась Министерством образования и науки РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности МГТУ «Станкин».

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. Григорьев, С. Н. Влияние тепловых нагрузок на напряженно-деформированное состояние режущих пластин из керамики на основе оксида алюминия / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин [и др.] // Вестник машиностроения. — 2012. — № 5. — С. 68–71.

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 [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 2. Влияние теплового нагружения / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, В. Н. Ермолин // Новые огнеупоры. — 2013. — № 12. — С. 35–39.

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

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. Кузин, В. В. Тепловое состояние керамических режущих инструментов при высокоскоростной обработке резанием / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2004. — № 9. — С. 47–52.

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. 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.

7. 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.

8. Кузин, В. В. Микроструктурная модель керамической режущей пластины / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2011. — № 5. — С. 72–76.

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

9. Кузин, В. В. Математическая модель напряженно-деформированного состояния керамической режущей пластины / В. В. Кузин, В. И. Мяченков // Вестник машиностроения. — 2011. — № 10. — С. 75–80.

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.

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

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

11. Кузин, В. В. Метод исследования напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя машинных элементов из синтерованного неоднородного материала / В. В. Кузин, С. Григорьев // Applied Mechanics and Materials. — 2014. — Vol. 486. — P. 32–35. ■

Получено 05.06.14

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

Р. А. Шишкин (✉), К. Т. Н. А. А. Елагин, Д. Т. Н. А. Р. Бекетов,
Д. Т. Н. М. В. Баранов

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

УДК 661.55.002.2:544.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НОВОГО ГАЗОФАЗНОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

Высокочистый ультрадисперсный порошок нитрида алюминия был получен в Физико-технологическом институте на уникальной опытно-промышленной установке газофазным способом через образование монофторида алюминия. Однако практически не освещенным остается термодинамический анализ взаимодействия материалов в реакционной зоне и непосредственно в загружаемой шихте. Особое внимание в работе уделено выбору спекающих добавок и их влиянию в процессе синтеза нитрида алюминия на удаление нежелательных примесей кислорода. Полученная смесь для спекания может быть использована для одностадийного энергоэффективного изготовления из нитрида алюминия готового изделия с высокой теплопроводностью.

Ключевые слова: синтез, нитрид алюминия, термодинамический анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Нитрид алюминия является многообещающим керамическим материалом для использования в электронике, электротехнике, теплотехнике, машиностроении, металлургии и атомной энергетике благодаря таким свойствам, как высокие теплопроводность и электросопротивление, низкий температурный коэффициент линейного расширения. Его механическая прочность и сопротивление тепловому удару выше, чем у корундовой керамики [1–3].

Свойства нитрида алюминия в значительной степени зависят от его чистоты. Малейшее содержание кислорода ведет к значительному снижению теплопроводности (наиболее важного качества данного материала) вследствие образования оксидов и оксинитридов на поверхности зерен. В статьях [4, 5] проведен детальный обзор методов получения нитрида алюминия, представлены их положительные и отрицательные стороны. Так, порошки, полученные основными промышленными способами — карботермическим восстановлением и прямым азотированием не могут отличаться высокой чистотой. Данные процессы требуют высоких температур синтеза, длительной выдержки и сложного аппаратного оформления со сложной многостадийной технологией. Другие способы, такие как получение нитрида алюминия из органических соединений, низкотемпературный синтез в автоклаве или самораспространяющийся высокотемпературный синтез, также не позволяют получить высоко-

чистый порошок нитрида алюминия с невысокой стоимостью.

Авторами работы [6] предложена новая перспективная технология получения нитрида алюминия. В ее основе лежит давно известная технология получения высокочистого порошка металлического алюминия с помощью рафинирования. В работе затронута теоретическая база нового метода получения нитрида алюминия и проведен тщательный термодинамический анализ поведения всех компонентов шихты, загружаемой для синтеза нитрида алюминия, материалов печи, возможных примесей, а также сделан ряд рекомендаций для последующей разработки установки по получению ультрадисперсного высокочистого нитрида алюминия.

Многие исследователи [7–9] посвятили свои научные работы изучению влияния фторидных добавок на спекание нитрида алюминия, эффективности замены ими общеиспользуемых оксидных. Таким образом, целесообразно провести термодинамический анализ возможного введения добавок, способствующих спеканию, на стадии синтеза для предотвращения попадания малейшего количества кислорода в нитрид алюминия при смешивании. В настоящей работе рассматриваются термодинамические условия газофазной одностадийной технологии синтеза нитрида высокой чистоты, пригодного для дальнейшего спекания с целью получения готового изделия.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

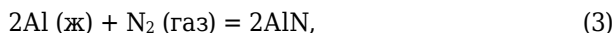
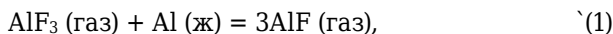
Опытно-промышленное получение нитрида алюминия газофазным способом проводится при температурах выше 1000 °С и общем давлении



Р. А. Шишкин
E-mail: r.shishkin@yahoo.com

газа в реакционной зоне, близком к атмосферному. Для термодинамического обоснования и анализа процесса была использована программа «HSC Chemistry8.1».

Многими авторами показано [10–12], что в диапазоне 1000–1500 °С взаимодействие идет по реакциям:



Согласно данным, полученным в исследовании [13], зависимость давления монофторида алюминия и трифторида алюминия от температуры представлена с помощью следующих уравнений:

$$\lg P(\text{AlF}_3) = 13,729 - 12970/T, \quad (5)$$

$$\lg P(\text{AlF}) = 10,952 - 11800/T, \quad (6)$$

где P — давление, Па.

ТЕОРИЯ И РАСЧЕТЫ

Результаты расчета свободной энергии Гиббса для реакций (1)–(4) представлены на рис. 1. Расчетные данные свидетельствуют о том, что реакция образования монофторида протекает при более низких температурах, чем экспериментально определено в работе [14]. Температура плавления алюминия 933,6 К, температура кипения 2793 К [15]. Для насыщенного пара алюминия получены уравнения: в интервале 298–933,6 К $\lg p_{\text{Al}}^0 = -17107/T + 6,855$, в интервале 933,6–2793 К $\lg p_{\text{Al}}^0 = -16078/T + 5,754$.

В насыщенном паре алюминия содержатся также молекулы Al_2 . Энергия диссоциации Al_2 $D_0 = 184 \pm 42$ кДж/моль [16].

Для константы K' атомизации Al_2 получим: $\lg K'_{\text{Al}_2} = -10227/T + 5,265$. Таким образом, концентрация молекул Al_2 в насыщенном паре при температуре кипения алюминия составит 2,5 %. При рабочих температурах процесса 1273–1473 К

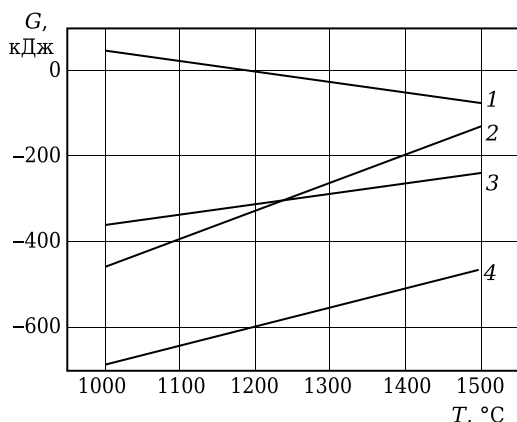


Рис. 1. Расчет энергии Гиббса G реакций (1)–(4). Реакции обозначены на кривых

концентрация молекул Al_2 в газовой фазе будет незначительной. Уравнения для расчета энергии Гиббса образования AlN по данным [14] представлены в табл. 1.

Для константы атомизации молекул по уравнению

$$\lg K'_{\text{AlN}} = \lg p_{\text{Al}}^0 + \frac{1}{2} \lg K'_{\text{N}_2} - \lg \left(\frac{p_{\text{AlN}}}{a_{\text{Al}} p_{\text{N}_2}^{1/2}} \right) \quad (7)$$

в интервале 1000–2793 К получим

$$\lg K'_{\text{AlN}} = -\frac{19570}{T} + 6,126. \quad (8)$$

Термодинамические константы системы Al-N и параметры газовой фазы над системой AlN-Al приведены в табл. 2 [18].

В условиях равновесия системы AlN-Al до 2000 К в газовой фазе содержится только алюминий. Выше 2000 К для суммарного давления газовой фазы получим

$$\lg \Sigma p = \frac{-16865}{T} + 6,210. \quad (9)$$

Температура кипения системы AlN-Al (ж) по уравнению (9) 2716 К. Давление алюминия существенно выше давления азота, следовательно, диссоциация AlN конгруэнтна. Давление алюми-

Таблица 1. Расчет энергии Гиббса образования нитрида алюминия [14]

Параметры	Температура, К	
	298–933	933–2793
$\Delta G_{T(\text{AlN})}^0$	$-318612 + 105,98T$	$-327190 + 115,35T$
$\lg a_{\text{Al}}^2 \cdot p_{\text{N}_2}^*$	$-33282/T + 11,071$	$-34178/T + 12,050$
$\Delta G_{T(\text{AlN газ})}^0$	$435590 - 82,34T$	$411175 - 56,17T$

* a — активность.

Таблица 2. Термодинамические константы системы Al-N и параметры газовой фазы над системой AlN-Al

Параметры	Температура, К				
	298	500	933,6	1000	1500
Система Al-N					
$-\lg p_{\text{Al}}^0$	50,652	23,358	11,468	10,302	4,886
$-\lg K'_{\text{Al}_2}$	29,037	15,189	5,689	4,962	1,553
$-\lg K'_{\text{N}_2}$	159,620	92,686	46,586	43,064	26,439
$-\lg a_{\text{Al}}^2 \cdot p_{\text{N}_2}$	100,557	55,493	24,578	22,128	10,735
$-\lg p_{\text{AlN}}/a_{\text{Al}} \cdot p_{\text{N}_2}^{1/2}$	71,654	39,757	19,957	18,412	11,253
$-\lg K'_{\text{AlN}}$	58,808	29,944	14,804	13,422	6,853
Равновесие AlN-Al					
$-\lg p_{\text{Al}}^0$	50,652	23,358	11,468	10,302	4,886
$-\lg p_{\text{Al}_2}^0$	72,267	31,527	17,347	15,642	7,419
$-\lg p_{\text{N}_2}$	100,557	55,493	24,548	22,128	10,735
$-\lg p_{\text{N}}$	130,089	74,090	35,567	32,596	18,587
$-\lg p_{\text{AlN}}^0$	121,933	67,504	32,231	29,476	16,620
$-\lg \Sigma p$	50,652	23,358	11,468	10,302	4,885
Состав, об. %:					
Al	100,0	100,0	100,0	100,0	99,71
Al_2	0	0	0	0	0,29
N_2	0	0	0	0	0

ния при конгруэнтной диссоциации рассчитываем по уравнению без учета p_{Al_2} :

$$\lg p_{\text{Al}} = \frac{1}{3} (2\lg p_{\text{Al}}^0 + \lg p_{\text{N}_2} \cdot a_{\text{Al}}^2 + 0,301). \quad (10)$$

Результаты расчета диссоциации AlN приведены в табл. 3.

В интервале 298–2723 К и несколько выше AlN диссоциирует конгруэнтно. Для компонентов газовой фазы и общего давления при диссоциации AlN получим уравнения, представленные в табл. 4 [18]. Температура кипения системы по уравнению (11) 2716 К согласуется с данными работы [16], в которой указано, что AlN сублимирует при 2723 К. Активность алюминия по уравнению (12) достигается практически при той же температуре (2743 К).

Условия равновесия прямого азотирования алюминия в газообразном состоянии по реакции (4) определяются двумя параметрами. Величина константы равновесия $K_p = P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{Al}}$ будет зависеть от температуры и общего давления газовой фазы при неизменном составе газовой фазы или температуры и состава газовой фазы при постоянном общем давлении в реакционной зоне.

Для реакции (1) $K_p = P^3(\text{AlF})/P(\text{AlF}_3)$ определяется двумя параметрами: температурой и общим давлением при постоянном составе газовой фазы или температурой и составом газовой фазы при постоянном давлении.

Зависимость термодинамических величин от температуры и общего давления в системе приведена в табл. 5. Для расчета были взяты рабочие температуры процесса и общее давление в системе: 0,03, 0,05 и 0,1 МПа.

