

Новые огнеупоры. 2016. № 6



**Н О В Ы Е**

ISSN 1683-4518

# **О Г Н Е У П О Р Ы**

Е Ж Е М Е С Я Ч Н Ы Й   Н А У Ч Н О - Т Е Х Н И Ч Е С К И Й   И   П Р О И З В О Д С Т В Е Н Н Ы Й   Ж У Р Н А Л

- ▲ **Огнеупоры в тепловых агрегатах**
- ▲ **Сырьевые материалы**
- ▲ **Производство и оборудование**
- ▲ **Теплотехника**
- ▲ **Научные исследования и разработки**
- ▲ **Экология**
- ▲ **Изобретения**

**6**

**ИЮНЬ 2016**



## МЫ ГОВОРИМ ВАМ СПАСИБО!

Кофермин Групп признана абсолютным победителем и в апреле 2016 г. удостоена первой премии, учрежденной Федеральным Министерством экономики и энергетики ФРГ, ТПП ФРГ, торговой ассоциацией г. Бремен за выдающиеся успехи в области внешней торговли.

От имени Совета Директоров сердечно благодарим наших деловых партнеров за поддержку и многолетнее сотрудничество.

[www.cofermin.de](http://www.cofermin.de)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

БЕЛЕНЬКИЙ А. М.	ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.	ФИЛОНОВ М. Р.
БЕЛЯКОВ А. В.	ЛУКИН Е. С.	ФОМИЧЕВ М. С.
ВЕРЕЩАГИН В. И.	МОЖЖЕРИН В. А.	ШЕВЧИК А. П.
ВИСЛОГУЗОВА Э. А.	ОДЕГОВ С. Ю.	ШЕШУКОВ О. Ю.
ВОРОНИНА О. Б.	ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.	ШУБИН В. И.
ГОРБАНЕНКО В. М.	ПИВИНСКИЙ Ю. Е.	ЮРКОВ А. В.
ГОРОХОВСКИЙ А. В.	ПЫРИКОВ А. Н.	ANEZIRIS CHRISTOS G. (ГЕРМАНИЯ)
ГОРОХОВСКИЙ А. М.	СМИРНОВ Л. А.	GARTEN VICTORIA (ГЕРМАНИЯ)
ГРИШПУН Е. М.	СОКОВ В. Н.	MARTYNENKO VALERY (УКРАИНА)
ДАВЫДОВ С. Я.	СОКОЛОВ В. А.	SEMCHENKO GALINA (УКРАИНА)
ДОРОГАНОВ В. А.	СОСКОВЕЦ О. Н.	STONYS RIMVYDAS (ЛИТВА)
КАЛЕНДА А. В.	СТОЛИН А. М.	WONRMEYER CHRISTOPH (ГЕРМАНИЯ)
КРАСОВИЦКИЙ Ю. В.	СУВОРОВ С. А.	
КУЗНЕЦОВ Д. В.	СУЗДАЛЬЦЕВ Е. И.	
КУРУНОВ И. Ф.	ТАРАСОВСКИЙ В. П.	

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 № ФС 77-65789 от 20.05.2016 г.

Адрес редакции:  
119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4 (п/я № 217)  
Тел.: (495) 955-01-83, (495) 955-01-82  
E-mail: [ogneupor@imet.ru](mailto:ogneupor@imet.ru), [ognemet@misis.ru](mailto:ognemet@misis.ru)



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

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

Журнал включен в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК России для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук, в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ РАН, в каталог российских электронных периодических изданий. Журнал входит также в систему РИНЦ, а его переводная версия (Refractories and Industrial Ceramics) — в 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 14.06.16. Формат 60×84 1/8.  
Бумага мелованная.  
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,25.  
Заказ

## ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

**Коростелёв А. А., Съёмщиков Н. С., Чернышев А. А., Семин А. Е., Бельмаз К. Н., Божесков А. Н., Казаков В. В., Косоногов А. В.** Опыт применения стопоров-моноблоков с магнезиальной головной частью.....3

## СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Аксельрод Л. М., Турчин М. Ю., Назмиев М. И., Мануйлова Е. В., Галиханов И. И.** Обогащение магнезита Саткинского месторождения рентгенотрансмиссионным методом.....8

## ТЕПЛОТЕХНИКА

**Нижегородов А. И., Звездин А. В.** Исследование физической модели электрической печи для обжига вермикулита с «нулевым» модулем.....13

## НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

**Кашчев И. Д., Земляной К. Г., Поморцев С. А., Валуев А. Г., Борисова Ю. А.** Армирование углеродистыми волокнами периклазоуглеродистых огнеупоров.....19

**Горланов Е. С., Бажин В. Ю., Фёдоров С. Н.** Карбидообразование на смачиваемой алюминием катодной поверхности углеграфитовой футеровки.....23

**Соков В. Н., Соков В. В.** Бесклинкерное комплексное вяжущее из отходов огнеупоров и изделия на его основе.....28

**Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Колобов А. Ю.** Исследование в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 6. О процессе муллитизации и тепловом расширении материалов на основе ВКВС композиционного состава.....31

**Лысова Г. А., Боровик С. И.** Кинетика смачивания плавленого периклаза каменноугольными пеками.....39

**Кузин В. В., Фёдоров М. Ю.** Напряженное состояние границы между керамикой и покрытием под действием комбинированной нагрузки.....43

**Тарасовский В. П., Красный Б. Л., Кошкин В. И., Боровин Ю. М., Васин А. А., Смирнов А. Д., Кудряш М. Н.** Количественный анализ структуры проникаемой керамики из порошка узкофракционированного электрокорунда и полых корундовых микросфер.....49

**Сатбаев Б. Н., Кокетаев А. И., Аймбетова Э. О., Шалабаев Н. Т., Сатбаев С. Б.** Физико-химическое исследование алюмохромсодержащих огнеупоров, разработанных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.....53

**Порозова С. Е., Сиротенко Л. Д., Шоков В. О., Гуров А. А.** О взаимодействии оксида меди с диоксидом циркония, стабилизированным оксидом иттрия.....57

## ЭКОЛОГИЯ

**Гольцов А. Б., Логачёв К. И., Аверкова О. А.** Моделирование пылевоздушных течений в аспирируемом укрытии.....61

## КАЧЕСТВО И СЕРТИФИКАЦИЯ

**Вартанян М. А., Герасимов Р. И., Пыренкин О. В., Долбилова И. Б., Ойстрах А. В., Сомов А. А.** Исследование теплопроводности теплоизоляционных материалов методом горячей проволоки.....67

## ИЗОБРЕТЕНИЯ

Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам.....69

**Abstracts**.....71

## REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

**Korostelev A. A., C'emshchikov N. S., Chernyshev A. A., Semin A. E., Bel'maz K. N., Bozheskov A. N., Kazakov V. V., Kosonogov A. V.** The experience in application of single stopper with magnesium head.....3

## RAW MATERIALS

**Aksel'rod L. M., Turchin M. Yu., Nazmiev M. I., Manuilova E. V., Galikhanov I. I.** Satkin's magnesite concentration by means of X-Ray Transmission method.....8

## HEAT ENGINEERING

**Nizhegorodov A. I., Zvezdin A. V.** The investigation of the physical analogue for the vermiculite burning electric kiln with «zero» module.....13

## SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

**Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G., Pomortsev S. A., Valuev A. G., Borisova Yu. A.** Carbon reinforcing of periclase-carbon refractories.....19

**Gorlanov E. S., Bazhin V. Yu., Fedorov S. N.** Carbide forming on the aluminum-wetted lining's graphitized carbon cathode surface.....23

**Sokov V. N., Sokov V. V.** Clinkerless complex binder out of refractory wastes and products on its base.....28

**Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu.** The investigation of shaped and non-shaped refractories formation on base of high-alumina HCBS. Part 6. About the mullitization and temperature expansion of the materials based on composite HCBS.....31

**Lysova G. A., Borovik S. I.** The kinetics of fused periclase wetting with coal-tar pitches.....39

**Kuzin V. V., Fedorov M. Yu.** Stressed state of the ceramics-coating interface under the influence of combined load.....43

**Tarasovskii V. P., Krasnii B. L., Koshkin V. I., Borovin Yu. M., Vasin A. A., Smirnov A. D., Kudryash M. N.** Structure quantitative analysis for the permeable ceramics obtained out of both the narrow-graded electrocorundum powder and hollow corundum microspheres.....49

**Satbaev B. N., Koketaev A. I., Aimbetova E. O., Shalabaev N. T., Satbaev S. B.** Physical and chemical investigation of alumina-chrome-contained refractories derived by means of self-propagating high-temperature synthesis.....53

**Porozova S. E., Sirotenko L. D., Shokov V. O., Gurov A. A.** On the interaction between cuprum oxide and yttrium-stabilized zirconium dioxide.....57

## ECOLOGY

**Gol'tsov A. B., Logachev K. I., Averkova O. A.** The dust-and-air flows simulation in the ventilated hood.....61

## QUALITY AND CERTIFICATION

**Vartanyan M. A., Gerasimov R. I., Pyren'kin O. V., Dolbilova I. B., Oistrach A. V., Somov A. A.** The investigation of thermal conductivity for heat-insulating materials by means of hot wire method.....67

## INVENTIONS

Review of patents of the Russian Federation for inventions in refractories.....69

**Abstracts**.....71



**А. А. Коростелёв**<sup>1</sup> (✉), **К. Т. Н. Н. С. Съёмщиков**<sup>1</sup>, **А. А. Чернышев**<sup>1</sup>,  
**Д. Т. Н. А. Е. Сёмин**<sup>2</sup>, **К. Т. Н. К. Н. Бельмаз**<sup>3</sup>, **А. Н. Божесков**<sup>4</sup>,  
**В. В. Казаков**<sup>4</sup>, **А. В. Косоногов**<sup>5</sup>

<sup>1</sup> ООО «ВПО Сталь», г. Одинцово Московской обл., Россия

<sup>2</sup> ФГАОУ ВПО «НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

<sup>3</sup> Компания «Corwintec Europe Ltd», г. Далайн, Кутаи

<sup>4</sup> ОАО «Волжский трубный завод», г. Волжский, Россия

<sup>5</sup> АО «ОМК-Сталь», г. Выкса, Россия

УДК 666.762.3:621.746.328.3.047

## ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ СТОПОРОВ-МОНОБЛОКОВ С МАГНЕЗИАЛЬНОЙ ГОЛОВНОЙ ЧАСТЬЮ\*

Проведен анализ работы стопоров-моноблоков разного качества на металлургических предприятиях и показано влияние материала стопора на стабильность разливки металла на МНЛЗ.

**Ключевые слова:** разливаемость стали, зарастание канала, стопор-моноблок, неметаллические включения, уровень металла в кристаллизаторе.

Стопор-моноблок является важной функциональной частью промежуточного ковша МНЛЗ, обеспечивающей дозированную подачу стали в кристаллизатор, перекрытие канала стакана-дозатора в случае технологической необходимости [1]. Точный расчет геометрии головки стопора-моноблока и подбор материала требуемого качества крайне важны с точки зрения стабильности дозирования металла в течение длительного времени.

При разливке стали наиболее уязвимым местом стопора является его головная часть, подвергающаяся механическому износу и химической эрозии. Поэтому традиционно головка стопора выполняется из более прочного материала. Для изготовления головной части стопора используют материал на основе оксида магния, графита и углеродного связующего или на основе оксида алюминия, графита и углеродного связующего. Оба материала вполне совместимы с материалом основного тела стопора и поэтому прессуются совместно.

Стопоры с головной частью из материала на основе  $Al_2O_3$  обладают большей прочностью при изгибе при температурах окружающей среды (около 9 МПа) по сравнению с этим показателем материала на основе MgO (около 7 МПа). Однако при температурах применения стопоров

преимущество в прочности материала корундографитового состава исчезает, стойкость при этом определяется химическим составом разливаемых сталей. Снижение стойкости корундографитовых головных частей стопора особенно значительно при разливке сталей, раскисленных кальцийсодержащими материалами [2]. Поэтому при продолжительных сериях разливки сталей, обработанных кальцием, предпочтение отдается стопорам-моноблокам с головной частью из материала на основе оксида магния. Следует отметить, что производство стопоров, которые могут выдерживать нагрузки при высоких массовых скоростях разливки, требует высокотехнологичного оборудования и наличия высококачественного магнезиального сырья, а также применения эффективных способов защиты графита от окисления как при эксплуатации изделия, так и при его производстве (при термической обработке). Из свойств магнезиальноуглеродистых изделий особое значение имеют высокие механическая прочность при повышенных температурах и стойкость к химической эрозии [3–5]. Это связано с высокой огнеупорностью периклаза, наличием эффективной углеродистой матрицы, укрепленной введением комплексных добавок антиоксидантов. Наибольшим недостатком магнезиальноуглеродистых изделий является чувствительность к внутренним механическим напряжениям, вызванным преимущественно термическим ударом. Однако данный фактор легко устраняется за счет постоянного выполнения рекомендаций по разогреву изделий перед началом разливки.