Расчеты подтверждают, что процесс образования монофторида начинается при температурах выше 1373 К и что давление паров AlF увеличивается с ростом температуры. Снижение давления в соответствии с принципом Ле Шателье приводит к смещению равновесия реакции в

Таблица 3. Параметры газовой фазы при диссоциации AlN

Параметры	Температура, К			
	298	933,6	1000	1500
$-\lg p_{\text{Al}}$	67,187	15,738	14,144	6,735
$-\lg p_{\text{N}_2}$	67,488	16,039	14,445	7,036
$-\lg p_{\text{N}}$	113,554	31,313	28,755	16,738
$-\lg p_{\text{AlN}}^{\text{Al}}$	121,933	32,231	29,476	16,620
$-\lg p_{\text{Al}_2}$	105,337	25,787	23,326	11,917
$-\lg \Sigma p$	67,011	15,562	13,968	6,559
$-\lg a_{\text{Al}}$	16,535	4,270	3,342	1,849

Таблица 4. Уравнения для расчета давлений компонентов газовой фазы и общего давления при диссоциации AlN

Параметры	Температура, К	
	298–933,6	933,6–2723
$\lg p_{\text{Al}}$	$-22537/T + 8,402$	$-22120/T + 7,955$
$\lg p_{\text{N}_2}$	$-22537/T + 8,101$	$-22120/T + 7,654$
$\lg p_{\text{Al}_2}$	$-34846/T + 11,537$	$-34014/T + 10,646$
$\lg p_{\text{AlN}}^{\text{Al}}$	$-39293/T + 9,857$	$-38582/T + 9,095$
$\lg \Sigma p$	$-22537/T + 8,578$	$-22137/T + 8,150$ (11)
$\lg a_{\text{Al}}$	$-5373/T + 1,485$	$-6042/T + 2,202$ (12)

направлении, в котором увеличивается суммарное количество молей газов, т. е. в направлении увеличения количества AlF.

Для реакции (2) $K_p = P(\text{AlF})/(P^3(\text{AlF}_3) \cdot P(\text{N}_2))$ определяется одновременно тремя параметрами: температурой, общим давлением и составом газовой фазы.

Зависимость термодинамических величин от температуры и общего давления в системе приведена в табл. 6. Для расчета были взяты рабочие температуры процесса и общее давление в системе: 0,03, 0,05 и 0,1 МПа.

Расчеты подтверждают, что процесс образования нитрида алюминия возможен во всем интервале рабочих температур. Снижение давления приводит к смещению равновесия реакции

Таблица 5. Зависимость термодинамических величин от температуры и общего давления в системе

Параметры	Температура, К								
	1373	1373	1373	1423	1423	1423	1473	1473	1473
Давление, МПа	0,03	0,05	0,10	0,03	0,05	0,10	0,03	0,05	0,10
dG, кДж	5,73	17,38	22,48	-12,25	-0,16	5,11	-20,32	-7,82	-2,35
K_p	0,61	0,22	0,14	2,82	1,01	0,65	5,26	1,89	1,21
$P(\text{AlF}_3)$, кПа	19,15	42,08	89,95	8,06	25,45	62,16	4,91	17,71	46,34
$P(\text{AlF})$, кПа	12,55	11,60	9,17	40,34	25,80	22,69	56,16	33,54	25,84
Содержание, %:									
AlF ₃	99,80	99,96	99,99	99,09	99,80	99,94	98,32	99,63	99,88
AlF	0,20	0,04	0,01	0,91	0,20	0,06	1,68	0,37	0,12

Таблица 6. Зависимость энергии Гиббса от температуры и общего давления в системе

Параметры	Температура, К								
	1373	1373	1373	1423	1423	1423	1473	1473	1473
P, МПа	0,03	0,05	0,10	0,03	0,05	0,10	0,03	0,05	0,10
dG, кДж	-303,19	-320,53	-358,28	-269,17	-290,05	-329,17	-250,86	-269,47	-309,96

в направлении увеличения количества N_2 и AlF_3 .

Для реакции (3) $K_p = 1/P(N_2)$ определяется одним из параметров — температурой, давлением или составом газовой фазы.

Для реакции (4) условия равновесия описываются уравнением $K_p = 1/(P(N_2) \cdot P^2(Al))$ и зависят от двух параметров.

Анализ уравнений (1)–(4) показывает, что изменение температуры, состава газовой фазы или общего давления в том или ином сочетании может стимулировать или, наоборот, тормозить образование продуктов реакции, т. е. в конечном счете влиять на характер процессов при получении AlN по газофазному механизму.

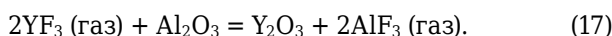
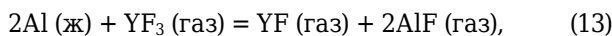
О том, что газофазный процесс получения AlN исследован недостаточно, свидетельствует отсутствие каких-либо опубликованных сведений о поведении добавок, которые в последующем играют заметную роль, например в процессе спекания порошкообразного нитрида алюминия с целью получения компактных изделий. Наиболее распространенной добавкой к порошкообразному нитриду алюминия при прессовании является оксид иттрия, что нашло отражение в ряде работ [19–21]. Поэтому целесообразно проанализировать поведение добавки иттрия, а также ряда фторидов других редкоземельных, переходных и щелочно-земельных металлов в процессах газофазного синтеза AlN .

Из возможных добавок особый интерес представляют только те, температуры возгонки которых близки к температурам синтеза и которые образуют монофториды или низшие фториды. С помощью термодинамического анализа был проведен расчет процессов очищения от кислородных примесей конечного продукта для получения высокочистого нитрида алюминия. Это позволяет осуществить реакцию пирохимического синтеза в одну стадию, а именно: смешивание нитрида алюминия со спекающей добавкой будет происходить непосредственно в реакционной камере, что позволит избежать лишних 0,5–1,2 % кислорода при коллоидном смешивании.

Согласно физико-химическим данным возможные спекающие добавки могут быть разделены на две группы: образующие и не образующие твердые растворы нитридов. Особое внимание должно быть уделено тем добавкам, температуры возгонки которых сопоставимы с температурами синтеза. Таким образом, наиболее интересны фторидные добавки: YF_3 , MgF_2 , CaF_2 , BaF_2 , GaF_3 , TaF_5 , HfF_4 , ZrF_4 , TiF_4 .

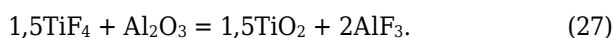
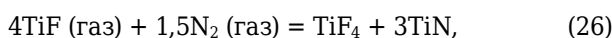
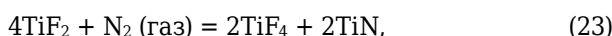
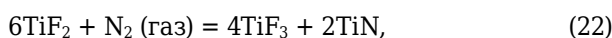
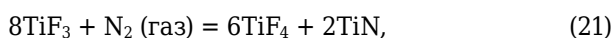
Было установлено, что ни один фторид не азотируется напрямую с получением нитрида металла. Однако при взаимодействии с расплавом алюминия при температурах до 1200 °C часть из вышеупомянутых добавок образуют фториды более низких степеней окисления, из них, в свою очередь, могут быть получены нитриды.

Остановимся на нескольких возможных реакциях с участием трифторида иттрия в условиях получения нитрида алюминия газофазным способом, тем более что трифторид иттрия имеет температуру возгонки, сопоставимую с температурой синтеза AlN :



Термодинамический анализ показывает, что из приведенных реакций возможно только взаимодействие (17), рис. 2. Введение трифторида иттрия выводит из реакционной зоны оксид алюминия, как нежелательную примесь. Одновременно образуется оксид иттрия, который в дальнейшем способствует процессу спекания порошкообразного нитрида алюминия.

Поведение других возможных добавок отличается значительно большей сложностью:



Таким образом, фториды титана, циркония, гафния, магния, кальция, бария и галлия образуют промежуточные фториды с их последующим азоти-

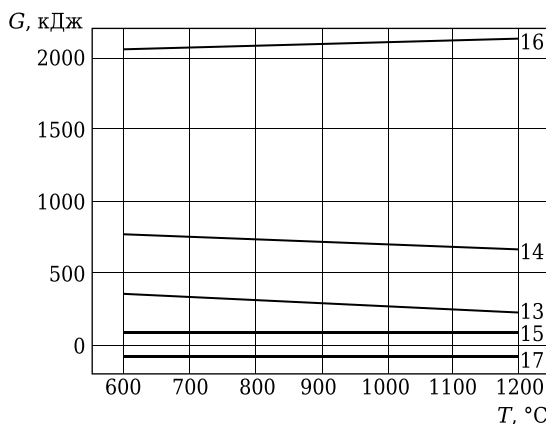


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса G от температуры T для реакций с участием YF_3 . Реакции обозначены на кривых

рованием с образованием нитридов. Следовательно, термодинамически вероятно образование смешанных высокоомогенных сплавов нитридов газофазным методом. Ряд работ исследователей посвящены изучению свойств и получению таких соединений, как TiN–AlN [24–26], что свидетельствует о перспективности данного направления. Следует отметить, что фториды вышеперечисленных металлов, как и фторид иттрия, способствуют удалению оксида алюминия с образованием оксида соответствующего металла. Это в значительной мере может увеличить чистоту конечного нитрида алюминия.

Важной особенностью является широкое разнообразие образуемых фторидов. Например, у титана 4 фторида, у галлия 3, у щелочно-земельных металлов 2. Такое разнообразие может быть достигнуто реакцией с расплавленным алюминием. Но стоит отметить, что во всех реакциях образования фторидов более низких степеней окисления как сопутствующий продукт образуется монофторид алюминия (реакции (18)–(20)), что увеличивает выход продуктов реакции.

Очевидно, что нитрид алюминия может быть получен как в чистом виде со спекающей добавкой фторида иттрия, так и с образованием твердого раствора заданного состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В условиях пирохимического синтеза нитрида алюминия из фторидов алюминия возможно одновременное протекание нескольких процессов, ведущих к образованию AlN.

Библиографический список

1. **Lee, J. M.** Low temperature synthesis of AlN nanopowders by microwave assisted combustion method / J. M. Lee, B. I. Kim, J. H. Lee [et al.] // J. Ceram. Processing Research. — 2013. — Vol. 14, № 8. — P. 707–711.
2. **Liu, F.** Controlled synthesis of ultra-long AlN nanowires in different densities and in situ investigation of physical properties of an individual AlN nanowire / F. Liu, Z. J. Su, F. Y. Mo [et al.] // Nanoscale. — 2011. — № 3. — P. 610–618.
3. **Tang, Y.** Synthesis of rectangular cross-section AlN nanofibers by chemical vapor deposition / Y. Tang, H. Cong, Z. Wang [et al.] // Chemical physics letters. — 2005. — № 416. — P. 171–175.
4. **Елагин, А. А.** Нитрид алюминия. Способы получения / А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2012. — № 11. — С. 57–67.
5. **Елагин, А. А.** Aluminum nitride. Preparation methods (review) / A. A. Elagin, A. R. Beketov, M. V. Baranov [et al.] // Refractories and industrial ceramics. — 2013. — Vol. 53, № 6. — P. 395–403.
6. **Елагин, А. А.** Нитрид алюминия. Способы получения (окончание) / А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 1. — С. 49–55.
7. **Елагин, А. А.** Aluminum nitride. Preparation methods / A. A. Elagin, A. R. Beketov, M. V. Baranov [et al.] // Refractories and industrial ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 1. — P. 44–49.

Изменение основных параметров проведения реакции (температуры, давления газовой среды, состава газовой фазы) позволяет влиять на соотношение различных процессов при пирохимическом получении AlN с использованием фторидов алюминия.

Трифторид иттрия является возможной добавкой для удаления кислорода, а следовательно, способствует повышению чистоты нитрида алюминия, получаемого пирохимическим способом с использованием фторидов алюминия.

Использование фторидов титана, циркония, гафния, магния, кальция, бария, галлия ведет к удалению кислорода из реакционной зоны, более того, образуются высокоомогенные сплавы нитридов.

* * *

Исследования выполнены в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» по лоту шифр 2014-14-576-0056 по теме «Разработка высокоэффективной одностадийной газофазной технологии получения наноразмерного нитрида алюминия и опытно-промышленной установки для ее осуществления» (шифр заявки «2014-14-576-0056-070»). Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57514X0006.

Исследования выполнены при финансовой поддержке молодых ученых в рамках программы развития ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет».

6. **Елагин, А. А.** Механизм процесса и технология газофазного синтеза нитрида алюминия / А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов [и др.] // Современные проблемы науки и образования. — 2013. — № 3.
7. **Pat. 4810679 A US.** Rare earth fluoride additive for sintering aluminum nitride, 1989.
8. **Gross, G. M.** Thermodynamic assessment and experimental check of fluoride sintering aids for AlN / G. M. Gross, H. J. Seifert, F. Aldinger // J. Europ. Ceram. Soc. — 1998. — № 18. — P. 871–877.
9. **Jarridge, J.** Thermal diffusivity of AlN with fluoride additives / J. Jarridge, J. Mexmain, J. P. Michelet // 2nd Europ. Ceram. Soc. Conf. (ECSC), Augsburg. — 1991. — P. 1849–1853.
10. **Dyke, J. M.** A study of aluminium monofluoride and aluminum trifluoride by high-temperature photoelectron spectroscopy / J. M. Dyke, C. Kirby, A. Morris [et al.] // Chemical Physics. — 1984. — № 88. — P. 289–298.
11. **Пат. 2312060 РФ.** Способ получения порошка нитрида алюминия / Афонин Ю. Д., Бекетов А. Р., Бекетов Д. А., Черный Н. Л. — № 2005102149 ; заявл. 28.01.05 ; опубл. 10.07.06.
12. **Елагин, А. А.** Термодинамический анализ реакций при получении нитрида алюминия газофазным способом / А. А. Елагин, Р. А. Шишкин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов // Современные проблемы науки и образования. — 2013. — № 2. (<http://www.science-education.ru/pdfi>).

13. **Беляев, А. И.** Одновалентный алюминий в металлургических процессах / *А. И. Беляев, Л. А. Фирсанова*. — М. : Металлургиздат, 1952. — 142 с.

14. **Бекетов, Д. А.** Композиционные покрытия на основе нитрида алюминия с органическим связующим / *Д. А. Бекетов, А. Р. Бекетов, Л. Б. Хорошавин* // Новые огнеупоры. — 2003. — № 1. — С. 34, 35.

Beketov, D. A. Composite coatings based on aluminum nitride and anorganic binder / *D. A. Beketov, A. R. Beketov, L. B. Khoroshavin* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2003. — № 44. — P. 65, 66.

15. **Глушко, В. П.** Термодинамические свойства индивидуальных веществ / *В. П. Глушко*. — М. : Наука, 1978. — 495 с.

16. **Гуревич, Л. В.** Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство элементов к электрону : справочник / *Л. В. Гуревич*. — М. : Наука, 1974. — 351 с.

17. **Stull, D. R.** Janaf Thermodynamical / *D. R. Stull, H. Prophet* // Washington : C-ov Print off. — 1971. — Vol. 24, № 9. — P. 1099.

18. **Куликов, И. С.** Термодинамика карбидов и нитридов / *И. С. Куликов*. — Челябинск : Металлургия, 1988. — 320 с.

19. **Molisani, A. L.** Effect of Y_2O_3 content on sintering of aluminum nitride / *A. L. Molisani, H. N. Yoshimura, H. Goldenstein* // *Ceramica*. — 2006. — Vol. 322, № 52. — P. 151–160.

20. **Iwamoto, Y.** Effect of powder properties on thermal conductivity of aluminum nitride / *Y. Iwamoto*,

A. Kuibira, I. Sugiura [et al.] // *J. Ceram. Soc. Japan*. — 1992. — Vol. 100, № 5. — P. 652–656.

21. **Troczynski, T. B.** Effect of additives of the pressureless sintering of aluminum nitride between 1500-degrees and 1800-degrees-C / *T. B. Troczynski, P. S. Nicholson* // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1989. — Vol. 72, № 8. — P. 1488–1491.

22. **Diebner, R. L.** Absorption spectrum of vaporized titanium monofluoride / *R. L. Diebner, J. G. Kay* // *J. Chem. Physics*. — 1969. — Vol. 51, № 8. — P. 3547–3554.

23. **MacFarlane, D. R.** Methods of purification of zirconium tetrafluoride for fluorozirconate glass / *D. R. MacFarlane, P. J. Newman, A. Voelkel* // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2002. — Vol. 85, № 6. — P. 1610–1612.

24. **Rogstrom, L.** Auto-organizing ZrAlN / ZrAlTiN / TiN multilayers / *L. Rogstrom, N. Ghafoor, M. Ahlgren* [et al.] // *Thin solid films*. — 2012. — № 520. — P. 6451–6454.

25. **Franz, R.** Oxidation behavior and tribological properties of arc-exaporated ZrAlN hard coatings / *R. Franz, M. Lechthaler, C. Polzer* [et al.] // *Surface & coating technology*. — 2012. — № 206. — P. 2337–2345.

26. **Setoyama, M.** Formation of cubic - AlN in TiN/AlN super lattice / *M. Setoyama, A. Nakayama, M. Tanaka* [et al.] // *Surface & coatings technology*. — 1996. — № 86. — P. 225–230. ■

Получено 02.12.14

© Р. А. Шишкин, А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



2nd Iranian Refractory Symposium

19-20 May 2015 - Esfahan - Iran

Organizer
Iran Refractory Society & Esfahan's Mobarakeh Steel Co
In Collaboration with
Iranian Ceramic Society



2-й Иранский симпозиум по огнеупорам

19–20 мая 2015 г. г. Исфахан, Иран

www.conf-refractory.org/en/

Д. Т. Н. В. Н. Макаров, д. т. н. С. Я. Давыдов (✉)

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

УДК 622.44:666

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВЕНТИЛЯЦИИ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ НА ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

По результатам проведенных проектно-конструкторских исследований предложены запатентованные технические решения, реализующие вихревое управление течением воздуха в межлопаточных каналах рабочих колес радиальных вентиляторов с адаптивными вихреисточниками для повышения эффективности вентиляции на промышленных предприятиях. На базе метода конформных преобразований с использованием теории присоединенных вихрей, аэродинамики тел со струями, теории функции комплексного переменного предложена методика расчета радиальных вентиляторов с адаптивными вихреисточниками.

Ключевые слова: вентилятор, функциональная и экономическая эффективность, адаптивный вихреисточник, круговая решетка профилей.

Обеспечение конкурентоспособности промышленных предприятий на глобальном экономическом пространстве невозможно без ускорения темпов реконструкции действующих и создания новых производств с учетом передовых достижений науки, внедрения современного высокотехнологичного оборудования.

Энергоемкость вентиляции в стройиндустрии составляет 10–25 % в зависимости от технологической и производственной структуры [1]. При этом ежегодно непроизводительные затраты электроэнергии вентиляторами на технологическую и вспомогательную вентиляцию соизмеримы с их стоимостью.

За последние годы в вентиляторостроении сформировались существенные проблемы, обусловленные недостаточной эффективностью обеспечения параметров технологических процессов производства цемента и огнеупорных материалов, определяемых режимами вентиляции.

Технические параметры вентиляторов не в полной мере соответствуют современным требованиям, предъявляемым к системам вентиляции в технологических процессах, а также в производственных помещениях. Увеличение нагрузки на технологическое оборудование, интенсификация технологических процессов требуют применения вентиляторов, обладающих

большей аэродинамической нагруженностью и адаптивностью.

Теоретической основой запатентованного способа повышения эффективности вентиляции является разработка радиально-вихревых аэродинамических схем на базе круговых решеток кусочно-гладких профилей с адаптивными вихреисточниками, целенаправленно воздействующими на их эффективные критические точки для создания высоконагруженных адаптивных вентиляторов [2].

По назначению промышленная вентиляция подразделяется на технологическую, предназначенную для перемещения воздуха и газов в технологическом оборудовании, в системах очистки воздуха, для отсоса дымовых газов, и санитарно-техническую для вентиляции и обогрева промышленных зданий [1].

Высокий уровень запыленности приводит к существенному колебанию во времени проходимости вентиляционных систем, изменяя их аэродинамические параметры и, как следствие, создавая несоответствие фактических полей вентиляционных режимов и полей, потребных для обеспечения санитарно-гигиенических условий в части санитарно-технической вентиляции.

Особенность технологической вентиляции обусловлена широким диапазоном потребных полей вентиляционных режимов, динамикой их изменения в технологическом процессе и определяется не только заданными параметрами технологического процесса, но и широким разбросом характеристик исходного сырья, существенно влияющих на параметры технологи-



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

ческого процесса, обеспечивающие требуемое качество выпускаемой продукции.

По принципу обеспечения адаптивности вентиляционной системы, т. е. изменения параметров в соответствии с внешними условиями, различают три способа получения необходимых полей вентиляционных режимов: 1 — формирование вентиляционных режимов в соответствии с аэродинамической характеристикой вентиляторов, т. е. применением вентиляторов без устройств регулирования; 2 — обеспечение вентиляционных параметров по заданной программе применением вентиляторов с устройствами регулирования расхода воздуха и депрессии; 3 — комбинированное применение вентиляторов с регулируемым приводом и устройств повышения адаптивности вентиляторов. Применение того или иного из вышеперечисленных способов обусловлено в первую очередь техническим уровнем производства, использованием современного высокотехнологичного вентиляционного оборудования.

Энергоемкость вентиляции при производстве строительных материалов зависит от коэффициента экономической эффективности $\mathcal{E}_\psi$. Степень соответствия вентиляционных параметров требованиям технологического процесса определяет функциональную эффективность вентиляционной системы $\mathcal{E}_\phi$ (рис. 1).

Эффективность устройств регулирования аэродинамических параметров вентилятора характеризуется глубиной экономичного регулирования давления и производительности вентилятора:

$$\Gamma_\psi = \frac{\psi_{\max} - \psi_{\min}}{\psi_{\max}}; \quad \Gamma_q = \frac{q_{\max} - q_{\min}}{q_{\max}}, \quad (1)$$

где ψ , q — коэффициенты полного давления и производительности вентилятора, зависящие от составляющих скорости воздуха в проточной части рабочего колеса.

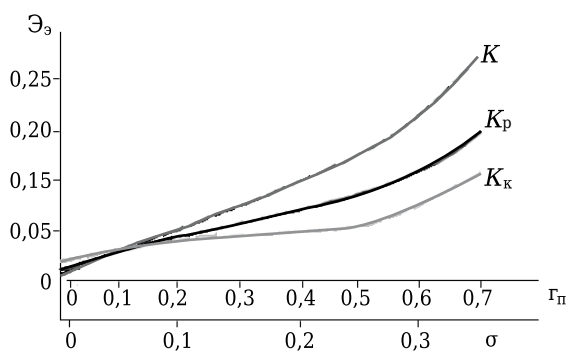


Рис. 1. Относительные удельные затраты электроэнергии $\mathcal{E}_\psi$ на вентиляцию в структуре себестоимости производства цемента: K — вентиляторы без регулирующих устройств; K_p — вентиляторы с регулируемыми устройствами; K_k — вентиляторы с повышенной адаптивностью; Γ_p — глубина изменения параметров; σ — дисперсия проходимости

Адаптивность вентилятора характеризует степень обратной связи ее аэродинамических параметров с параметрами проходимости вентиляционной системы и, следовательно, стабильность аэродинамической характеристики турбомашин в условиях колебания параметров вентиляционной системы. Коэффициент адаптивности A определяют по формуле

$$A = \Delta q / \Delta P, \quad (2)$$

где Δq — изменение производительности вентилятора, обусловленное изменением проходимости вентиляционной системы, т. е. ее аэродинамического сопротивления; ΔP — изменение проходимости вентиляционной системы.

Адаптивность вентилятора взаимосвязана с коэффициентом K_ψ его аэродинамической нагруженности:

$$K_\psi = \frac{\int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \frac{d\psi}{dq} dq}{\int_{q_{\min}}^{q_{\max}} dq}. \quad (3)$$

С увеличением K_ψ уменьшается диапазон колебания производительности вентилятора при заданном изменении проходимости вентиляционной системы, поскольку большие значения K_ψ соответствуют большему значению тангенса угла наклона кривой аэродинамической характеристики вентилятора [3].

Таким образом, функциональная эффективность вентиляционной системы будет определяться глубиной экономичного урегулирования (1) и аэродинамической нагруженностью (3), т. е. адаптивностью вентилятора (2). Наиболее перспективным путем повышения функциональной и экономической эффективности вентиляционных систем является комбинированное применение современных регулирующих устройств и повышение адаптивности вентиляторов.

На рис. 1 представлены результаты исследования зависимости коэффициента экономической эффективности $\mathcal{E}_\psi$ от диапазона изменения параметров вентиляционной системы и технологического процесса для различных способов достижения требуемых вентиляционных режимов.