В современном сталеплавильном производстве внепечная обработка кальцийсодержащими материалами неотъемлемая часть технологии и занимает ведущее положение в связи с много-

\* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (7–8 апреля 2016 г., Москва).



А. А. Коростелёв  
E-mail: koral-00@mail.ru

факторностью влияния кальция на физико-химическое состояние расплава, макро- и микроструктуру заготовки, качество и свойства металлопродукции [6]. При этом обработка расплава кальцийсодержащими материалами в зависимости от количества и вида добавок влияет на срок службы огнеупоров, находящихся в контакте с расплавленной сталью.

На металлургических заводах при разливке стали на заготовки малых сечений происходит зарастание [7] сталеразливочного канала, которое может привести к аварийной остановке ручья; при разливке на заготовки больших сечений наблюдается повышенный износ головной части стопора. Такое положение наблюдается при разливке металла с использованием стопоров, голов-

ная часть которых изготовлена из материала на основе  $Al_2O_3$ . Как правило, это характерно также для разливки сталей, обрабатываемых кальцием.

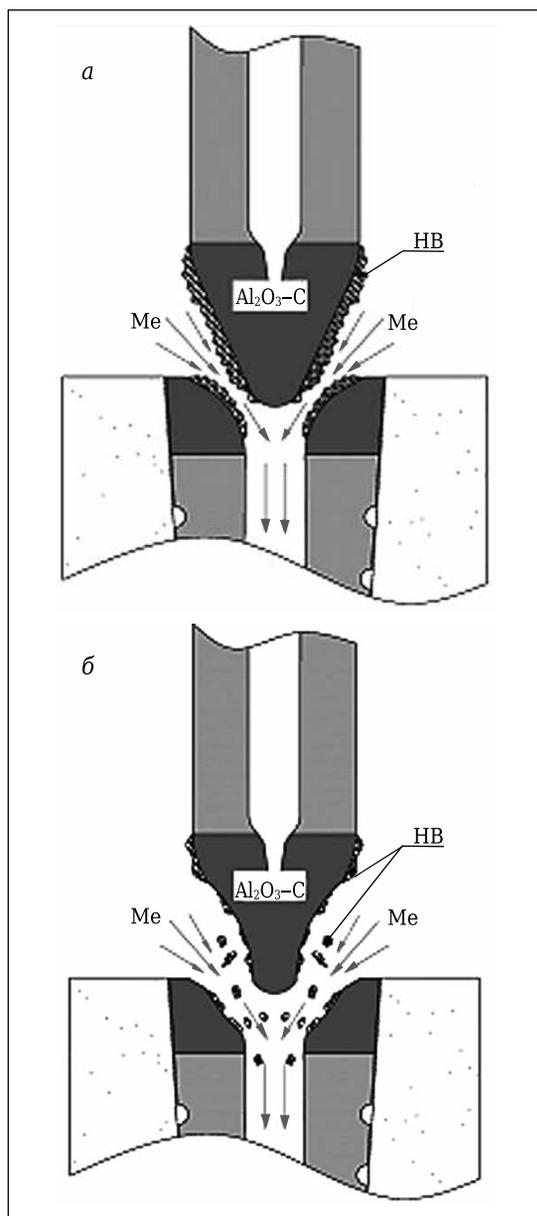
При разливке заготовок малых сечений тугоплавкие неметаллические включения (НВ), находящиеся в стали, взаимодействуют с материалом головной части стопора и, осаждаясь на ней, препятствуют прохождению жидкого металла (рис. 1, а). При низкой массовой скорости потока металла это может привести к полному зарастанию сталепроводящего канала и аварийной остановке ручья.

При разливке заготовок больших сечений тугоплавкие НВ, находящиеся в стали, также взаимодействуют с материалом головной части стопора и осаждаются на ней, но так как массовая скорость потока металла при этом высокая, осевшие на поверхности головной части стопора неметаллические включения не могут на ней удержаться и уносятся с потоком, увлекая с собой элементы головной части стопора и способствуя ее повышенному износу (рис. 1, б).

Содержащийся в головной части стопора оксид алюминия реагирует с кальцием стали и неметаллическими включениями, образуя различные соединения, в том числе алюминаты и алюмосиликаты кальция с разными температурами плавления. Усиленное химическое воздействие не только повышает затраты на расходующие материалы, но и ведет к техническому риску, который снижает уровень системы безопасности МНЛЗ, ставит под вопрос способность пары стопор-моноблок – стакан-дозатор в нужный момент обеспечить точный контроль потока стали из промежуточного ковша и безаварийно перекрыть поток жидкой стали. Это также подтверждает преимущество использования материала на основе оксида магния для изготовления головной части стопора.

Применение технологии обработки стали кальцием требует особой тщательности при выборе огнеупорных материалов для стопоров, стаканов-дозаторов, погружаемых стаканов и др. На основании вышеизложенного задачей данной работы была оценка эффективности применения на металлургических предприятиях стопоров-моноблоков с магниезиальноуглеродистой головной частью. Огнеупоры на основе оксида магния отличаются повышенным термохимическим сопротивлением к воздействию стали, обработанной кальцием. В ПАО «Таганрогский металлургический завод» длительное время успешно используют стопоры-моноблоки компании «Corwintec» с головной частью на основе  $MgO$  [8].

На листопрокатном комплексе АО «ОМК-Сталь» в 2012-2015 гг. была проведена работа по подбору огнеупорного материала для головной части стопора с целью обеспечения стабильной и безаварийной разливки стали. На данном предприятии разливка стали из промежуточно-



**Рис. 1.** Система дозирования металла стопор-моноблок – стакан-дозатор при разливке заготовок: а — малых сечений; б — больших сечений

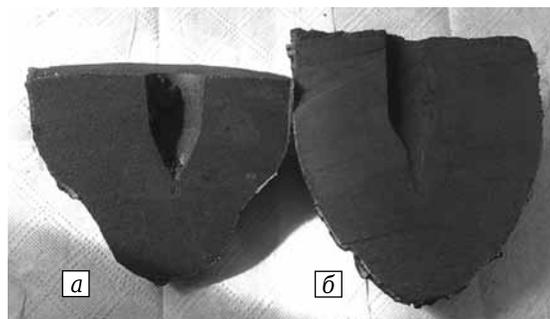
го ковша в кристаллизатор осуществляется через один ручей. Масса одной плавки составляет примерно 160 т. Серийность разливки на МНЛЗ может достигать 15 плавков (10–15 ч в зависимости от сечения заготовки). В этом случае весь объем металла, а это около 2400 т стали, проходит через единственный разливающий узел системы стопор-моноблок – погружаемый разливающий стакан. Пропускная способность узла в этом случае доходит до 4 т стали в минуту. При этом стопор-моноблок испытывает сильнейшие физико-химические воздействия, связанные с течением потоков металла в промежуточном ковше, колебанием самого стопора и влиянием неметаллических включений в разливаемой стали. Учитывая массу потока, проходящего через сталеразливочный канал, можно предположить, что случаи зарастания каналов сталепроводки в условиях АО «ОМК-Сталь» маловероятны.

На рис. 2 для сравнения показаны головные части стопоров, изготовленные из материалов на основе оксида алюминия и оксида магния после разливки стали 22ГЮ.

Следует отметить, что во время разливки серии плавков наблюдается стабильный уровень положения стопора, имеющего головную часть из материала на основе оксида магния. Это свидетельствует о том, что пропускное сечение для металла остается постоянным в течение разливки, а значит, и уровень металла в кристаллизаторе не имеет значительных колебаний, которые могли бы привести к аварийной остановке ручья.

В октябре – ноябре 2015 г. в ЭСПЦ Волжского трубного завода была проведена работа с использованием магнезиальных стопоров-моноблоков с целью снижения количества зарастаний сталепроводящего канала на сортовой МНЛЗ.

Ранее на этом предприятии проводилась работа по снижению количества зарастаний сталепроводящего канала на участке промежуточный ковш – кристаллизатор. Зарастание было связано с налипаниями тугоплавких неметаллических включений на основе оксида алюминия на стенки огнеупора в канале [9] и на головную корундовую часть стопора. В результате работы удалось

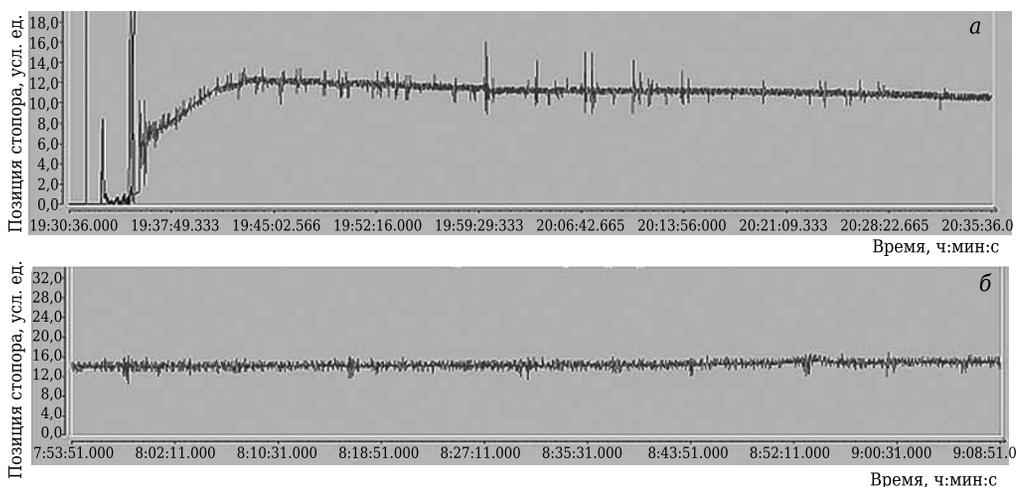


**Рис. 2.** Головные части стопоров после эксплуатации при разливке стали 22ГЮ: *a* – на основе оксида алюминия после разливки 6 плавков; *б* – на основе оксида магния после разливки 7 плавков

уменьшить зарастание сталепроводки с помощью подачи аргона в сталепроводящий канал стакана-дозатора и повысить уровень разливаемости стали. На втором этапе было принято решение испытать стопоры-моноблоки с магнезиальной головной частью с целью обеспечения более стабильной разливки и снижения амплитуды колебания уровня металла в кристаллизаторе при разливке стали. Предположительно, колебания уровня металла в кристаллизаторе обусловлены налипанием неметаллических включений на головной части стопора, изготовленной из материала на основе оксида алюминия. Изменение положения стопора во время разливки обеспечивает постоянный уровень металла в кристаллизаторе и является показателем его стабильности.

На рис. 3 выборочно представлены типовые графики положения уровня стопора в течение разливки стали марки 06ГФБА при использовании разных стопоров.

Для оценки проведенной работы к анализу было представлено 19 разлитых плавков стали марок 13ХФА, 06ГФБА с использованием опытных стопоров с головной частью на основе ок-



**Рис. 3.** Положение уровня стопора в течение разливки стали марки 06ГФБА: *a* — серийно применяемый стопор ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ ); *б* — стопор с магнезиальной головной частью ( $\text{MgO-C}$ )

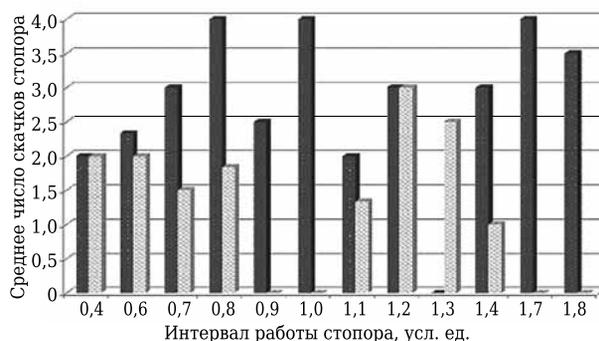
сида магния и 20 разлитых плавок стали марок 13ХФА, 06ГФБА с использованием серийно применяемых стопоров с головной частью на основе оксида алюминия.