Из анализа рис. 1 видно, что первый способ эффективен при потребной глубине изменения параметров вентиляционных полей $\Gamma \leq 0,1$ и дисперсии проходимости σ вентиляционной системы не более 0,05; второй способ эффективен при $0,1 \leq \Gamma \leq 0,2$ и σ не более 0,1.

Таким образом, при дисперсии проходимости вентиляционной системы более 0,1 и диапазоне изменения потребных параметров вентиляционных полей $\Gamma > 0,2$ наиболее эффективной является

ся система вентиляции с использованием турбомашин, обладающих повышенной адаптивностью.

Учитывая, что на предприятиях строительной индустрии применяют в основном радиальные вентиляторы, наиболее перспективным способом повышения аэродинамической нагруженности, адаптивности и, как результат, их эффективности является применение активного управления обтеканием лопаток рабочего колеса [2].

Конструктивные особенности радиальных вентиляторов позволяют реализовывать в них радиально-вихревую аэродинамическую схему с энергетическим управлением течением в межлопаточных каналах рабочих колес за счет адаптивных вихреисточников. Использование высокоэнергетического циркуляционного потока воздуха без дополнительных устройств подвода энергии существенно повышает эффективность их взаимодействия с основным потоком, обеспечивая простоту и надежность конструктивного исполнения вентиляторов.

Полости профильных радиальных лопаток, выполненных в форме вихревых камер, являющихся одновременно нервюрами жесткости, представляют собой интегрированный в рабочее колесо вихревой компрессор, геометрические параметры которого обеспечивают требуемые энергетические характеристики вихреисточников. При этом характер течения потока в вихревых камерах исключает их заштыбовку пылью вследствие значительного воздействия на взвешенные частицы центробежных сил.

В отечественной и зарубежной литературе отсутствуют данные об исследованиях метода вихревого управления обтеканием лопаток рабочих колес радиальных турбомашин, выборе оптимальных энергетических характеристик управляющего потока вихреисточников, геометрических параметров вихревых камер и конструктивной их реализации.

Анализ и обобщение известных активных методов управления обтеканием изолированных профилей подтвердил эффективность вихревого

управления течением в проточной части радиальных турбомашин с целью повышения их аэродинамической нагруженности и адаптивности [2].

По результатам проведенных проектно-конструкторских исследований предложены запатентованные технические решения, реализующие вихревое управление течением в межлопаточных каналах рабочих колес радиальных вентиляторов с использованием адаптивных вихреисточников для повышения аэродинамической нагруженности, адаптивности (рис. 2) [4, 5].

На рис. 2 представлен кусочно-гладкий профиль, составленный из k отрезков круговой решетки, снабженный встроенными в него $j = k$ цилиндрическими вихревыми камерами 1, тангенциальными входными каналами 2 со стороны его рабочей поверхности 3 и тангенциальными выходными каналами 4 с выходом на рабочую 3 и тыльную 8 поверхности.

При вращении рабочего колеса радиального вентилятора высокоэнергетический адаптивный вихреисточник формируется в вихревой камере 1 за счет тангенциального входа потока 2, а его взаимодействие с лопаткой, обеспечивающее рост циркуляции вокруг нее, осуществляется через тангенциальные выходы потока 4. При этом выходной канал 4 на рабочей поверхности 3 лопатки расположен вниз по потоку, т. е. ближе к ЗКГТ профиля лопатки по отношению к входу 2 в вихревую камеру 1. Это обеспечивает эффективное формирование замкнутого вихря вокруг рабочего колеса радиального вентилятора [2].

Характерная особенность адаптивного вихреисточника — наличие обратной аэрогазодинамической связи его энергетических характеристик с аэродинамическими параметрами вентиляционной сети, на которую работает вентилятор, что обеспечивает стабилизацию производительности вентилятора при значительных колебаниях проходимости вентиляционной системы.

Это наглядно демонстрирует рис. 3, на котором представлены диаграммы изменения относительной V_2 , V_2^a и абсолютной C_2 , C_2^a скоростей

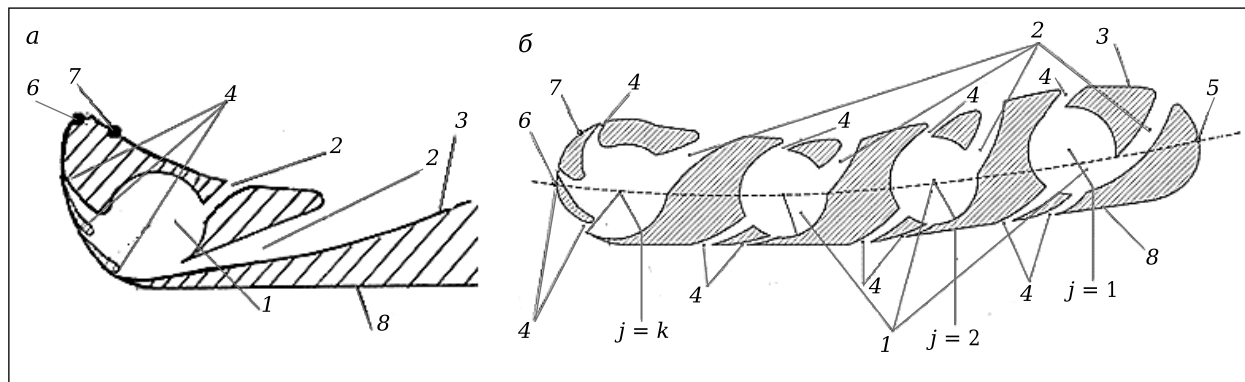


Рис. 2. Кусочно-гладкий профиль круговой решетки с адаптивными вихреисточниками: а — адаптивный вихреисточник с одной вихревой камерой ($k = 1$); б — адаптивные вихреисточники с k вихревыми камерами ($k > 1$); 5 — передняя критическая точка профиля (ПКТ); 6 — задняя критическая геометрическая точка (ЗКГТ); 7 — эффективная критическая точка (ЭКТ); остальные обозначения — в тексте

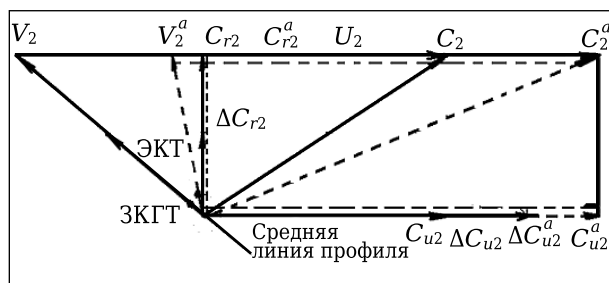


Рис. 3. Диаграмма скоростей воздуха на выходе из рабочего колеса вентилятора: — — диаграмма скоростей V_2 , C_2 , C_{r2} , C_{u2} для рабочего колеса классической схемы; --- — диаграмма скоростей V_2^a , C_2^a , C_{r2}^a , C_{u2}^a для рабочего колеса с адаптивными вихреисточниками

воздуха на выходе из рабочих колес, выполненных соответственно по классической аэродинамической схеме и с адаптивным вихреисточником.

При уменьшении проходимости вентиляционной сети, способствующей росту давления на рабочей поверхности лопатки, происходит увеличение циркуляции замкнутого вихря и, как результат, рост давления, развиваемого вентилятором за счет роста окружной составляющей абсолютной скорости C_{u2}^a на величину ΔC_{u2}^a , при сохранении радиальной составляющей абсолютной скорости C_{r2}^a и, следовательно, при сохранении производительности вентилятора.

Таким образом, адаптивные вихреисточники способствуют не только увеличению циркуляции, т. е. аэродинамической нагруженности круговой решетки кусочно-гладких профилей, но и адаптивности, т. е. изменению аэродинамических параметров создаваемых на их основе радиальных вентиляторов без отрывного вихреобразования в соответствии с изменениями характеристик внешней сети, в то время как для классической круговой решетки характерно увеличение давления, развиваемого турбомашинной в связи с падением проходимости вентиляционной сети из-за изменения параметров исходного сырья и запыленности трубопровода, за счет уменьшения расходной скорости C_{r2} , т. е. уменьшения производительности вентилятора, что приводит к снижению его адаптивности.

На базе метода конформных преобразований с использованием теории присоединенных вихрей, аэродинамики тел со струями, теории функции комплексного переменного построена математическая модель аэродинамики вращающейся круговой решетки кусочно-гладких профилей с адаптивными вихреисточниками [1, 2].

Каноническое представление круговой решетки профилей с адаптивными вихреисточниками в виде $4k$ -листного контура позволяет свести задачу аэродинамического расчета вращающейся круговой решетки кусочно-гладких профилей произвольной формы с вихревым управлением циркуляцией на базе использования теоремы Ри-

мана для односвязных многолистных областей к построению двух аналитических функций: функции $R(r)$ отображения nk -листной римановой области внешности окружностей радиусов $l_j \geq 1$ на область течения, ограниченную $4k$ -листным контуром римановой области круговой решетки кусочно-гладких профилей с адаптивными вихреисточниками, и комплексного потенциала $P[R(r)]$ в nk -листной римановой области кругов радиусами $l_j \geq 1$ [2].

Давление, развиваемое вентилятором, и, как результат, его производительность при заданной проходимости вентиляционной системы определяются циркуляцией потока воздуха в его рабочем колесе [3].

С учетом изложенного, а также результатов, приведенных в работе [2], коэффициент циркуляции ρ вокруг кусочно-гладкого профиля с адаптивными вихреисточниками в k угловых точках на $4k$ -листном контуре круговой решетки определяется по формуле

$$\rho = 2\pi \sum_{j=1}^k l_j^2 \sin \theta_{0m}^j \sum_{n=1}^3 \left(l_{0n}^j + \frac{1}{l_{0n}^j} \right) \sin \theta_{0n}^j + 2\pi \sum_{j=1}^k l_j^3 \sin(\theta_{0l}^{j+1} - \theta_{0k}^j), \quad (4)$$

где m, n — подвижные и фиксированные особые точки на $4k$ -листном контуре круговой решетки кусочно-гладких профилей с адаптивными вихреисточниками соответственно; $\theta_{0l}^{j+1} - \theta_{0k}^j = \Delta \theta_{0l}^j$ — угол между ЗКТ и ЭКТ j -го отрезка кусочно-гладкого профиля.

Наличие адаптивного вихреисточника в угловых точках кусочно-гладкого профиля позволяет обеспечить плавное их обтекание, устраняя тем самым отрывное вихреобразование, позволяя создавать аэродинамически устойчивые профили большой кривизны, отличающиеся высокой аэродинамической нагруженностью.

Используя уравнение (4), при заданных геометрических параметрах вихревых камер можно определять коэффициент циркуляции круговой решетки профилей с адаптивными вихреисточниками и осуществлять инженерные расчеты радиально-вихревых аэродинамических схем повышенной аэродинамической нагруженности и адаптивности с управляемой циркуляцией [2, 3, 6].

Результаты экспериментальных исследований с использованием радиально-вихревого вентилятора предложенной в данной статье конструкции подтвердили возможность увеличения глубины экономичного регулирования производительности вентилятора g_q до значения 0,75, его коэффициента аэродинамической нагруженности K_ψ до величины 1,45, что позволяет снизить энергоемкость вентиляции при обеспечении заданных функциональных параметров технологического процесса не менее чем на 22 %, снизив

при этом себестоимость производства цемента на 4–5 % [7].

Таким образом, применение на огнеупорных и цементных предприятиях вентиляторов повышенной адаптивности и аэродинамической нагружен-

ности, выполненных по аэродинамическим схемам с адаптивными вихреисточниками, позволяет повысить энергоэффективность вентиляции на 22 %, снизить себестоимость производства на 4–5 %, достигнув при этом конкурентного преимущества.

Библиографический список

1. **Давыдов, С. Я.** Вращающиеся печи предприятий строительных материалов : учебное пособие / С. Я. Давыдов, В. А. Пьячев, И. Д. Кащеев [и др.]. — Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. — 352 с.
2. **Косарев, Н. П.** Математические модели аэродинамики вращающихся круговых решеток аналитических профилей произвольной формы со струйным управлением циркуляцией : научное изд. / Н. П. Косарев, В. Н. Макаров. — Екатеринбург : УГГУ, 2005. — 93 с.
3. **Иванов, О. П.** Аэродинамика и вентиляторы : учебное изд. / О. П. Иванов, В. О. Мамченко. — Л. : Машиностроение, 1986. — 280 с.
4. **Пат. 2390658 РФ.** Рабочее колесо центробежного вентилятора / Макаров Н. В., Белов С. В., Фомин В. И. и др. ; заявл. 02.04.08 ; опубл. 27.05.10, Бюл. № 15.
5. Решение о выдаче патента от 13.05.2014 на изобретение по заявке № 2013122974/06 от 20.05.2013. Радиально-вихревая турбомашина / Макаров Н. В., Макаров В. Н., Абдулкаримов М. К. и др.
6. **Макаров, В. Н.** Расчет идеальной характеристики центробежного вентилятора с аэрогазодинамическими профилями / В. Н. Макаров, Н. П. Косарев // Горный вестник Узбекистана. — 2012. — № 4. — С. 101–104.
7. **Косарев, Н. П.** Генезис эффективности проветривания / Н. П. Косарев, В. Н. Макаров // Изв. вузов. Горный журнал. — 2012. — № 1. — С. 22–26. ■

Получено 19.08.14

© В. Н. Макаров, С. Я. Давыдов, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



11-я Международная Азиатско-Тихоокеанская конференция по керамике

30 августа – 4 сентября 2015 г.

о. Чеджу, Корея



Техническая программа:

1. Многомасштабное моделирование
2. Инновационные методы обработки и производства керамики
3. Нанотехнологии для получения конструкционной керамики
4. Многофункциональные материалы и системы
5. Керамика для энергетики и защиты окружающей среды
6. Керамика в биологии, медицине и охране здоровья человека
7. Специальные симпозиумы

www.pacrim11.org



Е. З. Коварская¹, д. т. н. И. Б. Московенко² (✉), д. т. н. А. И. Потапов²

¹ ООО «ЗВУК», Санкт-Петербург, Россия

² ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.76.017:620.179.1

РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ОСВОЕНИЮ НЕРАЗРУШАЮЩИХ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И КАЧЕСТВА ОГНЕУПОРОВ*

Предложен проект целевой научно-технической программы использования неразрушающих методов контроля качества и физико-механических характеристик огнеупорных изделий. Приведено обоснование возможности и целесообразности проведения таких работ на основании анализа известных методов контроля огнеупорных и аналогичных по технологии изготовления абразивных изделий.

Ключевые слова: огнеупоры, неразрушающий контроль, физико-механические свойства, мониторинг, акустические методы контроля, частоты собственных колебаний.

Современный уровень технологии изготовления огнеупорных изделий, используемых в металлургии, предусматривает необходимость контроля их физико-механических свойств, осуществляемого, как правило, разрушающими методами на образцах, которые вырезаются из изделий, отобранных случайным образом из технологических партий, подлежащих контролю. Выборка в таком случае должна проводиться в соответствии с современными требованиями, предъявляемыми к статистической обработке результатов измерений. В условиях действующего производства огнеупорных изделий осуществление подобной репрезентативной выборки практически не представляется возможным. Повышение надежности контроля в таких условиях производства может быть достигнуто при использовании методов неразрушающего контроля (НК), позволяющих, с одной стороны, существенно повысить производительность контроля и, с другой стороны, обеспечить возможность определения физико-механических свойств реальных изделий без их разрушения.

В свое время был накоплен достаточно большой опыт в области разработки НК огнеупорных изделий с использованием радиоволновых и акустических методов контроля [1], однако эти методы не нашли широкого применения в про-

мышленности по причинам в основном организационного характера.

В настоящее время для неразрушающего контроля огнеупорных изделий все большее распространение начинают получать акустические методы, основанные на определении скорости распространения акустических волн (СВ) по результатам измерения частот собственных колебаний (ЧСК) изделий. Эти методы уже нашли достаточно широкое применение при контроле абразивных изделий как в России и странах СНГ, так и в дальнем зарубежье. В нашей стране в течение более 20 лет эти методы использовали в соответствии со специально разработанным ГОСТ 25961–83 (СТ СЭВ 3313–81) «Инструмент абразивный. Акустический метод контроля физико-механических свойств», в настоящее время применение акустического метода регламентировано ГОСТ Р 52710–2007 «Инструмент абразивный. Акустический метод определения твердости и звуковых индексов по скорости распространения акустических волн», который разработан с учетом накопленного опыта эксплуатации и введен в действие взамен упомянутого стандарта с 01.01.2008. Во введенном стандарте рекомендованы к использованию сертифицированные измерители частот собственных колебаний типа «Звук» различных модификаций или приборы с аналогичными техническими характеристиками. В связи с тем что технологии производства абразивных и огнеупорных изделий аналогичны, акустический метод может быть рекомендован для НК огнеупорных изделий. Весьма информативным параметром при проведении такого акустического контроля является звуковой индекс (ЗИ) — градация скорости СВ с шагом 200 м/с, определяемый в соответствии с

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (3–4 апреля 2014 г., Москва).



И. Б. Московенко
E-mail: info@ndtest.ru

упомянутыми стандартами. Параметр ЗИ, по нашему мнению, может быть успешно использован для оценки физико-механических свойств огнеупорных изделий.

Возможность и целесообразность неразрушающего акустического контроля физико-механических свойств огнеупорных изделий наглядно подтверждается, например, десятилетней успешной эксплуатацией в ЗАО «НТЦ «Бакор» прибора типа «Звук-203М» для контроля

свойств высокоогнеупорных тиглей, предназначенных для плавки металлов и сплавов.

Результаты, накопленные в ходе испытаний и использования НК для контроля качества, в первую очередь огнеупорных и абразивных, а также других видов изделий в условиях их производства и эксплуатации [2–11], по нашему мнению, позволяют приступить к более широкому освоению НК огнеупорных изделий различных типоразмеров и назначения.

Паспорт целевой научно-технической программы

«Неразрушающий контроль качества и диагностика огнеупорных материалов и изделий»

Наименование Программы	Целевая научно-техническая программа «Неразрушающий контроль качества и диагностика огнеупорных материалов и изделий»
Дата принятия решения о разработке Программы, дата ее утверждения (наименование и номер соответствующего нормативного акта)	—
Заказчики Программы	Министерство промышленности и торговли Министерство образования и науки Предприятия металлургической отрасли
Основные разработчики Программы	Ассоциация финансово-промышленных Групп России Ассоциация производителей и потребителей огнеупоров «Санкт-Петербургский научно-технический центр» Национальный минерально-сырьевой университет «Горный» Закрытое акционерное общество «Константа» Общество с ограниченной ответственностью «ЗВУК» Научно-исследовательские, научно-производственные организации и высшие учебные заведения РФ
Цели и задачи Программы, важнейшие целевые показатели	Обеспечение металлургической отрасли современными научно-техническими разработками, выполненными в НИИ, КБ и вузах для реализации стратегии повышения качества и конкурентоспособности; привлечение инвестиций в научно-техническую сферу; создание научно-обоснованных систем, приборов и методов контроля качества и диагностики огнеупорных материалов и изделий; паспортизация эксплуатируемых огнеупорных объектов; снижение уровня аварий; обеспечение информацией о текущих и прогнозируемых изменениях технического состояния огнеупорных объектов; создание научно-технической и нормативно-правовой базы по эффективному использованию потенциала науки в интересах огнеупорной и металлургической промышленности
Сроки реализации Программы	2015–2017 гг.
Перечень подпрограмм и основных мероприятий	Создание методов и средств неразрушающего контроля качества и диагностики огнеупорных материалов; разработка методов и средств неразрушающего контроля сырья, полуфабрикатов и технологических процессов изготовления огнеупорных изделий; разработка методов и средств технического обследования и паспортизации огнеупорных объектов с применением неразрушающего контроля; организация подготовки, повышения квалификации и переподготовки специалистов в области неразрушающего контроля качества огнеупорных материалов и изделий
Объемы и источники финансирования	Для реализации Программы в 2015–2017 гг. потребуется 97 млн руб., в том числе из федерального бюджета — 70 млн руб., из внебюджетных источников 27 млн руб.
Ожидаемые конечные результаты реализации Программы	Научно обоснованные методики и сертифицированные приборы неразрушающего контроля физико-механических, структурных и геометрических параметров огнеупорных материалов и изделий Нормативные документы по неразрушающему контролю огнеупорных материалов и изделий Учебно-методические комплексы и пособия по неразрушающему контролю качества огнеупорных материалов и изделий для курсов повышения квалификации и переподготовки специалистов Увеличение срока эксплуатации огнеупорных объектов, сокращение затрат на обследование, ремонт, улучшение и совершенствование эксплуатации огнеупорных объектов; создание новых рабочих мест В результате реализации Программы должно быть обеспечено создание принципиально новых техники, технологий, материалов, решены крупные научно-технические проблемы, а также проведены исследования по новым перспективным направлениям развития науки и техники, что позволит создать научный и технический задел
Система контроля за исполнением Программы	Контроль за исполнением Программы осуществляет научный совет по подпрограммам. Промежуточные и окончательные итоги работ по Программе систематически рассматриваются на заседаниях научных советов по подпрограммам с привлечением научной общественности и экспертов

Выполнение работ по расширению областей применения НК огнеупоров целесообразно проводить в рамках целевой научно-технической программы, специально разработанной и согласованной с изготовителями и потребителями соответствующей огнеупорной продукции. Специалистами ООО «ЗВУК» и кафедры приборостроения Национального минерально-сырьевого университета «Горный» был разработан проект целевой научно-технической программы «Не разрушающий контроль качества и диагностика огнеупорных материалов и изделий», паспорт которой представлен в виде таблицы. Этот проект может быть использован при подготовке подобного рода программ.

Реализация подобной программы, которая может позволить решить проблему контроля качества огнеупорных материалов и изделий, весьма актуальна, так как техническое состояние огнеупорных объектов (тиглей, печей, конвертеров и др.) определяет их производительность, срок службы, качество выпускаемой продукции и т. д. Наиболее эффективны для решения этой проблемы неразрушающие физические методы контроля, которые получили широкое распространение для контроля качества изделий из металлов. Применение данных методов для огнеупорных материалов и изделий представляет определенные трудности, так как огнеупорные материалы имеют существенно отличные от металлов физические свойства, характеризуются большим разнообразием видов огнеупорных материалов (карбид кремния, нитриды кремния и алюминия, алюмосиликатные, керамические, углеродные, композиционные, металлы и др.), как правило, являются крупноструктурными и анизотропными, особенно армированные. Поэтому для реализации неразрушающих методов контроля качества огнеупорных материалов и изделий необходимо разработать комплекс методов, включающий акустические (метод собственных частот, акустико-эмиссионный, низкочастотный эхо-импульсный и др.), радиоволновые (резонаторный, фазовый, свободного пространства и др.), для электропроводящих огнеупорных материалов — электромагнитные (вихретоковый, магнитоиндукционный и др.), электрические (емкостной, кондуктометрический) и др.

Реализация программы «Не разрушающий контроль качества и диагностика огнеупорных материалов и изделий» позволит создать научно обоснованную систему неразрушающего контроля качества огнеупорных материалов, а также систему технической диагностики и паспортизации огнеупорных объектов металлургической и других отраслей промышленности, оценки, учета и наблюдения за состоянием и эксплуатацией огнеупорных объектов. Это позволит более объективно оценивать степень

их износа и более правильно назначать сроки ремонтно-восстановительных работ. Применяемые неразрушающие методы и средства контроля и диагностики являются уникальными, не имеющими аналогов в отечественной и мировой науке, поэтому все работы по обследованию огнеупорных объектов могут проводиться без прекращения их эксплуатации. Результаты реализации Программы могут служить моделью для других отраслей народного хозяйства.

Реализация предлагаемой программы осуществляется с целью продвижения инноваций, которые обеспечили бы достижение экономического прогресса металлургических предприятий. Проект Программы состоит из разделов, объединяющих подпрограммы по следующим направлениям развития науки и техники в интересах металлургических предприятий:

- создание методов и средств:

- неразрушающего контроля качества огнеупорных материалов; неразрушающего контроля и технической диагностики огнеупорных объектов; дефектоскопии огнеупорных изделий; неразрушающего контроля геометрических характеристик огнеупорных изделий; паспортизации огнеупорных объектов с использованием неразрушающего контроля; дистанционного неразрушающего контроля, мониторинга и диагностики огнеупорных объектов в процессе их эксплуатации;

- отработка методов и средств неразрушающего контроля и диагностики огнеупорных объектов на конкретных металлургических предприятиях;

- создание компьютерной сети для формирования базы данных и управления техническим состоянием огнеупорных объектов;

- организация подготовки, переподготовки и повышения квалификации специалистов металлургических предприятий по неразрушающему контролю, мониторингу технического состояния и паспортизации огнеупорных объектов металлургических предприятий.