В таблице представлены данные о максимальном изменении (интервале) положения стопора во время разливки плавки, а также указано количество значительных изменений (скачков) положения стопора при использовании при разливке стопоров с разными головными частями.

Критерием оценки работы стопоров с головной частью из разных материалов послужили изменение амплитуды положения стопора (стабильности уровня металла в кристаллизаторе) при разливке и количество значительных изменений (скачков) положения стопора во время разливки. Из представленных данных видно, что при использовании стопоров-моноблоков с магнезиальной головной частью изменение амплитуды положения стопора меньше, чем при использовании стопоров с головной частью на основе оксида алюминия, на 7 %. Следовательно, амплитуда колебаний металла в кристаллизаторе также меньше, что свидетельствует о

более стабильном уровне разливки стали. Число значительных скачков стопора при использовании стопоров с магнезиальной головной частью также уменьшилось — в среднем на 34 %.

Данные таблицы были систематизированы и представлены в виде гистограммы на рис. 4.



**Рис. 4.** Среднее число скачков стопора при разных интервалах (разнице между минимальными и максимальными положениями) его работы. Стопоры с головной частью из материалов на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (■) и MgO (□)

**Данные по максимальному изменению положения стопора (интервалу) во время разливки при использовании стопоров с разными материалами головной части (в условных единицах) и количество скачков стопора за плавку**

Стопоры с головной частью из материала на основе Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Стопоры с головной частью из материала на основе MgO		
Номер плавки	разница между максимальным и минимальным положением стопора (интервал), усл. ед.	число скачков стопора за плавку	Номер плавки	разница между максимальным и минимальным положением стопора (интервал), усл. ед.	число скачков стопора за плавку
260084	1,4	3	256200	1,1	2
260085	1,8	4	256201	1,4	1
260086	1,7	4	256202	0,8	2
260087	1,8	3	256203	1,1	1
260088	0,6	2	256204	0,7	2
260089	0,4	2	256205	0,7	1
260090	0,6	2	256210	1,3	2
260091	0,7	3	256211	0,6	2
260095	1,2	2	256212	1,1	1
260096	0,9	3	256213	0,8	2
260097	0,9	2	256214	0,4	2
260098	1,2	4	260137	1,2	3
260099	0,6	3	260138	0,8	2
260100	1,1	2	260139	1,2	3
260101	0,9	2	260140	0,8	2
260102	1,0	4	260141	0,8	1
260115	0,9	3	260142	1,3	3
260116	0,7	3	260143	1,2	3
260117	0,8	4	260144	0,8	2
260118	1,2	3	Среднее	0,95	1,9
Среднее	1,02	2,9			

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, отмечено преимущество стопоров-моноблоков с головной частью из материала на основе MgO перед стопорами на основе  $Al_2O_3$ , которое позволило:

– обеспечить более стабильную разливку стали, снизив число скачков уровня металла в кристаллизаторе и уменьшив амплитуду колебания в нем металла;

– исключить зарастание сталеразливочного канала (при получении заготовок малых сечений);

– уменьшить износ головной части стопора (при получении заготовок больших сечений).

В первую очередь преимущество достигается при разливке сталей, обрабатываемых кальцием.

## Библиографический список

1. **Смирнов, А. Н.** Непрерывная разливка сортовой заготовки / А. Н. Смирнов, С. В. Куберский, А. Л. Подкорытов [и др.]. — [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://steeltimes.ru/books/casting/sortccm/sortccm.php>. Дата доступа 17.12.2015.
2. **Дюдкин, Д. А.** Взаимодействие кальцийсодержащих материалов с огнеупорами при внепечной обработке и разливке стали / Д. А. Дюдкин, В. В. Куценко. — [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://steeltimes.ru/conferences/conferences/2012/sovremennioegneupori/4/4.php>
3. **Алленштейн, Й.** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / Й. Алленштейн [и др.] ; под ред. Г. Роуча, Х. Вагнау. — М. : Интернет Инжиниринг, 2010. — 392 с.
4. **Гузман, И. Я.** Химическая технология керамики / И. Я. Гузман. — М. : ООО РИФ «Стройматериалы», 2003.
5. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интернет Инжиниринг, 2007. — 748 с.
6. **Поволоцкий, Д. Я.** Внепечная обработка стали / Д. Я. Поволоцкий, В. А. Кудрин, А. Ф. Вишкареев. — М. : МИСиС, 1995. — 256 с.
7. **Аксельрод, Л. М.** Разработка и внедрение комплекса мероприятий по снижению интенсивности формирования отложений в сталеразливочном тракте при непрерывной разливке металла на МНЛЗ / Л. М. Аксельрод. — [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://www.dissercat.com/content/razrabotka-i-vnedrenie-kompleksa-meropriyatii-po-snizheniyu-intensivnosti-formirovaniya-otlo>. Дата доступа 22.02.2016.
8. **Коростелёв, А. А.** Применение новых разработок компании Corwintec для разливки стали в ОАО «Таганрогский металлургический завод / А. А. Коростелёв, Н. С. Съёмщиков, А. А. Чернышев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 9. — С. 10–13.
9. **Божесков, А. Н.** Применение стаканов-дозаторов с продувкой аргоном для повышения уровня разливаемости сталей / А. Н. Божесков, В. В. Казаков, А. А. Коростелёв, Н. С. Съёмщиков // Сталь. — 2015. — № 7. — С. 13–16. ■

Получено 11.04.16

© А. А. Коростелёв, Н. С. Съёмщиков,  
А. А. Чернышев, А. Е. Сёмин, К. Н. Бельмас,  
А. Н. Божесков, В. В. Казаков, А. В. Косоногов, 2016 г.

## НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Министерство образования и науки Украины  
Национальный технический университет  
«Харьковский политехнический институт»  
ПАО «УкрНИИОгнеупоров имени А. С. Бережного»



Международная научно-практическая конференция

**«Пятое научные чтения имени  
академика НАНУ А. С. Бережного  
«Физико-химические проблемы  
в технологии тугоплавких  
и неметаллических материалов»**

к 90-летию кафедры технологии керамики,  
огнеупоров, стекла и эмалей»

11–14 октября 2016 г.

г. Харьков, Украина



## Тематика конференции:

Секция 1. Керамические материалы и огнеупоры: от теории к практике

Секция 2. Химия и технология вяжущих и композиционных материалов

Секция 3. Физико-химические основы технологии конструкционных, в том числе наноструктурных материалов

Секция 4. Стеклоэмали и стеклокомпозиционные материалы и покрытия.

## Контактная информация:

**Федоренко Елена Юрьевна** fedorenko\_e@ukr.net  
+380507130335, +380632970313

**Саввова Оксана Викторовна** savvova\_oksana@ukr.net  
+380502010444

**Корогодская Алла Николаевна** korogodskaya@yandex.ru  
+380662296068

**Воронов Геннадий Константинович** voronov1976@ukr.net  
+380661449973

К. т. н. Л. М. Аксельрод<sup>1</sup> (✉), М. Ю. Турчин<sup>2</sup>, к. т. н. М. И. Назмиев<sup>2</sup>,  
Е. В. Мануйлова<sup>2</sup>, И. И. Галиханов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ООО «Группа «Магнезит», Москва, Россия

<sup>2</sup> ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

УДК 622.7.017.2:666.762.3

## ОБОГАЩЕНИЕ МАГНЕЗИТА САТКИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ РЕНТГЕНОТРАНСМИССИОННЫМ МЕТОДОМ

В АО «Комбинат «Магнезит» проведена опытно-промышленная апробация технологии сепарации магнетита Саткинского месторождения с использованием рентгеновского рентгеновского сепаратора XSS(T) 100. При «сухом» способе обогащения рентгеновским методом получены положительные результаты. Отработана методика обогащения магнетитового сырья различного качества с получением магнетита (содержание SiO<sub>2</sub> не более 1,1 %; CaO не более 2,1 %), соответствующего требованиям производства рядовых марок изделий основного состава.

**Ключевые слова:** магнетит, обогащение, рентгеновский метод, концентрат, хвосты обогащения.

**В** природном магнетите месторождений Саткинской группы присутствуют примеси доломита, кальцита, кварца, диабазы, железосодержащих минералов и др. Особенно вредны примеси минералов, содержащих оксиды кремния и кальция, которые образуют в процессе обжига магнетита легкоплавкие соединения.

Технология обогащения магнетитовых руд Саткинского месторождения в тяжелых водных суспензиях с получением концентрата применяется с 70-х годов прошлого века [1–3]. Получение качественного сырья для производства огнеупорной продукции осуществляется на участке обогащения дробильно-обогатительной фабрики (ДОФ) путем разделения магнетита и пустой породы в суспензии, имеющей промежуточную плотность. Однако в общем объеме сырого магнетита, поступающего на участок, зачастую присутствует магнетит, содержание кремния и кальция в котором не позволяет использовать конечный продукт для производства изделий. Это происходит из-за того, что магнетит, содержащий допустимый уровень кремния и кальция, и магнетит, который является некондиционным по содержанию этих веществ, характеризуются практически идентичной плотностью. К недостаткам технологии тяжелосредного обогащения следует также добавить необходимость приобретения ферросилиция, постоянной подготовки суспензии ферросилиция, затраты на воду и электроэнергию, необходимость утилизации шлама [4].

Кроме того, проявляется тенденция к ухудшению качественных характеристик запасов и вовлечению в эксплуатацию месторождений, представленных бедными рудами, важно также уменьшать техногенные отвалы. Переработка подобных руд методами «глубокого» обогащения, а к ним относится и тяжелосредное обогащение, становится экономически нецелесообразной в силу того, что на процессы дробления и измельчения горной массы (первая стадия «глубокого» обогащения) приходится до 70 % энергии, затрачиваемой на весь процесс обогащения. При этом измельчается значительное количество пустой породы [5].

В связи с этим необходим пересмотр технологии рудоподготовки с организацией предварительной крупнокусковой сортировки без использования воды. К стадии предварительной сортировки предъявляется ряд требований: большая производительность, малая энергоемкость, возможность переработки материала широкого диапазона крупности, экологическая безопасность, минимальные потери полезного компонента.

Наиболее перспективным путем решения задачи является применение рентгеновских методов обогащения минерального сырья [6], в процессе которого решаются следующие технологические задачи:

- предварительная сортировка горной массы;
- выделение крупнокусовых хвостов;
- получение товарного крупнокусового концентрата;
- разделение горной массы на технологические типы и сорта, переработку которых целесообразно проводить по различным схемам обогащения.



Л. М. Аксельрод  
E-mail: lakselrod@magnezit.com

В процессе поиска альтернативы тяжело-среднему обогащению и оптимизации технологии извлечения из магнетитовой руды концентрата (содержание  $\text{SiO}_2$  не более 1,1 %,  $\text{CaO}$  не более 2,1 %), используемого для производства рядовых марок изделий, специалисты АО «Комбинат «Магнетит» проверили возможность применения для этой цели сепаратора фирмы «Steinert Elektromagnetbau GmbH», Германия, сортировка в котором осуществляется рентгено-трансмиссионным методом.

Задачей выполненных опытно-промышленных испытаний сепарации магнетитовой руды было получение технологических показателей обогащения двух фракций — крупностью 150–60 и 60–8 мм. Проведена сепарация пяти геотехнологических типов руд, а также сделан выбор оптимальных режимов настройки агрегата для каждого из исследуемых типов.

Для проведения опытно-промышленных испытаний без остановки работы по действующей технологии обогащения магнетитовой массы в тяжелых средах специалистами ООО «Группа «Магнетит» разработаны проект и рабочая документация технологии сухого обогащения различных типов руд Саткинского месторождения.

Рентгено-трансмиссионный сепаратор установлен параллельно крупной секции обогащения, для его работы смонтированы дополнительно тракт для подачи сырья на сепаратор и тракт для выхода хвостов обогащения и концентрата.