В проект Программы вошли разработки, которые имеют высокую степень завершенности и финансирование которых в настоящее время продолжает осуществляться государственными или другими заинтересованными организациями. Из бюджета Программы предполагается лишь частичное дополнительное финансирование, необходимое для практической реализации или адаптации разработок в интересах металлургических предприятий.

Использование ожидаемых результатов исследований обеспечит решение задач: повышения качества и конкурентоспособности выпускаемой продукции; создания научно обоснованных принципов строительных, ремонтно-восстановительных работ на огнеупорных объектах; увеличения срока эксплуатации огнеупорных

объектов; сокращения затрат на обследование и ремонт огнеупорных объектов; улучшения и совершенствования эксплуатации огнеупорных объектов; создания новых рабочих мест.

Механизм реализации Программы, а также организация управления и контроль за ходом ее реализации представлены в отдельных разделах проекта. В результате реализации Программы

должно быть обеспечено создание принципиально новой техники, технологий, материалов, решены крупные научно-технические проблемы, а также проведены исследования по новым перспективным направлениям развития науки и техники, что позволит создать научный и технический задел для его реализации в других направлениях отраслей экономики.

Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Испытания и контроль огнеупоров : учеб. пособие / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов. — М. : Интермет Инжиниринг, 2003. — 286 с.
2. **Московенко, И. Б.** Неразрушающий контроль физико-механических свойств и мониторинг технологии производства огнеупорных изделий / И. Б. Московенко // Новые огнеупоры. — 2005. — № 11. — С. 38–40.
3. **Московенко, И. Б.** Nondestructive evaluation of physicomachanical properties and technology monitoring in the production of refractory components / I. B. Moskovenko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 6. — P. 409–411.
4. **Коварская, Е. З.** Использование частот собственных колебаний при неразрушающем контроле физико-механических свойств материалов и изделий / Е. З. Коварская, И. Б. Московенко // В мире неразрушающего контроля. — 2012. — № 4. — С. 5–8.
5. **Московенко, И. Б.** Возможности использования неразрушающих акустических методов контроля для оценки физико-механических свойств и качества огнеупоров / И. Б. Московенко, А. Д. Буравов, С. В. Вихман [и др.] // Новые огнеупоры. — 2011. — № 12. — С. 38–42.
6. **Московенко, И. Б.** Potential for the use of nondestructive acoustic methods of inspection for estimation of the physico-mechanical properties and quality of refractories / I. B. Moskovenko, A. D. Buravov, S. V. Vikhman [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 52, № 6. — P. 436–439.
7. **Московенко, И. Б.** Исследование возможности оценки физико-механических свойств изделий из огнеупорных бетонов акустическими методами / И. Б. Московенко, А. Д. Буравов, С. В. Вихман [и др.] // Новые огнеупоры. — 2012. — № 4. — С. 38, 39.
8. **Московенко, И. Б.** Акустический метод контроля углеродных изделий в процессе их производства и эксплуатации / И. Б. Московенко, Е. З. Коварская, А. Н. Чернявец // В мире неразрушающего контроля. — 2005. — № 2. — С. 12–14.
9. **Потапов, А. И.** Неразрушающие методы и средства контроля толщины покрытий и изделий : научное, методическое, справочное пособие / А. И. Потапов, В. А. Сясько. — СПб. : Гуманистика, 2009. — 904 с.
10. **Носов, В. В.** Оценка прочности и ресурса технических объектов с помощью метода акустической эмиссии / В. В. Носов, А. И. Потапов, И. Н. Бураков // Дефектоскопия. — 2009. — № 2. — С. 47–57.
11. **Потапов, А. И.** Выявление расслоений и глубины их залегания в углепластиковых конструкциях с использованием вихретокового вида НК / А. И. Потапов, В. А. Сясько, Д. Н. Чертов // Изв. вузов. Машиностроение. — 2012. — № 8. — С. 66–69.
12. **Потапов, А. И.** Измерение толщины изделий из углеродных композиционных материалов с использованием вихретокового двухчастотного амплитудно-фазового метода / А. И. Потапов, В. А. Сясько, Д. Н. Чертов // Контроль. Диагностика. — 2013. — № 4. — С. 12–18.
13. **Потапов, А. И.** К вопросу о калибровке вихретоковых фазовых преобразователей на примере толщинномеров цинковых покрытий / А. И. Потапов, В. А. Сясько, А. Е. Ивкин [и др.] // Дефектоскопия. — 2013. — № 9. — С. 17–22. ■

Получено 02.12.14

© Е. З. Коварская, И. Б. Московенко,
А. И. Потапов, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

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



14th Biennial Worldwide Congress

UNITECR
2015

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

www.unitecr2015.org/

Unified International Technical
Conference on Refractories

Partnership in Materials
and Technology

К 150-летию со дня рождения академика УССР Егора Ивановича Орлова

Д. х. н. **А. В. Беляков** (✉)

ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

УДК 93/94:54:666.3/.7

ПЕРВЫЙ ЗАВЕДУЮЩИЙ КАФЕДРОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ И ОГНЕУПОРОВ РХТУ ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Приведены основные события жизни и научные достижения академика УССР Е. И. Орлова. Его основные научные труды посвящены химической кинетике и катализу, производствам формальдегида, соды, серной кислоты, хлора, силикатов и др. После окончания Московского университета 17 лет Е. И. Орлов работал в Костромском химико-технологическом промышленном училище имени Ф. В. Чижова, затем 21 год — профессором в Харьковском технологическом институте, а переехав в Москву, стал первым заведующим кафедрой химической технологии керамики и огнеупоров в Московском химико-технологическом институте (сейчас Российский химико-технологический университет) имени Д. И. Менделеева.

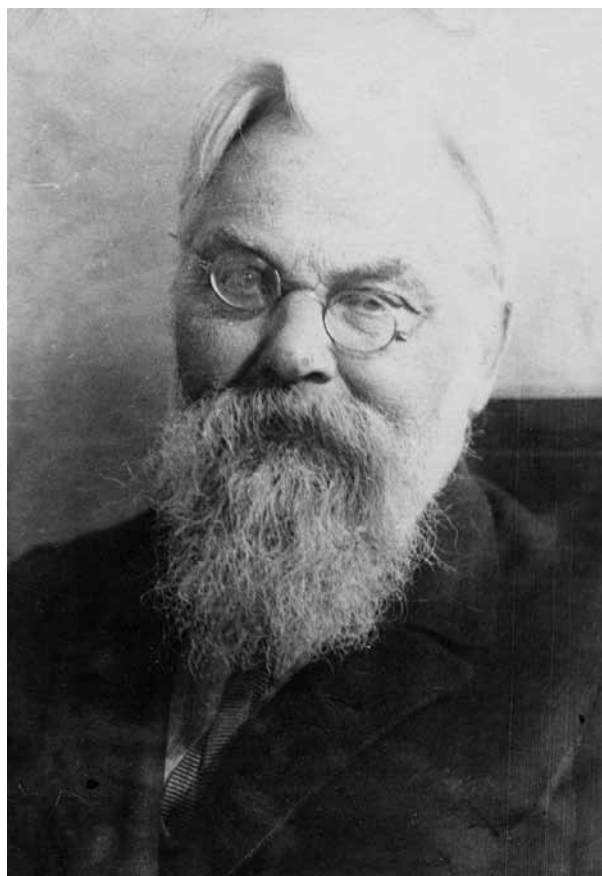
Ключевые слова: история науки, химия, керамика.

Егор Иванович Орлов родился 24 января (6 февраля) 1865 г. в с. Покров Нижегородской губернии. Его отец, Сергей Иванович Орлов, учился в кантонистской школе. После ее окончания был приписан к крестьянам, хотя крестьянским трудом не занимался, а всю жизнь проработал мелким чиновником. Его мать, Ольга Егоровна, была из крестьян. Хотя она была малограмотной, но смогла научить всех своих четырех сыновей еще до 5 лет читать и писать.

Учитывая ограниченность в средствах, все сыновья сначала поступили в духовное училище в с. Лысково, где в это время жила семья. С 1875 по 1880 г. Егор обучался в духовном училище. В 1877 г. заболел дифтеритом и умер любимец матери младший брат Дмитрий. В 3-м классе Егор был оставлен на второй год, но после помощи старшего брата стал учиться хорошо и перешел в следующий класс в числе первых учеников. Затем, успешно сдав вступительные экзамены, с 1880 по 1885 г. учился в Нижнем Новгороде в духовной семинарии. В 1883 г. умирает от туберкулеза его мать, а в 1884 г. — любимый старший брат Николай от той же болезни.

Благодаря высокой успеваемости Е. И. Орлов учился бесплатно (за счет Синода). В семинарии первые 4 класса были общеобразовательными, а 5-й и 6-й — богословскими. Перед экзаменами после 4-го класса его могли отчислить за чтение запрещенных книг. Но, учитывая, что он очень хорошо учился, а также то, что отец прислал те-

леграмму, в которой сообщил о решении забрать сына из семинарии, Егору разрешили сдать экзамены, которые он сдал с высокими оценками. Для поступления в университет необходимо было получить аттестат зрелости, который давали после окончания гимназии. Однако его можно было получить, сдав экстерном необходимые экземе-



А. В. Беляков
E-mail: av_bel@bk.ru

ны. С 1885 по 1889 г. Егор жил в Нижнем Новгороде за счет частных уроков и репетиторства. В это время он готовился к сдаче экзаменов на аттестат зрелости, которые в июне 1889 г. успешно сдал в нижегородской классической гимназии, а в августе того же года поступил в Московский университет на естественное отделение. Жил за счет уроков и репетиторства, обучая детей своего друга, фабриканта Алексея Кондратова.

Практически весь первый учебный год Егор пролежал в клинике у профессора Остроумова и чуть не умер. Сначала был плеврит, потом заразился в больнице брюшным тифом, но выздоровел, отдохнул и набрался сил на даче А. Кондратова, обучая его детей. Занятия в университете для него начались с 1890 г.

Учился он хорошо, хотя лекций не посещал, а изучал все предметы самостоятельно по учебникам. Зато на все практические и лабораторные занятия он тратил времени значительно больше, чем положено по учебному плану. Больше всего времени он проводил в лаборатории В. В. Марковникова, где занимался органической химией. В это время в университете преподавали великие ученые: физику — А. Н. Столетов, ботанику — К. А. Тимирязев, сравнительную анатомию — М. А. Мензбир, физиологию человека — И. М. Сеченов, геологию — И. П. Павлов, минералогию — В. И. Вернадский и др.

В ноябре 1890 г. Егор Иванович женился на Вере Алексеевне Рукавишниковой, учительнице женской приютской школы (из обнищавших потомственных дворян). Она взяла на себя все заботы по домашнему хозяйству и воспитанию детей, а также всегда старалась создать комфортные условия для того, чтобы муж занимался преподаванием и наукой. В 1933 г. у них родилась дочь Ольга, а в 1994 г. — Вера.

В 1894 г. Е. И. Орлов на отлично защитил дипломную работу «Жирные нитросоединения 8-го ряда» под руководством В. В. Марковникова и М. И. Коновалова и получил диплом первой степени по естественному отделению физико-математического факультета.

В августе 1894 г. Егор Иванович поступил на работу в только что открывшееся Химико-технологическое промышленное училище имени Ф. В. Чиждова в г. Костроме, которое готовило техников низшего персонала, мастеров и лаборантов для предприятий, имеющих дело с химией. Он ведет занятия в классах и руководит технологической лабораторией и мастерскими с полупромышленными установками по производствам, изучаемым в училище: технологии силикатных материалов, технологии пивоварения и винокурения, мыловарению, производству стеариновой и олеиновой кислот, сахароварению и крахмально-паточному производству и др.

Работая в Химико-технологическом училище, он посещает много заводов, фабрик и ману-

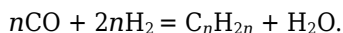
фактур, знакомясь с их производством и помогая решать возникающие технологические задачи. В училище Е. И. Орлов начал заниматься наукой и печатать статьи в научных журналах, а также издавать книги по преподаваемым технологиям.

С сентября 1903 г. по июнь 1904 г. Егор Иванович готовился к сдаче и сдавал магистерские экзамены на физико-химическом факультете Московского университета по следующим предметам: химия (органическая, неорганическая, физическая), химическая технология, механическая технология, прикладная механика. Из-за революции 1905 г. необходимые для получения звания приват-доцента две лекции он смог прочитать только в феврале 1907 г. По заданию факультета это была лекция «Технология крашения тканей», по желанию соискателя — «Каталитические реакции в химической технологии».