Метод является проникающим и позволяет определять куски со скрытой минерализацией. Рентгеноскопическая система сортировки сепаратора основывается на принципе трансмиссии рентгеновских лучей; т. е. рентгеновские лучи просвечивают сортируемый материал и камера, чувствительная к рентгеновским лучам, определяет интенсивность излучения, проходящего через материал. Оценивается разница между входящим и исходящим излучением, что и позволяет сделать заключение о качестве (структуре) просвечиваемого материала. Рентгено-трансмиссионные сепараторы для разделения минерального сырья по принципу действия аналогичны сканирующим системам, применяемым, например, службами безопасности при досмотре багажа в аэропортах. Быстро движущаяся лента транспортера обеспечивает надежное разделение кусков сепарируемого материала между собой. При прохождении частиц материала через источник рентгеновского излучения и рентгеновскую камеру в доли секунды осуществляется их идентификация и классификация в соответствии с предварительной настройкой программного обеспечения. Надежные, быстро функционирующие пневматические клапаны обеспечивают четкое отделение частиц пустой породы (хвостов обогащения) от концентрата. Полученные данные переводятся в графическо-

цветовой вид и анализируются компьютерной программой, разработанной компанией «Steinert Elektromagnetbau GmbH» (рис. 1).

Отработка технологии рентгено-трансмиссионного сепарирования включала следующие этапы:

- отбор минералогических составляющих магнетитовой руды фракций 150–60 и 60–8 мм, их измерение на сепараторе рентгено-трансмиссионным методом с получением рентгенограмм для каждой минералогической фракции;

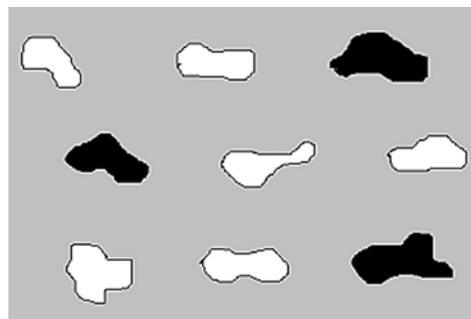
- определение наиболее эффективного разделительного признака, оптимальных значений границ сортировки, разработка программы сортировки магнетитовой руды для автоматизированной системы управления сепаратора;

- тестовая сепарация — проверка правильности разработанной программы в процессе испытаний;

- опытно-промышленные испытания магнетитовых руд различных геотехнологических типов (марки ММПО\*<sup>1</sup>, ММПОВ\*<sup>2</sup>, некондиционный магнетит) в отделении обогащения ДОФ с отбором проб концентрата и хвостов сепарации.

В целом процесс сепарации показан на рис. 2.

Исходный материал с помощью дозирующего устройства попадает на вибропитатель, который равномерно «раскладывает» его в монослой на конвейер сортировочного агрегата. При этом куски магнетитовой руды расположены отдельно друг от друга. Материал транспортируется на конвейере со скоростью до 2,75 м/с. Далее руда



**Рис. 1.** Цветовая обработка сигналов, полученных от детектора: белое — концентрат; черное — хвосты

\*<sup>1</sup> ММПО — магнетитовая масса, засоренная доломитом и диабазом, идущая на обогащение для получения концентрата марки МИ (магнетитовой массы, предназначенной для производства изделий) и частично фракции 8–0 мм марки МП (магнетитовой массы, предназначенной для производства порошков).

\*<sup>2</sup> ММПОВ — магнетитовая масса, засоренная магнетитом, содержащим тальк, кварц, кальцит, арагонит и другие «вредные» минералы, идущая на обогащение для получения концентрата марки МИ и частично фракции 8–0 мм марки МП.

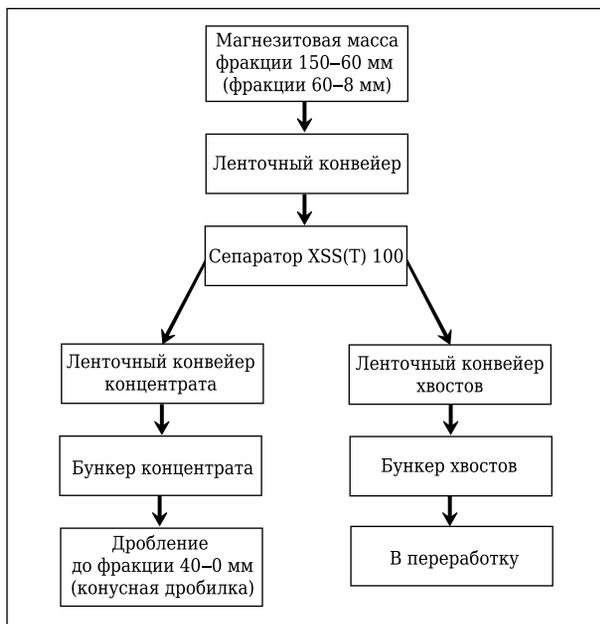


Рис. 2. Принципиальная схема работы сепаратора XSS(T) 100

проходит через систему рентгеновского облучения и датчик сканирования рентгеновских лучей, прошедших через кусок магнетитовой руды. После получения данных о каждом куске на основании установленного порога система принимает решение об отсечке куска или его пропуске. Система отсечки и разделения работает на сжатом воздухе от установленного компрессора. При сепарации получаются два продукта (потока): один поток движется по траектории, заданной конвейером, второй — по измененной траектории, заданной воздушным потоком от форсунок. Потоки разделяет регулируемое шибберное устройство.

В ходе пусконаладочных работ и тестовых запусков сепаратора XSS(T) 100 были отобраны представительные пробы по 1,5 т фракции 150–60 мм от трех типов сырья: карьерной и шахтной магнетитовой массы ММПОв и некондиционной магнетитовой руды из специального отвала. Проведен отбор представительных проб от каждого типа руды фракции 150–60 мм для изучения контрастности: ММПОв из карьера — 142 куска, ММПОв из шахты — 134 куска; некондиционной магнетита — 114 кусков.

Во время тестовых испытаний оценивали режимы настройки сепаратора по выходу и по качеству продуктов разделения, определяли оптимальные параметры его работы. Магнетитовую руду фракции 150–60 мм подавали на сепаратор после предварительной отмывки шлама на грохоте. Установлено, что после промывки сырья на грохоте на поверхности кусков остаются несвязанная вода и шлам с размером частиц до 3 мм, при дальнейшем движении руды от грохота до сепаратора последняя проходит через приемное пересыпное устройство надрешетного класса

грохота и перегрузочное пересыпное устройство с конвейера на питатель сепаратора. Оборудование расположено со значительными перепадами высот, что приводит к дополнительному разрушению кусков и образованию дополнительного шлама при его падении.

Образованный шлам и несвязанная вода при попадании на конвейерную ленту сепаратора вызывают высокий абразивный износ резины очистительного скребка ленты сепаратора. Скребок предотвращает накопление водно-шламовой массы и мелкокускового материала в зоне рентгеновского детектора. Износ скребка не позволяет стабильно работать в течение продолжительного времени, поэтому апробирована сепарация сырья без подачи воды на грохот. Такая технология оказалась эффективной.

Опытно-промышленные испытания выполняли при режимах, подобранных в ходе тестовых испытаний. В результате на сепараторе XSS(T) 100 было проведено опытно-промышленное обогащение магнетитовой массы марки ММПОв фракции 150–60 мм; магнетитовой массы марки ММПО фракции 150–60 мм и некондиционного магнетита фракций 150–60 и 60–8 мм. В процессе испытаний отработывали технологию получения магнетитового концентрата с содержанием SiO<sub>2</sub> не более 1,1 % и CaO не более 2,1 % при содержании кондиционного магнетита марки МИ в хвостах не более 5 %. В ходе испытаний изменяли производительность питания (регулировали подачу сырья с помощью напряжения), показатель MD\*<sup>3</sup>, показатель Size\*<sup>4</sup>, изменяли положение разделительного шиббера продуктов сепарации.

Массу выхода концентрата и хвостов оценивали по данным конвейерных весов отделения обогащения ДОФ. Данные поступают на пульт управления диспетчера и оператора ДОФ. Для определения химического состава полученного концентрата обогащения отбирали пробу после дробления до фракции 40–0 мм с ленточных кон-

\*<sup>3</sup> MD (Min Density) — величина порога разделения (измеряется в процентах, регулируется от 0 до 100). Характеризует степень поглощения рентгеновского излучения обогащаемым материалом, в данной работе магнетитом. Чем больше в куске магнетита, тем больше поглощение, поэтому с увеличением содержания магнетита «окраска куска» ослабевает, неокрашенный материал принимается как полезный продукт. На дисплее установки это визуально наблюдается в виде изменения окраски каждого проходящего куска магнетитовой руды. После определения величины, %, окрашенной площади принимается решение, будет или не будет изменена траектория движения куска сжатым воздухом из форсунки.

\*<sup>4</sup> Size (S) — параметр, регулирующий минимальный размер частицы, обрабатываемой программой сепаратора, и позволяющий проводить отстрел (отдув) материала. Частицы материала меньше данного размера не отстреливаются (если отстреливаются хвосты) и попадают в концентратный продукт. S = 1 — это 0,66 пикселя на 1 мм<sup>2</sup>.

вейеров по следующей схеме: после сепарации на XSS(T) 100 полученный концентрат (фракции 150–60 или 60–8 мм) поступал в бункер концентрата отделения обогащения, после накопления бункера материал подавали в конусную дробилку для дробления до фракции 40–0 мм; при дроблении отбирали частные пробы концентрата с соответствующего ленточного конвейера (периодичность отбора — каждые 2–5 мин в зависимости от количества материала в бункере). Масса каждой частной пробы составляла 10–15 кг. Каждую пробу дробили, усредняли и определяли химический состав.

Полученные хвосты обогащения отбирали с помощью специально смонтированного пробоотборника с соответствующей ленты сепаратора XSS(T) 100. Из каждой частной пробы выбирали магnezит для определения его количественного содержания в хвостах и химического состава. Результаты обогащения магnezита на сепараторе XSS(T) 100 приведены в табл. 1.

В исходной магnezитовой массе марки ММПОВ, подаваемой на сепарацию, содержание примесных оксидов значительно колебалось, в отдельные периоды масса была представлена некондиционным магnezитом, так как содержание SiO<sub>2</sub> в ней достигало 8,3 %, CaO — 8,8 %. Оптимальными параметрами обогащения являются такие, при которых выход полезного продукта не

менее 50 %. При обогащении магnezитовой массы марки ММПОВ фракции 150–60 мм получен концентрат, соответствующий магnezиту марки МИ, выход продукта составил 83–86 %. При тяжелосреднем обогащении ММПОВ+ММПО фракции 150–8 мм выход концентрата 61–62 %.

По результатам извлечения SiO<sub>2</sub> (71–74 %) в полезный продукт при обогащении сырья на сепараторе XSS(T) 100 в концентрат «уходит» больше кремнийсодержащих минералов, чем при тяжелосреднем обогащении (извлечение 42–52 %). В отношении извлечения CaO, наоборот, эффективность отделения кальцийсодержащих минералов несколько выше при обогащении на рентгено-трансмиссионном сепараторе (19–29 %) по сравнению с обогащением в тяжелых средах (26–27 %).

При обогащении на сепараторе некондиционного магnezита фракций 150–60 и 60–8 мм получен концентрат (табл. 2), соответствующий магnezиту марки МИ. Выход концентрата 75–80 % для фракции 150–60 мм и 63–74 % для фракции 60–8 мм.

При сортировке некондиционного магnezита на сепараторе извлечение CaO в полезный продукт находится на низком уровне, так же как и при сортировке ММПОВ. Данный факт подтверждает, что с помощью рентгено-трансмиссионного метода обогащения саткинский кристаллический магnezит хорошо «чистится» от кальцийсодержащих примесных минералов. При сепара-

Таблица 1. Результаты обогащения саткинского магnezита на рентгено-трансмиссионном сепараторе XSS(T) 100

Производительность, т/ч	Продукты обогащения	Выход, %	Массовая доля, %		Извлечение, %	
			SiO <sub>2</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	CaO
58	Концентрат	83	1,05	1,63	71	29
	Хвосты	17	2,11	19,50	29	71
	Исходный	100	1,23	4,67	100	100
25	Концентрат	86	0,90	0,80	74	19
	Хвосты	14	2,01	21,60	26	81
	Исходный	100	1,05	3,71	100	100

Таблица 2. Результаты обогащения некондиционного магnezита ММПОВ фракций 150–60 и 60–8 мм на рентгено-трансмиссионном сепараторе XSS(T) 100

Производительность, т/ч	Фракция, мм	Продукты обогащения	Выход, %	Массовая доля, %		Извлечение, %	
				SiO <sub>2</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	CaO
54,9	150–60	Концентрат	75	0,45	1,98	41	20
		Хвосты	25	1,93	23,60	59	80
		Исходный	100	0,82	7,40	100	100
33,5	150–60	Концентрат	80	0,91	1,98	55	30
		Хвосты	20	2,96	18,10	45	70
		Исходный	100	1,32	5,20	100	100
20,7	60–8	Концентрат	74	0,64	1,75	55	30
		Хвосты	26	1,48	11,50	45	70
		Исходный	100	0,85	4,30	100	100
25,3	60–8	Концентрат	63	1,04	1,61	54	17
		Хвосты	37	1,51	13,00	46	83
		Исходный	100	1,22	5,82	100	100

**Таблица 3. Минералогические фракции в хвостах, полученных при обогащении некондиционного магнезита**

Фракция, мм	Разновидность по цвету	Содержание, %	Массовая доля, %	
			SiO <sub>2</sub>	CaO
150–60	Магнезит:			
	светлый	46,0	3,40	8,9
	желтый+коричневый (выветрелый)	9,5	0,65	11,5
	серый	17,1	0,68	6,0
	Доломит	27,4	6,20	26,9
60–80	Магнезит:			
	светлый	58,0	0,80	3,6
	желтый+коричневый (выветрелый)	7,5	3,44	10,3
	серый	16,7	1,07	6,6
	Доломит	17,8	5,28	25,4

ции некондиционного магнезита извлечение SiO<sub>2</sub> в полученный концентрат ниже (41–55 %), чем при обогащении ММПОв (71–74 %). Полученные хвосты обогащения фракций 150–60 и 60–8 мм были рассортированы по разновидностям, для каждой разновидности определен качественно-количественный выход (табл. 3).

Согласно полученным данным хвосты обогащения представлены в основном доломитом и доломитизированным магнезитом, при этом и магнезит, и доломит включают SiO<sub>2</sub>-содержащие минералы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На Саткинской производственной площадке ООО «Группа «Магнезит» для оценки перспективности замены тяжелосреднего обогащения, а также получения из некондиционного магнезита качественного сырья, содержащего не более 1,1 % SiO<sub>2</sub> и не более 2,1 % CaO, выполнен комплекс исследований по определению возможности использования технологии сепарации рентгено-трансмиссионным методом.

Проведены опытно-промышленные испытания сепарации магнезитовой руды с целью получения технологических показателей обогащения двух фракций (150–60 и 60–8 мм) при сепарации пяти геотехнологических типов руд, а также выбора оптимальных режимов настройки для каждого из исследуемых типов.

### Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интернет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
2. **Симонов, К. В.** Обогащение магнезита в тяжелых суспензиях / К. В. Симонов, В. П. Коптелов, Ю. В. Мокшанцев [и др.] // Огнеупоры. — 1978. — № 1. — С. 31–37.
3. **Рудных, Т. Г.** Внедрение технологии раздельного обогащения магнезитов на комбинате «Магнезит» / Т. Г. Рудных, Л. П. Кириллов, Ю. Н. Чистяков, Е. П. Мезенцев // Огнеупоры. — 1991. — № 3. — С. 11–13.
4. **Перепелицын, В. А.** Рентгенорадиометрическое обогащение огнеупорного минерального сырья / В. А.

При обогащении магнезитовой массы марки ММПОв фракции 150–60 мм на сепараторе XSS(T) 100 получен концентрат, соответствующий магнезиту марки МИ, выход продукта 83–86 %. При тяжелосреднем обогащении ММПОв+ММПО фракции 150–8 мм выход концентрата 61–62 %.

При рентгено-трансмиссионном обогащении в концентрат, судя по извлечению SiO<sub>2</sub>, «уходит» больше кремнийсодержащих минералов (71–74 %), чем при тяжелосреднем обогащении (42–52 %). В отношении извлечения CaO, наоборот, эффективность отделения кальцийсодержащих минералов несколько выше при обогащении на сепараторе (19–29 %), чем при обогащении в тяжелых средах (26–27 %).

После обогащения некондиционного магнезита фракций 150–60 и 60–8 мм также получен концентрат, соответствующий магнезиту марки МИ. Выход концентрата 75–80 % для фракции 150–60 мм и 63–74 % для фракции 60–8 мм.

В ходе проведенных опытно-промышленных испытаний магнезитовых руд Саткинского месторождения на рентгено-трансмиссионном сепараторе XSS(T) 100 при «сухом» способе обогащения получены положительные результаты. Из сырья различного качества был получен магнезитовый концентрат (содержание SiO<sub>2</sub> не более 1,1 %, CaO не более 2,1 %), соответствующий требованиям производства изделий рядовых марок.

*Перепелицын, В. С. Шемякин, С. В. Скопов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2009. — № 4. — С. 13–14.*

5. **Чантурия, В. А.** Перспективы устойчивого развития горнодобывающей индустрии России / В. А. Чантурия // Горный журнал. — 2007. — № 2. — С. 2–9.

6. Проведение оценочных работ по возможности обогащения магнезитовых руд Саткинского месторождения с использованием рентгено-трансмиссионного метода сепарации : информационный отчет. ЗАО «НПП ГЕОТЕСТСЕРВИС». — Москва, 2013. ■

*Получено 10.03.16*

*© Л. М. Аксельрод, М. Ю. Турчин, М. И. Назмиев, Е. В. Мануйлова, И. И. Галиханов, 2016 г.*

Д. т. н. А. И. Нижегородов (✉), А. В. Звездин

ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИРНИТУ)», г. Иркутск, Россия

УДК 622.367.8:66.041.3-65

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЕЧИ ДЛЯ ОБЖИГА ВЕРМИКУЛИТА С «НУЛЕВЫМ» МОДУЛЕМ

Рассмотрены результаты экспериментальных исследований, выполненных на опытной печи для проверки возможности завершения теплоусвоения зернами вермикулита и структурообразования в них за счет перехода эксергии вермикулита в энергию механической трансформации в так называемом «нулевом» модуле при сниженном энергопотреблении. Экспериментально установлены зависимости плотности вспучиваемого продукта на входе в «нулевой» модуль и на выходе из него от температуры на поверхности нагревателей в электрических модулях печи. Определено время прохождения зерен вермикулита через «нулевой» модуль, установлено значение коэффициента полноты теплоусвоения, корректирующее аналитическую модель процесса. Приведено аналитическое выражение, описывающее процесс теплоусвоения вермикулита при незавершенном теплоусвоении в электрических модулях с учетом корректирующего коэффициента полноты. Показано, что применение «нулевых» модулей может снижать потребление энергии и энергоемкость обжига на 10–20 % в зависимости от места установки «нулевого» модуля.

**Ключевые слова:** вспучиваемый продукт, электрическая печь, теплоусвоение, эксергия, модуль обжига, «нулевой» модуль, энергоемкость.

### ВВЕДЕНИЕ

В статье [1] приведены результаты исследования аналитических моделей процессов теплоусвоения вермикулита и температуропроводности его зерен с учетом завершения структурообразования в дополнительном неэлектрифицированном «нулевом» модуле. На примере вермикулитового концентрата КВК-4 Ковдорского месторождения определены коэффициент полноты теплоусвоения и время выравнивания температуры, равное дополнительному времени нахождения вермикулита в «нулевом» модуле печи. Теоретически решена задача снижения удельной энергоемкости обжига за счет экономии электроэнергии при уменьшенной мощности печи при режиме обжига с пониженными температурами.

Новое техническое решение — использование неэлектрифицированного, или так называемого «нулевого», модуля, установленного последовательно в цепь стандартных электрических модулей [2], позволяет использовать тепловую эксергию, накопленную вермикулитом, и тепловое излучение мелких фракций вермикулита и инертного материала для завершения механической трансформации вермикулита (структурообразования) при отсутствии внешнего источника тепла.

### УСТРОЙСТВО ПЕЧИ С НЕЭЛЕКТРИФИЦИРОВАННЫМ «НУЛЕВЫМ» МОДУЛЕМ

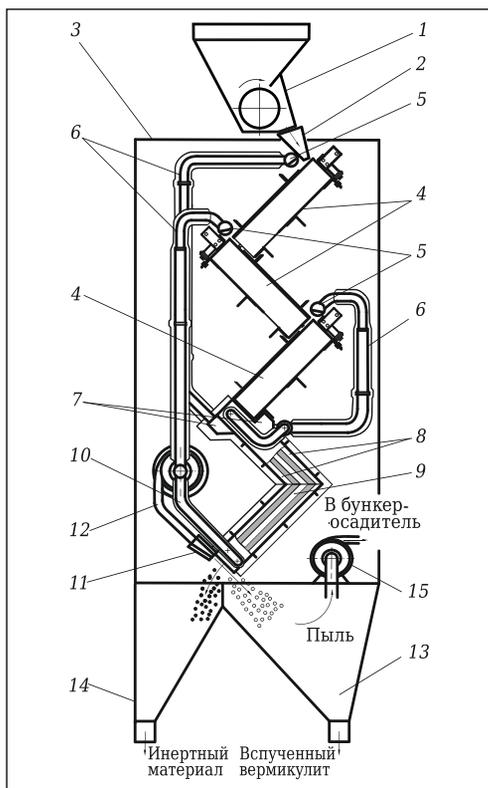
На рис. 1 показана электрическая печь с дополнительным модулем, снабженная системой отделения инертного материала после обжига, присутствующего в вермикулитовых концентратах. Печь содержит дозатор 1, спусковой лоток 2 и корпус 3, в котором под углом друг к другу расположены электрические модули 4 с рекуператорами тепловой энергии 5, соединенными с трубопроводами 6, изолированными термостойким материалом (он показан тонкими линиями). Дополнительный неэлектрифицированный модуль с коллекторами 7, тепловыми камерами 8 и пространством обжига 9 расположен под нижним электрическим модулем 4 и снабжен трубопроводом 10, соединенным с вытяжным вентилятором. На нижнем торце «нулевого» модуля установлена тепловая завеса 11, соединенная с напорным патрубком 12 вытяжного вентилятора. Печь оборудована бункером 13 для вспученного вермикулита и бункером 14 для инертного материала, а также вентилятором 15.

Барабанный дозатор подает концентрат в верхний модуль 4. Пересыпаясь с одного модуля на другой, концентрат подвергается воздействию теплового излучения, идущего от электрических нагревателей, при этом частицы вермикулита вспучиваются. Но не вся излучаемая энергия поглощается вермикулитом; часть энергии нагревает воздух, из-за чего возникает перепад температур и в модулях образуются потоки горячего воздуха, выходящие из верхних торцов. Другая часть энергии,



А. И. Нижегородов

E-mail: nastromo\_irkutsk@mail.ru



**Рис. 1.** Электрическая модульно-спусковая печь с «нулевым» модулем и системой отделения инертного материала

отражаясь от основания и термокрышек модулей 4 и от самого вермикулита, выходит из модулей и нагревает рекуператоры. Горячий воздух с температурой 560–590 °С прокачивается по коллекторам «нулевого» модуля за счет разряжения в трубопроводе 10, создаваемого вытяжным вентилятором через тепловые камеры 8. В пространстве 9 вермикулит окончательно вспучивается. На нижнем торце «нулевого» модуля из щелевидного отверстия тепловой завесы выходит горячий воздух, направленный на поток обожженного и вспученного концентрата, создающий избыточное давление на выходе из пространства 9 и исключающий подсос холодного воздуха извне. Поток воздуха легкие частицы вермикулита отделяются от инертного материала. При этом вспученный вермикулит поступает в бункер 13, инертный материал — в бункер 14. С помощью вентилятора 15 обеспечивается сбор пыли и отвод ее в бункер-осадитель и фильтр (на рис. 1 не показаны).

В соответствии со схемой печи на рис. 1, за исключением системы воздушного отделения инертного материала, в 2015 г. была построена опытная печь с дополнительным неэлектрифицированным («нулевым») модулем.

### Исследования на физической модели

На рис. 2 показана опытная электрическая модульно-спусковая печь; на рис. 3 — ее «нулевой» модуль до установки в печь и заделки тер-

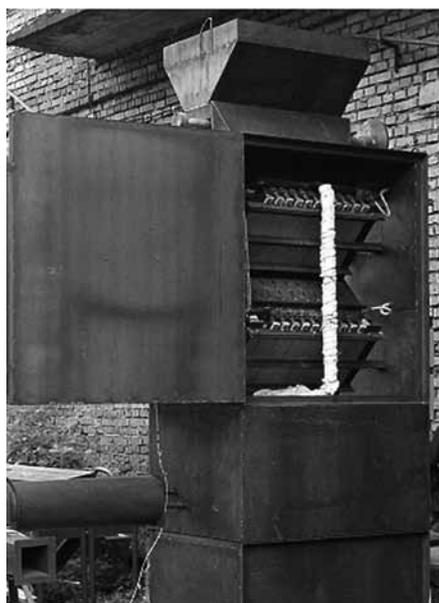
моизоляционным материалом; на рис. 4 — печь со снятыми термокрышками во включенном состоянии.