В 1908 г. Е. И. Орлов издает в количестве 500 экземпляров одну из первых в мире монографию «Формальдегид, его добыча, свойства и применение» (более 400 с.), куда включает свои и зарубежные работы на эту тему (последнее прижизненное издание в 1935 г. [1]). Книга была столь актуальной, что через полгода ее издали на немецком языке [2]. Эту книгу он представил на физико-математическое отделение Московского университета в качестве магистерской диссертации. На ее защите в апреле 1909 г. председателем заседания был профессор Н. Е. Жуковский, оппонентами выступали профессора А. М. Настюков и И. А. Каблуков. Защита была успешной, и Е. И. Орлову присвоили степень магистра.

В 1909–1910 гг. на основании работ Е. И. Орлова был спроектирован и построен первый в России завод по производству формалина на ст. Жилево (сегодня Павелецкой железной дороги). Причем выпускаемый формалин стоил 8 руб. за пуд, а граничный фирмы «Шеринг» — 14 руб. за пуд.

В 1908 г. Е. И. Орлов опубликовал в «Журнале Русского физико-химического общества», который издавался в Петербурге, статью [3], посвященную превращению угля или кокса в смесь СО и Н₂ в соотношении 1:2 и каталитическому синтезу из нее углеводородов по реакции



В 1902 г. П. Сабатье из смеси Н₂ и СО получил метан [4]. Е. И. Орлов показал, что при пропускании смеси СО и Н₂ в соотношении 1 : 2 над катализатором, состоящим из осажденных на коксе никеля и палладия, можно получать этилен и жидкие олефины. Получение этилена и вообще олефинов было доказано Е. И. Орловым по образованию двойных соединений с йодистой ртутью в растворе йодистого калия.

В 1922 г. Фёрстер (Германия) повторил опыты Е. И. Орлова. В 1926 г. Фишер и Тропш начали публикацию результатов своих исследований, при проведении которых они усовершенствовали

способ Е. И. Орлова, сохранив основные условия синтеза (атмосферное давление и температуру), указанные в работах Е. И. Орлова. Полученные в опытах Фишера и Тропша углеводороды более чем наполовину состояли из олефинов, которые являлись главным продуктом в опытах Е. И. Орлова. При этом Фишер и Тропш, именем которых названа эта реакция, не ссылались на работы Е. И. Орлова. Это непонятно, поскольку способ Е. И. Орлова был опубликован и в немецком журнале [5].

Степень магистра позволяла Е. И. Орлову участвовать в конкурсах на получение должности профессора. В 1910 г. он проходит по конкурсу на должность профессора Харьковского технологического института, 9 апреля 1911 г. Е. И. Орлов был утвержден в звании адъюнкт-профессора по кафедре минеральных веществ. В неделю он читал 4 лекции по технологии минеральных веществ и 2 лекции — по черной металлургии. Егор Иванович заведовал лабораторией минеральных веществ и дооснастил ее приборами и оборудованием для технологии силикатов.

Е. И. Орлов продолжил работы по кинетике химических реакций. В 1911–1914 гг. он опубликовал 14 статей на эту тему в «Журнале Русского химического общества». Он развил представления о механизме сложных реакций, которые не описывались уравнениями первого, второго и третьего порядка. На основе своих и зарубежных публикаций по этой теме он подготовил и опубликовал монографию «Исследования в области кинетики химических реакций» (более 300 с.). Последнее прижизненное издание вышло в 1936 г. [6]. В мае 1914 г. Е. И. Орлов успешно защитил по этой монографии докторскую диссертацию в Харьковском технологическом институте. Оппонентами были доктор химии, профессор И. П. Осипов и доктор физики, профессор А. Г. Грузинцев.

В годы Первой мировой войны Е. И. Орлов выполнял ответственные задания по постройке оборонных заводов, производящих жидкий хлор по поручению химического комитета главного артиллерийского управления. Хлор в качестве отравляющего вещества первыми применили немцы.

В послевоенные годы Е. И. Орлов заинтересовался проблемами технологии силикатов, заниматься которыми он начал еще в Химико-технологическом промышленном училище имени Ф. В. Чижова и продолжил в Харьковском технологическом институте. Так, в двадцатые годы прошлого века он разработал составы зубных цементов, которые до этого закупали за рубежом. Он принял активное участие в создании «Украинского химического журнала» (1920 г.), печатал в нем свои статьи. Е. И. Орлов провел большую работу по организации Украинского научно-исследовательского института силикатов (стройматериалов), директором которого его назначили в 1927 г. Вместе с инженером М. А. Ураловым он

руководил строительством и оснащением института, набором персонала. Строительство началось в 1929 г. и было закончено в 1930 г.

В 1927 г. было опубликовано 1-е издание книги Е. И. Орлова «Глазури, эмали и керамические краски», переизданной в 1931 и 1937–38 гг. [7, 8]. Книга и сейчас используется специалистами, работающими в области фаянса и фарфора.

В 1927 г. химико-математическая секция избрала его действительным членом Академии наук УССР, но утверждение избрания из-за реорганизации Президиума АН произошло только в 1929 г.

В 1932 г. Егор Иванович переезжает в Москву на должность заведующего кафедрой керамики и декана технологического факультета в Московском институте силикатов и строительных материалов. В 1933 г. институт реорганизуют. Технологический факультет переходит в Московский химико-технологический институт имени Д. И. Менделеева. Е. И. Орлов становится первым деканом силикатного факультета (до 01.01.1934 г.) и заведующим кафедрой технологии керамики и огнеупоров МХТИ имени Д. И. Менделеева, где он проработал почти до конца своей жизни (до октября 1941 г.). Одновременно он руководит группой стекла и керамики в Московской академии коммунального хозяйства, с 1935 г. работает заведующим кафедрой строительных материалов в Московском институте инженеров коммунального строительства (МИИКС). В этот период в вузах лекций он читает мало, а занимается научно-исследовательской работой, работой с предприятиями и руководит аспирантами.

Тогда ученых было недостаточно, и им приходилось работать одновременно во многих организациях. С 1932 г. Е. И. Орлов был заместителем председателя Научно-технического общества силикатной промышленности, с 10.05.1932 по 01.06.1934 г. — председателем Техничко-экономического совета (ТЭС) огнеупорной промышленности при Главном управлении металлургической промышленности, был консультантом в Научно-исследовательском институте огнеупоров (до перевода его в Ленинград), консультантом Оргхима по научно-исследовательской секции до 1935 г. (до закрытия Оргхима). На общественных началах Егор Иванович активно сотрудничал с Научно-техническим обществом силикатной промышленности, преимущественно работал в секции фарфора и фаянса, был избран ее председателем. Его многочисленные ученики заняли руководящее положение в химической, в том числе силикатной, промышленности.

Е. И. Орлов активно участвовал в общественной жизни страны. Его избирали депутатом Харьковского городского Совета, районного Совета депутатов трудящихся в Москве, он был членом Комитета химизации УССР и СССР и многих других общественных организаций.

Егор Иванович Орлов был ученым-энциклопедистом, занимающимся многими областями химии и различными производствами, связанными с химией: белинием и крашением тканей, технологией силикатов, производством зубных цементов, производством суперфосфата, использованием металлургических шлаков и другими, он пропагандировал применение кислорода в выплавке стали. Им было опубликовано в различных областях химии около 125 работ [7], в том числе по органической химии, химии неорганических веществ, силикатов и другим вопросам.

Он всегда поддерживал тесные связи с промышленностью, откликался на ее запросы, стремился внедрять в производство свои научные и технологические разработки. Поэтому ему были

очень близки аналогичные взгляды на роль науки Д. И. Менделеева, которого Е. И. Орлов глубоко уважал, о чем писал в своем дневнике [8].

За выдающуюся педагогическую, научную и организаторскую работу Е. И. Орлов был в 1940 г. награжден орденом Трудового Красного Знамени и удостоен звания «Заслуженный деятель науки и техники РСФСР». Его имя вошло в справочник «Выдающиеся химики мира» (1991 г.) [11] и в сборник «5000 выдающихся личностей мира», изданный в США в 1990 г.

Во время Великой Отечественной войны Егор Иванович в своих дневниках сурово осуждал преступления немцев, верил в победу и радовался успехам наших войск. Умер Е. И. Орлов 14 октября 1944 г.

Библиографический список

1. **Орлов, Е. И.** Формальдегид, его добывание, свойства и применение / Е. И. Орлов ; 2-е изд., перераб. и доп. — Л. : ОНТИ-ХИМТЕОРЕТ, 1935. — 448 с.
2. **Orlov, J. E.** Formaldehyd / J. E. Orlov ; Übersetzung aus dem Russ. C. KietabI. — Leipzig : Verlag von Johann Ambrosius Barth, 1909. — 327 S.
3. **Орлов, Е. И.** Синтез этилена из окиси углерода и водорода при посредстве смешанного никелевого и палладиевого контакта / Е. И. Орлов // Ж. Рус. физ.-хим. общества. Часть хим. — 1908. — Т. 40. — С. 1588–1590.
4. **Sabatier, P.** New synthesis of methane / P. Sabatier, J. B. Senderens // Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences. — 1902. — Vol. 134. — P. 514–516.
5. **Orlow, G.** Die Darstellung des Äthylens aus Kohlenoxyd und Wasserstoff / G. Orlow // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. — 1909. — Bd 42, Iss. 1. — S. 893–895.
6. **Орлов, Е. И.** Исследования в области кинетики химических реакций и катализа ; 2-е изд., испр. и доп. / Е. И. Орлов. — Харьков – Киев : Гос. науч.-техн. изд-во Украины, 1936. — 298 с.

7. **Орлов, Е. И.** Глазури, эмали, керамические краски и массы. Ч. 1 / Е. И. Орлов ; 3-е изд., испр. и доп. — М. – Л. : Изд-во Народного комиссариата местной промышленности РСФСР, 1937. — 167 с.

8. **Орлов, Е. И.** Глазури, эмали, керамические краски и массы. Ч. 2 / Е. И. Орлов ; 3-е изд., испр. и доп. — М., Л. : Изд-во Народного комиссариата местной промышленности РСФСР, 1938. — 107 с.

9. **Певзнер, Р. Л.** Академик Е. И. Орлов и его роль в отечественной науке / Р. Л. Певзнер // Природа. — 1951. — № 1. — С. 86–89.

10. **Орлов, Е. И.** Моя жизнь / Е. И. Орлов ; составление, предисловие и послесловие А. В. Бялко. — М. : Книгари, 2011. — 208 с.

11. **Волков, В. А.** Выдающиеся химики мира : биографический справочник / В. А. Волков, Е. В. Вонский, Г. И. Кузнецова ; под ред. В. И. Кузнецова. — М. : Высшая школа, 1991. — 656 с. ■

Получено 01.01.2015
© А. В. Беяков, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Национальная академия наук Беларуси
Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии
Институт порошковой металлургии
Государственный комитет по науке и технологиям Республики Беларусь
European Powder Metallurgy Association

9-й международный симпозиум

«ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка»

8–10 апреля 2015 г.,

г. Минск, Беларусь

Контакты:



220005, Беларусь, г. Минск, ул. Платонова, 41, Институт порошковой металлургии



(017) 290-99-93 Комякова Ольга Витальевна

(017) 290-95-64 Макарская Кристина Анатольевна

Факс: (017) 292-82-42, e-mail: info50@mail.ru

ABSTRACTS

UDC 666.762.32+666.762.8]:669.243+669.63

Highly-resistant linings for discharge chute blocks for ore-smelting furnaces

Slovikovskii V. V., Gulyaeva A. V. // *New Refractories*. — 2015. — No 2. — P. 3–5.

The reasons of the lining's low resistivity for ore-smelting furnaces discharge chute blocks at nickel and tin production jobs are analyzed in the article. It was established that the reasons of discharge chute blocks low resistivity at ore-smelting furnaces were the large amount of joints and slight slag- and abrasion-resistance of sintered chrome-periclase refractories. The investigation were carried on to arrange the seamless discharge chute blocks structure out of slam-resistant refractory material. The design of the discharge chute blocks lining, the spinel-periclase shaped bricks, the composition for both high-temperature glue and fused chrome-periclase refractories were developed. The implementation of seamless structure of discharge chute blocks allowed increasing their resistivity by 2,0–2,5 times. Ill. 3. Ref. 4. Tab. 1.

Key words: chrome-periclase refractories, spinel-periclase brick, corundum-graphite brick, refractory glue, discharge chute block.