На этой печи проводились экспериментальные исследования, главной целью которых было определение возможности реализации завершеного теплоусвоения зернами вермикулита и их структурообразования за счет преобразования эксергии этих процессов в энергию механической трансформации в «нулевом» модуле печи при сниженном энергопотреблении.

В работе [1] были рассмотрены аналитические модели процессов теплоусвоения вермикулита и температуропроводности его зерен, по результатам исследований которых дан прогноз на 11 %-ное снижение энергоемкости обжига при снижении температуры обжига на 30 °С (от 750 до 720) при работе печи с «нулевым» модулем на концентрате КВК-4.

В настоящее время ОАО «Ковдорслюда» временно не поставляет вермикулитовые концентраты, поэтому опыты проводили на подобном по размерности сырье, но с большим количеством флогопита и других слабовспучивающихся гидрослюд, с содержанием песка и камней с размерами частиц от 1,5 до 4,5 мм при массовой доле около 12 %. Поставщиком небольшой партии сырья был Институт химии и технологии редкоземельных элементов и минерального сырья (ИХТРЭМС) Кольского научного центра РАН (г. Апатиты Мурманской области), который являлся заказчиком опытной печи.

Фракционный состав комбинированного сырья был указан поставщиком как фракция 2–4 мм при измеренной средней насыпной плотности 955,7 кг/м<sup>3</sup> и влажности 7 %. Для ковдорского концентрата КВК-4, примерно близкого по фракционному составу, средняя насыпная плотность



**Рис. 2.** Опытная печь

составляла 790–800 кг/м<sup>3</sup> [3], а содержание каменистого гранулята (пироксеноливина и других сопутствующих минералов) было не более 6 %.

Так как свойства исходного сырья существенно отличались от свойств типовых ковдорских концентратов, в привычном для них температурном диапазоне 730–780 °С использовавшийся для обжига продукт недовспучивался, поэтому температурный диапазон был смещен в сторону увеличения до 800–1000 °С. Но даже при повышенных температурах предел наименьшей плотности составил 227 кг/м<sup>3</sup>, тогда как типовой концентрат КВК-4 вспучивался до плотности 80–98 кг/м<sup>3</sup>. Кроме того, отличительной чертой вспученной промежуточной формы вермикулит-флогопита является металлический, сталистый цвет. Именно такие оттенки доминировали в большинстве вспученных зерен обожженного продукта.

Методика экспериментов включала:

- начальную установку температуры по прибору управления тепловым режимом печи;
- прогрев печи в течение 1 ч после первой установки с установленными термокрышками и закрытыми створками;
- измерение температуры на поверхности нихрома с помощью штатной термопары щупа пирометра DT-8835 с точностью в диапазоне от -50 до 1000 °С ± 1,5 % показания. Измерение температур на поверхности нихромовых нагревателей проводили по 10 точкам в каждом из трех электрических модулей в центральных зонах;
- расчет среднего по 10 измерениям значения температуры на каждом модуле;
- расчет среднего значения температуры по трем модулям;
- измерение температуры воздуха в зоне его всасывания верхним рекуператором с помощью ртутного градусника с верхним пределом измерений 500 °С;
- подачу сырья барабанным дозатором в течение 10–12 мин;
- взятие не менее трех проб обжигаемого сырья и определение взвешиванием средней насыпной плотности на входе в «нулевой» модуль и на выходе из него;
- определение средней разности насыпной плотности;
- остановку дозатора и новую установку на следующее повышенное значение;
- выдержку во времени для выхода модулей печи на установившийся тепловой режим в течение 20–25 мин;
- повтор операций, начиная с третьей позиции.

Для ограничения зоны движения сырья по модулям печи ширина выходного прохода бункера была сужена металлическими пластинами до 0,42 м, чтобы обеспечить движение по наиболее горячей зоне, в которой проводились измерения температуры.

В табл. 1 приведены результаты экспериментов. По результатам опытов построены за-



Рис. 3. «Нулевой» модуль

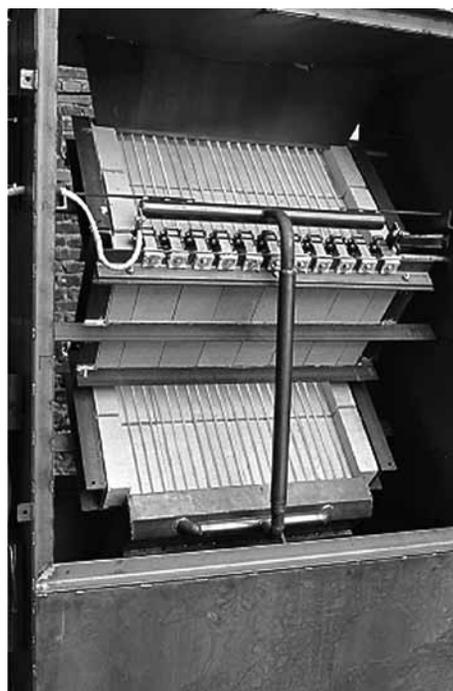


Рис. 4. Печь в режиме нагрева (термокрышки модулей сняты)

висимости насыпной плотности вспучиваемого продукта до входа в «нулевой» модуль (рис. 5, график 1) и после выхода из него (рис. 5, график 2) от средней температуры нагревательных элементов, полученной по измерениям в 10 точках в каждом из трех электрических модулей в центральных зонах.

По мере повышения средней температуры нагревателей разность насыпных плотностей  $\Delta\rho$  уменьшается (см. рис. 5). Так, при 815 °С разность плотностей  $\Delta\rho$  в точках *a* и *b* составляет 53 кг/м<sup>3</sup>, при 875 °С  $\Delta\rho$  между точками *c* и *d* равна 34 кг/м<sup>3</sup>, а на предельной минимальной плотности по кривой 2 (на выходе из «нулевого» модуля) в точках *f* и *e* разность плотностей  $\Delta\rho$  равна 9 кг/м<sup>3</sup>.

Зависимости  $\rho_{\text{вх}}$  и  $\rho_{\text{вых}}$  от температуры (графики 1 и 2) асимптотически примыкают к условной линии предельной минимальной плотности 227 кг/м<sup>3</sup> и определяют ее расположение. Это

Таблица 1. Результаты экспериментов

Опыт	$t_{cp}, ^\circ C$	$\rho_{вх}, кг/м^3$	$\rho_{вх.ср}, кг/м^3$	$\rho_{вых}, кг/м^3$	$\rho_{вых.ср}, кг/м^3$	$\Delta\rho, кг/м^3$
1	801	346; 326; 338	337	298; 301; 282	294	66
2	826	393; 255; 281	323	256; 310; 250	272	44
3	858	347; 255; 301	301	302; 263; 240	294	38
4	890	277; 304; 258	279,5	235; 284; 248; 214	245	29
5	921	284; 244; 232	252	217; 286; 254; 196	238	21
6	953	257; 246; 232	345	261; 212; 216; 227	229	11
7	992	241; 218	229,5	205; 241	223	6,5

\*  $t_{cp}$  — средняя температура нагревателей;  $\rho_{вх}$  — насыпная плотность вспучиваемого продукта на входе в «нулевой» модуль;  $\rho_{вых}$  — на выходе из «нулевого» модуля;  $\rho_{вх.ср}$  и  $\rho_{вых.ср}$  — средние величины;  $\Delta\rho$  — изменение насыпной плотности продукта после прохождения через «нулевой» модуль.

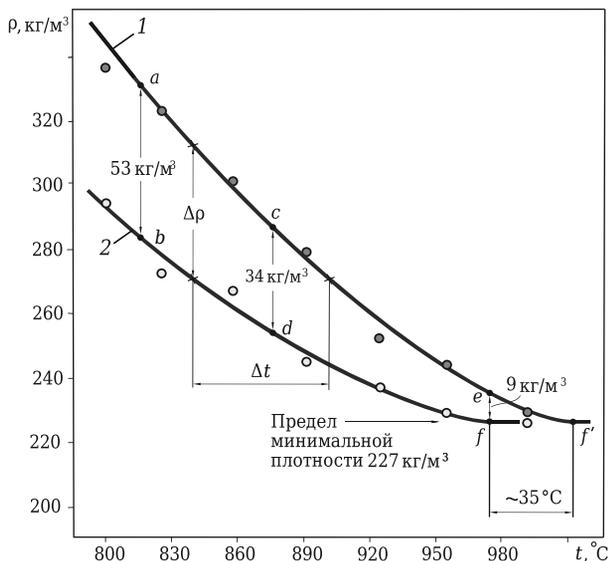


Рис. 5. Изменение плотности  $\rho$  до входа в «нулевой» модуль (1) и после выхода из него (2) в зависимости от температуры  $t$

тот случай, когда конкретное положение точек  $f$  и  $f'$  установить невозможно: они лишь угадываются по областям сближения графиков 1 и 2 с линией минимальной плотности. Поэтому значения  $\Delta\rho$  в точках  $f$  и  $e$  ( $\sim 9 кг/м^3$ ) и разности температур в точках  $f$  и  $f'$  ( $\sim 35 ^\circ C$ ) можно рассматривать лишь как ориентировочные. Тем не менее на них можно опираться, интерпретируя результаты экспериментов и аналитических исследований, выполненных в работе [1].

В работе [4] приведены результаты экспериментов по исследованию процессов дегидратации и вспучивания ковдорских концентратов, выполненных ранее на опытно-промышленных модульно-спусковых печах без «нулевого» модуля. Выборочные данные по обжигу концентрата КВК-4 в трехмодульной печи приведены в табл. 2, из которой видно, что на третьем (нижнем) модуле изменение плотности вспучиваемого вермикулита (разность плотностей на входе и выходе модуля) составило  $8 кг/м^3$ . В опытах, проведенных в настоящей работе, изменение плотности вспучиваемого продукта при его прохождении через «нулевой» модуль составляет  $9 кг/м^3$ .

Таблица 2. Опытно-промышленная печь (обжиг концентрата КВК-4)

Модуль (сверху вниз)	Кажущаяся плотность, $кг/м^3$		Изменение кажущейся плотности на модуле $\Delta\rho_{в}$ , $кг/м^3$
	на входе в модуль $\rho_{вх}$	на выходе из модуля $\rho_{вых}$	
1	540	126	414
2	126	94	32
3	94	86 (на выходе из печи)	8

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эффект «нулевого» модуля очевиден уже из приведенного сравнения, и его можно интерпретировать так: он способен заменить нижний электрический модуль трехмодульной печи без ущерба для качества вспучивания и без снижения температуры накала электронагревателей в оставшихся модулях. Был бы способен, если бы данный результат был получен на концентрате КВК-4.

Для трехмодульной печи плотности на входе и выходе нижнего модуля равны соответственно  $94$  и  $86 кг/м^3$  при  $\Delta\rho = 8 кг/м^3$  (см. табл. 2). Отношение  $\Delta\rho$  к среднему значению плотности на входе и выходе для КВК-4 равно:  $\rho_{от} = 8 / 0,5 \cdot (94 + 86) = 0,089$ .

Для вспучиваемого в наших экспериментах продукта это отношение иное (см. рис. 5):  $\rho'_{от} = 9 / 0,5 \cdot (236 + 227) = 0,039$ , так как его абсолютная плотность намного больше.

Если при  $\rho_{от} = 0,089$  снижение потребляемой мощности составляет треть от общей мощности ( $30,3 \%$ ), то при  $\rho'_{от} = 0,039$  это снижение, исходя из соответствующей пропорции, составит  $0,039 \cdot 33,3 \% / 0,089 = 14,59 \%$ . Тогда, при неизменной производительности удельная энергоемкость обжига должна уменьшиться от  $223,7 мДж/м^3$  для трехмодульной печи [4] до  $\sim 191,1 мДж/м^3$ .

Есть и другой способ определить снижение энергоемкости при применении «нулевого» модуля. Обратимся к графиками 1 и 2 рис. 5. Положение точек  $f$  и  $f'$  на условной линии предельно минимальной плотности показывает, что одинаковая конечная плотность вспучиваемого продукта достигается в печи с «нулевым» модулем при средней температуре нагревателей на  $35 ^\circ C$  меньше. Используя зависимость между потре-

бляемой мощностью печи  $N_n$  и абсолютной температурой  $T$ , К, на поверхности нагревателей [1]

$$N_n = \sigma T^4 f, \quad (1)$$

получим соотношение

$$\frac{N_0}{N} = \frac{T_0^4}{T^4} = \frac{975 + 273}{1010 + 273} = 0,895, \quad (2)$$

где  $\sigma$  — постоянная Стефана – Больцмана;  $f$  — суммарная площадь излучающих поверхностей нагревателей;  $N_0$  — потребляемая мощность печи с «нулевым» модулем, Вт;  $N$  — то же, но без «нулевого» модуля;  $T_0$  и  $T$  — соответствующие температуры, К (в точке  $f \sim 975$  °С, в точке  $f \sim 1010$  °С).

Здесь мы имеем снижение потребляемой мощности и, следовательно, удельной энергоёмкости обжига на 10,5 %.

Такое расхождение экспериментальных результатов (14,59 и 10,5 %) при двух разных подходах, несмотря на некоторую неопределенность (вышеуказанную и обусловленную наличием асимптотических участков на графиках 1 и 2 рис. 5), позволяет утвердиться в правильности полученных результатов. Если взять прогнозные значения, полученное по аналитической модели, 11,25 % [1], то оно укладывается в интервал между эмпирическими данными 10,5 и 14,59 % (среднее значение 12,5 %), полученными на физической модели печи.

Таким образом, эксперименты убедительно показывают, что эксергия, запасенная в крупных зернах вермикулита к моменту их перехода из электрического модуля в «нулевой», эффективно работает, трансформируясь в механическую энергию их структурообразования. Обе аналитические модели процессов теплоусвоения и температуропроводности вермикулита при обжиге в электрических печах с «нулевым» модулем без внешнего источника тепла, подтверждаются результатами проведенных исследований.

Анализ модели температуропроводности в ра-

боте [1] показал, что при коэффициенте полноты теплоусвоения  $k_t = 0,876$  время дополнительного нахождения вермикулита в «нулевом» модуле должно составлять не менее 1,03 с. Эксперименты по определению времени движения вспучиваемого продукта в опытной печи без дополнительного модуля и с ним проводили методом «просыпки» порций вспученного вермикулита.

Пробу материала объемом 0,1 дм<sup>3</sup> помещали в полый короткий цилиндр диаметром 62 и высотой 0,35 мм, устанавливаемый в верхней части первого (верхнего) модуля. После подъема цилиндра проба начинала движение, пересыпаясь по трем электрическим модулям, а затем по «нулевому» модулю. Фиксировали время начала и окончания выхода материала из нижнего электрического модуля печи и время начала и окончания выхода материала из «нулевого» модуля. В каждом опыте выполнялось 6 «просыпок». Замеры времени проводили на холодной печи с помощью электронного секундомера. Результаты измерений приведены в табл. 3.

Так называемое дополнительное время  $\tau_{\text{доп}}$ , или среднее время прохождения вермикулита по «нулевому» модулю, определяется разностью  $\tau_{\text{доп}} = 3,12 - 1,61 = 1,51$  с. Это на 46,6 % больше, чем дополнительное время, рассчитанное по аналитической модели.

По-видимому, увеличение дополнительного времени и приводит к тому, что экспериментальный результат превышает прогноз: 12,5 % > 11,25 %. Следовательно, можно ввести корректировку и снизить значение коэффициента полноты  $k_t$  для модели теплоусвоения, приняв его равным 0,85, что соответствует дополнительному времени 1,51 с [1].

Выше была отмечена тенденция к уменьшению разности насыпных плотностей  $\rho_{\text{вх}}$  и  $\rho_{\text{вых}}$  по мере возрастания средней по модулям температуры на поверхностях электрических нагревателей. Рассмотрим отношения приращений плотности

Таблица 3. К определению времени прохождения вермикулита в печи

Опыт	Время, с		Среднее время прохождения через печь, с	Среднее время по результатам 6 опытов, с
	до выхода первой частицы	выхода последней частицы		
<i>Результаты «просыпки» вермикулита в трехмодульной печи без дополнительного модуля</i>				
1	1,86	3,33	1,665	1,61
2	1,76	3,23	1,615	
3	1,62	3,00	1,50	
4	1,36	3,39	1,695	
5	1,61	3,00	1,50	
6	1,63	3,28	1,69	
<i>Результаты «просыпки» вермикулита в трехмодульной печи с дополнительным модулем</i>				
1	2,43	3,82	3,125	3,12
2	2,59	3,64	3,12	
3	2,35	3,64	3,00	
4	2,35	3,81	3,08	
5	2,58	3,74	3,16	
6	2,52	4,09	3,31	

$\Delta\rho$  к приращению соответствующей температуры  $\Delta t$  (см. рис. 5). Достаточно трех значений, чтобы количественно проследить тенденцию.

Значениям  $\Delta\rho$ , равным 53, 34 и 9 кг/м<sup>3</sup>, соответствуют отношения  $\Delta\rho/\Delta t$ :

$53 / 65 = 0,815$ ;  $34 / 55 = 0,618$ ;  $9 / 35 = 0,257$  кг/(м<sup>3</sup>·К).

Отношения потребляемой мощности, рассчитанной с учетом формул (1) и (2), позволяют определить соответствующий процент ее снижения:

– при  $\Delta\rho = 53$  кг/м<sup>3</sup>  $\frac{T_0^4}{T^4} = \frac{816 + 273}{881 + 273} = 0,793$ ;  
энергопотребление снизится на 20,7 %;

– при  $\Delta\rho = 34$  кг/м<sup>3</sup>  $\frac{T_0^4}{T^4} = \frac{876 + 273}{931 + 273} = 0,829$ ;  
энергопотребление снизится на 17,1 %;

– при  $\Delta\rho = 9$  кг/м<sup>3</sup>  $\frac{T_0^4}{T^4} = \frac{975 + 273}{1010 + 273} = 0,895$ ;  
энергопотребление снизится на 10,5 %.

По мере удаления от предельной минимальной плотности в область больших значений конечной плотности (в зону неполного вспучивания продукта), эффективность «нулевого» модуля возрастает. Это видно из отношений приращений (производная  $dp/dT \rightarrow \max$ ) и снижения потребляемой мощности: от 10,5 к 20,7 %.

Конечно, уменьшать потребляемую мощность и удельную энергоемкость обжига за счет ухудшения качества вспученного вермикулита нецелесообразно. Но учитывая эту очевидно положительную тенденцию «нулевой» модуль можно устанавливать не в конце последовательного сопряжения всех модулей печи, а предпоследним, чтобы увеличить его эффективность. При этом последним будет типовой электрический модуль.

Возможны и другие комбинации. Например, два верхних модуля электрические, затем — «нулевой» модуль, четвертый — электрический, а последний — второй «нулевой» модуль.

Подобные комбинации, примененные в печах с последовательно-параллельным сопряжением модулей (ППС-печи) [5], способны значительно повысить энергоэффективность обжига верми-

кулитовых концентратов и конгломератов, но эта тема отдельного исследования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволяют уточнить новую модель теплоусвоения с учетом коэффициента полноты  $k_t$ , равного 0,85:

$$Q_{\Sigma} = k_b k_m (Q_x + Q_b + Q_n + Q_r + Q_c) + 0,85 \cdot k_b k_k (Q_x + Q_b + Q_n + Q_r + Q_c) + (1 - k_b) \cdot (Q_n + Q_{\phi}),$$

где  $Q_{\Sigma}$  — суммарная энергия, поглощаемая вермикулитом и сопутствующим инертным материалом при незавершенном теплоусвоении в печах с неэлектрифицированным «нулевым» модулем;  $k_b$  — массовая доля вермикулита в исходном концентрате;  $k_m$  и  $k_k$  — массовые доли вермикулита мелкой и крупной фракций в исходном концентрате;  $Q_x$  — энергия дегидратации химически связанной воды;  $Q_b$  — энергия фазового перехода адсорбированной и гидратной воды;  $Q_n$  и  $Q_r$  — энергия перегрева водяных паров и адсорбированных газов;  $Q_c$  — эксергия, накопленная в крупных зернах;  $Q_n$  — теплота нагрева инертного материала;  $Q_{\phi}$  — теплота испарения физической воды, адсорбированной им [1].

При этом дополнительное время  $\tau_{\text{доп}}$  нахождения вермикулита в «нулевом» модуле должно составлять от полного времени движения в печи не менее  $1,51 / 3,12 = 0,48$ , или 48 %.

Энергетический потенциал инертного материала и мелких фракций вермикулита, вносимый в «нулевой» модуль, не изменяется [1]. Однако можно усилить лучистый перенос тепла на зерна относительно крупных фракций за счет сужения «русла» так, чтобы по мере движения потока вспучиваемого вермикулита расстояние между зернами оставалось предельно малым на всем протяжении движения в «нулевом» модуле. Одним из вариантов технического решения является модуль с переменным сечением [6]. Но этот вопрос требует отдельного исследования.

## Библиографический список

1. **Нижегородов, А. И.** Преобразование эксергии вермикулита в энергию его механической трансформации при обжиге в электропечах с «нулевым» модулем / А. И. Нижегородов, А. В. Звездин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 5. — С. 19–25.
2. **Пат. 154263, Российская Федерация, МПК F 27 В 9/06.** Электрическая печь для обжига вермикулитовых концентратов / Нижегородов А. И., Звездин А. В.; заявитель и патентообладатель Иркутский государственный технический университет (ФГБОУ ВО ИРНИТУ), г. Иркутск. — № 2015112982/02; заявл. 08.04.2015; опубл. 20.08.2015, Бюл. № 23.
3. **Нижегородов, А. И.** Технологии и оборудование для переработки вермикулита: оптимальное фракционирование, электрический обжиг, дообогащение / А. И. Нижегородов. — Иркутск: изд-во ИрГТУ, 2011. — 172 с.

4. **Нижегородов, А. И.** Энерготехнологические агрегаты для переработки вермикулитовых концентратов / А. И. Нижегородов, А. В. Звездин. — Иркутск: изд-во ИРНИТУ, 2015. — 250 с.

5. **Пат. 85993, Российская Федерация, МПК F 27 В 15/00.** Печь для обжига вермикулита / Нижегородов А. И.; заявитель и патентообладатель А. И. Нижегородов, г. Иркутск. — № 2009114125/22; заявл. 14.04.09; опубл. 20.08.09, Бюл. № 23.

6. **Пат. 155942, Российская Федерация, МПК F 27 В 9/06.** Электрическая печь для обжига вермикулитовых концентратов / Нижегородов А. И.; заявитель и патентообладатель А. И. Нижегородов, г. Иркутск. — № 2015108580/02; заявл. 11.03.15; опубл. 20.10.15, Бюл. № 29. ■

Получено 16.03.16

© А. И. Нижегородов, А. В. Звездин, 2016 г.

Д. т. н. И. Д. Кашеев<sup>1</sup>, к. т. н. К. Г. Земляной<sup>1</sup> (✉), С. А. Поморцев<sup>2</sup>,  
А. Г. Валуев<sup>2</sup>, Ю. А. Борисова<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> ООО «Огнеупор», г. Магнитогорск, Россия

<sup>3</sup> ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат», г. Магнитогорск, Россия

УДК 666.762.81-494:[666.762.32:621.746.329

## АРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДИСТЫМИ ВОЛОКНАМИ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ\*

Рассмотрена возможность применения углеродных волокон как армирующего элемента в структуре периклазоуглеродистых огнеупоров. Приведены результаты лабораторных и опытно-промышленных испытаний.

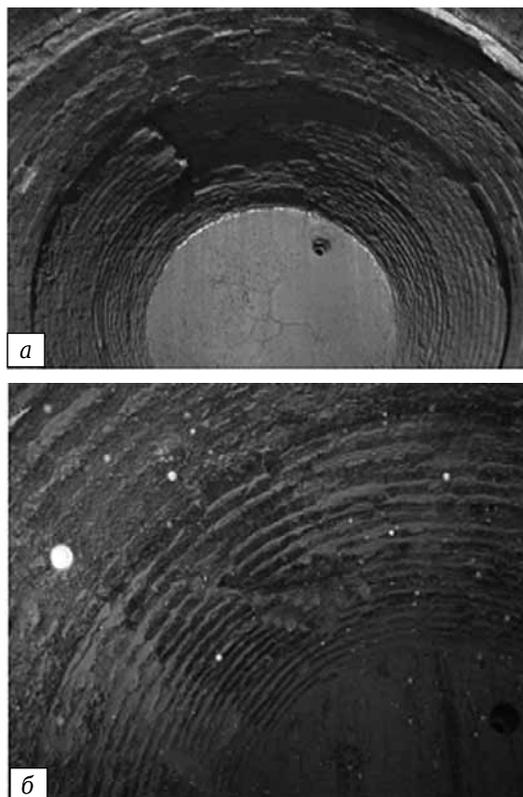
**Ключевые слова:** углеродные волокна, армирование, периклазоуглеродистые огнеупоры, предел прочности при изгибе, предел прочности при растяжении.