UDC 621.928.6

Cascade hydro separator for the slag washing off

Ponomarev V. B. // *New Refractories*. — 2015. — No 2. — P. 6–7.

The design of cascade hydro separator was developed in the article. The laboratory studies were carried out to wash off the metallurgical slug of 1–10 fraction. the best possible technological parameters of washing off process were defined and the installation technological diagram was draw out. Ill. 3.

Key words: hydraulic classification, slag, washing off, cascade process.

UDC 666.762.1.043:666.1.031

Characteristics of glass-melting furnaces initial heating

Dzyuzer V. Ya. // *New Refractories*. — 2015. — No 2. — P. 8–10.

The requirements to the glass-melting furnaces initial heating management are summarized in the article. The thermal expansion features for periclase, dinas and baddeleyite-corundum refractories which are used in the fire-proof lining of both glass-melting furnaces and heat exchangers are regarded. The energy-efficient temperature-time curves are given for the initial glass-melting furnaces heating. The temperatures are defined when to set the furnaces heating to the main burners and to start the hard surfacing of the melting tank. Ill. 2. Ref. 3.

Key words: glass-melting furnace, refractory, thermal expansion, heating curve.

UDC 666.762.32+666.762.81]:669.243.32

Comparative research of the chrome-periclase and periclase-carbonaceous refractories resistance against the nickel industry melts (experimental data). 2. The periclase-carbonaceous refractories behavior with metal-slag and slag molten masses presence

Shchekina T. I., Batanova A. M., Kurbyko T. N., Pyrikov A. N., Grigoriev B. N. // *New Refractories*. — 2015. — No 2. — P. 11–22.

The results of the mineral and petrography studies for the phase formation and structure changing taking place in periclase-carbonaceous refractories after their experimental interaction with the slag's and slag-nickel molten masses are given in

the article. For comparison the chemical corrosion rate and mechanism were regarded for the chrome-periclase refractory when it is subjected to metal-slag and slag molten masses. It was shown that periclase-carbonaceous refractory interacts with both kinds of molten masses much weaker than the chrome-periclase does. The carbon presence prevents both the components reciprocal diffusion and periclase-carbonaceous refractory's chemical corrosion, thus elevating essentially their stability compared to this of chrome-periclase refractory. Ill. 6. Ref. 6. Tab. 4.

Key words: chemical and phase compositions, slag and metal-slag molten masses, refractories corrosion and fracture, slag resistance, slag and metal resistance, chrome-periclase and periclase-carbonaceous refractories, molten mass-refractory interaction.

UDC 666.762.852

The study of the polycrystalline and composite silicon carbide-based materials sintering in the high-pressure vessels

Bogdanov S. P., Garshin A. P., Korableva N. Yu., Ponomarenko V. A. // *New Refractories*. — 2015. — No 2. — P. 23–28.

The resulting investigations of the sintering procedure and certain properties of new brand SiC-based sintered polycrystalline and composite materials are given in the article. The materials were obtained by sintering of silicon carbide nano- and micro-powders in the high-pressure vessels. Both pure SiC powders and SiC powders nano-coated with titanium compounds were used in the investigation. Ill. 8. Ref. 13. Tab. 1.

Key words: silicon carbide, nano-powders, micro-powders, coated powders, sintering, high-pressure vessel.

UDC 666.762.14+666.762.52]:666.3.04

The properties of mullite-zirconium ceramics sintered conventionally out of the powders obtained by combustion process

Hmelov A. V. // *New Refractories*. — 2015. — No 2. — P. 29–38.

The investigating results are given in the article for the powders crystal phases development, pore and particle size distributions. The powders have been obtained in course of combustion process on the water base with the using of metals nitrate solution mixtures, SiO₂ (aerosil), oxidize and various fuels. The results are presented for the crystal phase forming, pore size distribution, apparent density, caking index, and physical and mechanical properties of the samples sintered conventionally at 1300–1500 °C out of obtained powders without clay additions and with clay additions. The powders formed in course of the carbamide and citric acid combustion can be characterized by both the developed mullitization and tetragonal phase ZrO₂ crystallization, as well as by both the relatively large and large-sized pores formation, and by the finely- and medium-divided particles. The samples sintered at 1300–1500 °C, out of these powders with the clay additons have developed phase crystallization, the largest both aparent density, coke index, physical and mechanical properties comparing to the samples sintered out of similar powders without clay additions, as well as comparing to the samples sintered with the clay addition out of powders obtained in course of glucose and sucrose combustion. Ill. 6. Ref. 12. Tab. 6.

Key words: combustion process, mullite-zirconium powders, clay addition, conventional sintering, ceramics, properties.

UDC 666.974.2:666.762.11].017:620.179.132

The heat-resistant corundum concrete reinforced by aluminum oxide fibers synthesized in the matrix while

burning. Part 6. The reinforced corundum concrete thermal and mechanical properties investigation

Sokov V. N., Sokova S. D., Sokov V. V. // *New Refractories*. — 2015. — No 2. — P. 39–40.

The special fiber additions into the concrete, the fiber being transformed into corundum when firing and being sintered with the matrix, allowed to redistribute the stress between the matrix and fiber, thus made it possible to decrease considerably the concrete shrinkage, to increase the heat resistance and the load-bearing capacity of the products. Ill. 2. Ref. 2.

Key words: temperature cycling, stress relaxation, shrinkage occurrences, heat resistance, cracks propagation.

UDC 666.266.6

Technological characteristics of β -spodumene glass-ceramics synthesis. Part 2. Study into the feasibility of the process waste using at the slurry preparation and billets molding

Suzdal'tsev E. I. // *New Refractories*. — 2015. — No 2. — P. 41–46.

The investigating results are given in the article for the technology characteristics of billets slurry casting out of lithium-aluminum glass water slurries. The technological methods were developed which allowed to cut to the bone the row stock losses when the slurry preparation and billets molding. Ill. 6. Ref. 6. Tab. 6.

Key words: slurry, amorphous and crystallized glass, density, grain composition, billets molding.

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 4. The heat flow is acting

Volosova M. A., Grigoriev S. N., Kuzin V. V. // *New Refractories*. — 2015. — No 2. — P. 47–52.

The titanium nitride coating influence on the structural stress inhomogeneity inside the oxide-carbide ceramics under the heat flow action is investigated in the article. It was cleared up that the coating influences significantly on the characteristics defining the structural stress inhomogeneity inside the oxide-carbide ceramics. It was noticed that the structural stress inhomogeneity should be taken into account when designing the products out of coated oxide-carbide ceramics. Ill. 7. Ref. 11. Tab. 1.

Keywords: ceramics, coating, structural stress inhomogeneity, heat flow, heat state, structural element.

UDC 661.55.002.2:544.3

Thermodynamic analysis of the pioneer gas-phase method for high-purity aluminum nitride production

Shishkin R. A., Elagin A. A., Beketov A. R., Baranov M. V. // *New Refractories*. — 2015. — No 2. — P. 53–59.

The high-purity ultra dispersed aluminum nitride powder was obtained at the Institute of Physics and Technology at unique experimental industrial plant by means of gas-phase method through the aluminum mono-fluoride forming. However the question about the thermodynamic analysis of the material interaction in the reaction zone and just in the loaded batch remains unanswered. In the article the special attention was given to sintering additional selection and their influence on the unwanted oxygen impurity removing in course of the aluminum nitride synthesis. The sintering mixture obtained can be used for the single-stage power efficient production

of final items with high thermal conductivity out of aluminum nitride. Ill. 2. Ref. 26. Tab. 6.

Key words: synthesis, aluminum nitride, thermodynamic analysis.

UDC 622.44:666

Theoretical basis for the in-process ventilation systems efficiency increasing at industrial enterprises

Makarov V. N., Davydov S. Ya. // *New Refractories*. — 2015. — No 2. — P. 59–63.

According to the results of design and engineering works the patented technical solutions are proposed which implement the airflow swirling control in the working fan's wheels blade channels of radial flow ventilators with adaptive swirl sources thus increasing the efficiency of ventilation systems at industrial enterprises. The calculation methodology is suggested for radial flow ventilators with adaptive swirl sources on base of conformed transformations with bound vortices theory, aerodynamics of bodies with jets, complex variable theory. Ill. 3. Ref. 7.

Key words: ventilator, functional and economic efficiency, adaptive swirl source, contour circular grating.

UDC 666.76.017:620.179.1

The recommendations development for the non-destructive control methods application to refractories quality and physical and mechanical properties

Kovarskaya E. Z., Moskovenko I. B., Potapov A. I. // *New Refractories*. — 2015. — No 2. — P. 64–67.

The scientific and technical program draft for the non-destructive control methods application to the refractory products quality and physical and mechanical characteristic is proposed in the article. The technical justification for the possibility and viability of the technical program draft application is given on base of the analysis of known methods for control of refractory and similar abrasive products quality. Ref. 11. Tab. 1.

Key words: refractories, non-destructive control, physical and mechanical properties, monitoring, acoustic control methods, natural oscillation frequencies.

UDC 93/94:54:666.3/7

The first head of Ceramics and Refractory chemical technology department of D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

Belyakov A. V. // *New Refractories*. — 2015. — No 2. — P. 68–71.

The basic life events and the scientific achievements of USSR Academician E. I. Orlov are outlined in the article. His main scientific works are dedicated to the chemical kinetics and catalysis, as well as to the formaldehyde, sodium carbonate, sulfuric acid, chlorine, silicate and others production. After graduating from Moscow University 17 years E. I. Orlov was working in Kostroma at F. V. Chizhov's Chemical and Technology industrial college, then 21 years he was professor at Kharkov Technology Institute, and then after he relocated to Moscow he became the first head of Ceramics and Refractory chemical technology department at Moscow D. Mendeleev Chemical and Technology Institute (now it is D. Mendeleev University of Chemical and Technology of Russia). Ref. 11.

Key words: the history of science, chemistry, ceramics.

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 авторское 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.

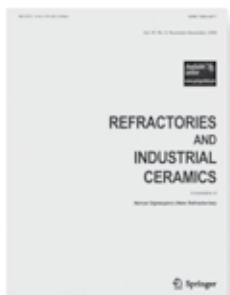
Технические требования к рекламе внутри журнала «Новые огнеупоры» (для каждой страницы)

- 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



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



Международная выставка
производителей
труб и трубопроводов



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

При содействии
ЦВК «Экспоцентр»



О Р Г А Н И З А Т О Р Ы :



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
RyfishD@messe-duesseldorf.de



бакор

**ЗАО «НТЦ «Бакор» предлагает
новые эффективные огнеупорные материалы
циркониевого и корундового составов**

горелочные блоки



**подпятники и пяты
влетов горелок**



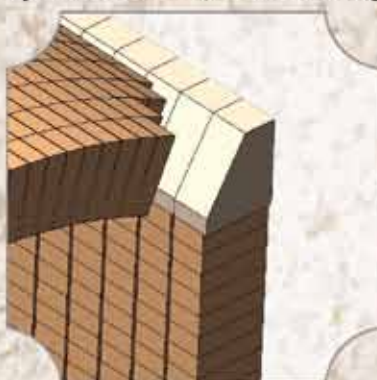
шиберы и экраны



**арки загрузочных
корманов**



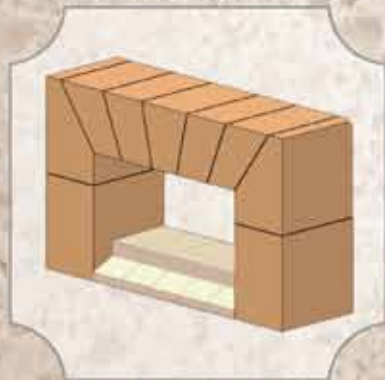
**верхние ряды
футеровки стен печи,
примыкающие к своду**



свод печи



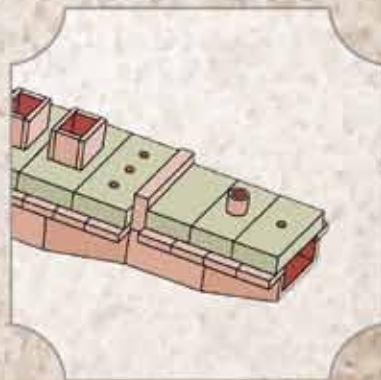
**выстилка влетов
горелок**



кольцо рекуператора



плиты перекрытия



ЗАО «НТЦ «Бакор»
142172, г. Москва, г. Щербинка, ул. Южная, д.17
Тел.: +7 (495) 580-56-56
E-mail: do@ntcbakor.ru. Сайт: www.ntcbakor.ru