**Ш**ирокое внедрение в последние 15 лет углеродсодержащих (периклазоуглеродистых) огнеупоров в сталеплавильное производство позволило в несколько раз повысить стойкость основных тепловых агрегатов черной металлургии: конвертеров, дуговых печей, сталеразливочных ковшей [1–3]. Повышение стойкости достигнуто за счет комплекса уникальных свойств углеродсодержащих огнеупоров — сочетания высокой огнеупорности и температуры начала деформации под нагрузкой, механической прочности и химической стойкости. Однако в настоящее время наблюдается стабилизация роста улучшения свойств углеродсодержащих огнеупоров, обусловленная как техническими, так и экономическими причинами, связанными с качеством исходного сырья, связующих композиций, проектированием структуры изделий, используемым оборудованием.

При этом основными причинами разрушения углеродсодержащих огнеупоров являются окисление углеродистой составляющей — графита и коксового остатка связующего [4], низкое качество огнеупорного заполнителя и графита [5, 6], что ухудшает механические свойства и снижает коррозионную стойкость огнеупора. Еще одним важным фактором разрушения углеродсодержащих огнеупоров в последнее время все чаще становится их недостаточная термостойкость (трещиностойкость), одним из типич-

ных проявлений которой является характерное разрушение футеровки сталеразливочного ковша в виде вертикальной трещины (рис. 1).

Один из традиционных способов повышения трещино- и термостойкости огнеупорных изделий — метод армирования волокнами. В структуре огнеупора волокна служат «полезными» дефектами, которые останавливают распространение трещин, а с другой стороны, повышают прочность композиционного материала,



**Рис. 1.** Характерный вид разрушения периклазоуглеродистой футеровки сталеразливочного ковша в виде вертикальной трещины

\* Первая часть статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 12 за 2015 г.

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

предотвращая катастрофическое разрушение конструкции.

Известны работы по армированию жаростойких материалов металлическими волокнами и другими материалами: нитевидными и игольчатыми монокристаллами муллита и карбида кремния, углеродистыми нанотрубками, углеродными и другими волокнами [7–11].

Из всего многообразия армирующих материалов для периклазоуглеродистых (и всех других углеродистых) огнеупоров наиболее перспективны углеродные волокна (CNF) [12] ввиду высоких показателей их механических свойств и полной совместимости с материалами огнеупора. Нормативные показатели углеродных волокон приведены ниже:

Диаметр волокна, мкм.....	6–9
Предел прочности при растяжении одиночного волокна, МПа, не менее..	2500
Модуль упругости при растяжении одиночного волокна, ГПа, не менее...	180
Плотность волокна, г/см <sup>3</sup> .....	1,68–1,80
Удлинение при разрыве одиночного волокна, %, не менее.....	0,8
Влажность, %, не более.....	1

Микроармирование огнеупоров дисперсными углеродными волокнами позволяет создать необходимый запас прочности, сохраняя целостность изделия, обеспечивая улучшение дополнительного комплекса свойств композита: повышение долговечности, снижение усадочной деформации, повышение трещиностойкости и ударной вязкости.

В первой части статьи [11] рассмотрена возможность применения углеродных волокон, уменьшения содержания чешуйчатого графита и улучшения технологических свойств от применения CNF [12].

В продолжение работ с использованием в шихте CNF были изготовлены образцы размером 115×40×40 мм, на которых проведено определение предела прочности при изгибе по ГОСТ 23775, и образцы размером 115×25×25 мм для определения предела прочности при растяжении. В качестве контрольного образца (№ 2) использовался образец аналогичного периклазоуглеродистого состава без CNF (табл. 1).

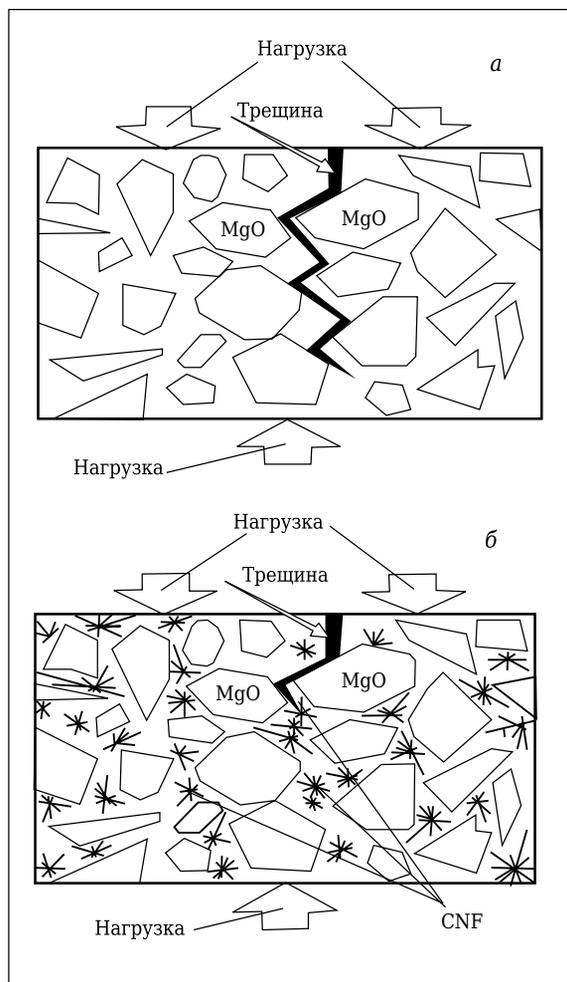
Из полученных результатов можно сделать вывод, что применение углеродных волокон увеличивает прочность образцов при изгибе на 20 %, при растяжении на 13 %. Можно предположить, что при приложении внешней нагрузки к пери-

**Таблица 1. Результаты определения прочности, МПа**

Предел прочности	Образец № 1	Образец № 2
При изгибе	16,8–17,6	13,9–14,6
	17,1	14,2
При растяжении	39,6–31,2	33,7–27,6
	34,3	30,1

клазоуглеродистому изделию без добавки CNF трещина зарождается, как правило, в матрице и распространяется по ней через все изделие вследствие ее меньшей прочности и большей жесткости ввиду наличия стеклообразного коксового остатка (см. рис. 2, а). В случае армирования структуры короткими волокнами (например, CNF) распространение трещины тормозится в микротрещинах, образовавшихся между матрицей и волокном, а также на границе между углеродными волокнами и матрицей (см. рис. 2, б). Основным механизмом торможения является диссипация энергии, сконцентрированной в устье трещины по сдвиговому механизму торможения, а также на поверхности ослабленного сцепления матрицы с армирующими волокнами [13, 14].

Для подтверждения «армирующих» эффектов углеродного волокна была выпущена опытно-промышленная партия изделий. Подготовку исходных материалов для выпуска опытной партии проводили по существующей в ООО «Огнеупор» технологии, добавку CNF перед введением в шихту обрабатывали поверхностно-активными веществами для гомогенного рас-



**Рис. 2.** Механизм образования трещины в материале: а — без волокон, б — с волокнами

пределения волокон в шихте. Формовочную массу готовили в промышленном планетарном смесителе «Айрих», изделия формовали на прессе «Лайс» под давлением 150 МПа. Термообработку изделий проводили в течение 30 ч с выдержкой при максимальной температуре 230 °С в течение 2 ч.

Опытными изделиями была выполнена футеровка части стен и шлакового пояса сталеразливочного ковша кислородно-конвертерного цеха ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат»: правая сторона от сливной — опытными изделиями, левая сторона — серийными. Сравнительные показатели серийных и опытных изделий представлены в табл. 2. При горячем ремонте на 42-й плавке визуально правая сторона ковша не отличалась от левой, разгары отсутствовали. Ковш выведен из эксплуатации при стойкости рабочей футеровки стен 82 плавки из-за вертикальных разгаров в зоне, футерованной серийными изделиями (рис. 3).

При ломке футеровки центральной части ковша, выложенной серийными изделиями, отмечено 5 разгаров, из них наибольший глубиной 35, шириной 20 и длиной 2000 мм. В зоне футеровки из опытных изделий отмечен один небольшой разгар. Для оценки состояния опытной футеровки были выполнены замеры ее остаточных толщин по всей высоте кладки. Остаточная толщина футеровки и износ различных зон приведены в табл. 3.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В условиях эксплуатации периклазоуглеродистых изделий в сталеразливочных ковшах футеровка подвергается постоянным циклам нагрева (при наливке стали) и охлаждения (при сливе, транспортировке, подготовке к разливке) с перепадом температур до 700 °С, поэтому термостойкость — один из основных показателей, регламентирующих стойкость огнеупорных изделий. Армирование углеродными волокнами позволяет повысить термостойкость на 30 %.

Введение углеродных волокон позволяет также снизить количество вводимого графита с 7 до 4 % при сохранении показателей химической стойкости, окисляемости и мощности обезуглероженного слоя на уровне, соответствующем серийным изделиям.

Анализ величин температурного коэффициента линейного расширения свыше 1000 °С серийных и армированных изделий показывает, что меньшие величины и изменения в поведении характерны для армированных изделий. На контрольном образце до 1174 °С происходит равномерный рост изделия, с 1174 до 1400 °С идут усадочные процессы. На образцах с добавкой углеродистого волокна при температурах выше

Таблица 2. Показатели серийных и опытных изделий

Показатели	Опытные изделия	Серийные изделия
Предел прочности при сжатии, МПа	59,4	52,4
Открытая пористость, %	4,0	4,2
Содержание, %:		
MgO	96,0	95,9
C	9,33	10,0



Рис. 3. Экспериментальный ковш после службы

Таблица 3. Остаточная толщина футеровки и износ экспериментального ковша (№ 33)

Зона футеровки	Кладка	Остаточная толщина футеровки, мм	Износ, мм за плавку
Стена	Опытная	100–110	1,2–1,1
	Серийная	80–90	1,5–1,3
Шлаковый пояс	Опытная	80–90	2,9–2,6
	Серийная	80–90	2,9–2,6

1200 °С рост образцов замедляется, но усадка не наблюдается.

Введение CNF в лабораторные образцы увеличивает их пределы прочности относительно показателей серийных образцов ковшевых изделий при растяжении на 13 %, при изгибе на 20 %, при сжатии на 13 %.

В зоне стен износ опытных изделий ниже, чем у серийных, на 0,2 мм за плавку, что позволяет прогнозировать увеличение ресурса стойкости футеровки сталеразливочных ковшей с применением углеродного волокна на 5–7 плавков.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана промышленная технология армирования ковшевых периклазоуглеродистых изделий углеродными волокнами. Введение армирующих волокон в структуру ковшевых изделий позволяет улучшить физико-химические и механические свойства изделий, снизить износ на 0,2 мм за плавку и повысить стойкость футеровки на 5–7 плавков.

**Библиографический список**

1. **Вислогозова, Э. А.** Повышение стойкости футеровок металлургических агрегатов — существенный вклад в стабильную и эффективную работу конвертерного цеха / Э. А. Вислогозова, О. В. Долматов, В. М. Кулик [и др.] // *Сталь*. — 2013. — № 9. — С. 45–49.
2. **Аксельрод, Л. М.** Настоящее и перспективы развития производства огнеупорных материалов в СНГ в 2011–2020 гг / Л. М. Аксельрод // *Новые огнеупоры*. — 2011. — № 6. — С. 10–28.
3. **Aneziris, C. G.** Magnesia carbon bricks — a high duty refractory material / C. G. Aneziris, D. Borzov, J. Ulbricht // *Interceram Refractories Manual*. — 2003. — № 2. — P. 22–27.
4. **Окке, С.** Характеристика окислительных процессов в углеродсодержащих огнеупорных материалах для металлургии / С. Окке, С. Андре, Ж. П. Эраув [и др.] // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 2008. — № 1. — С. 55–60.
5. **Вислогозова, Э. А.** Анализ влияния качества периклазоуглеродистых огнеупоров на свойства футеровки конвертеров / Э. А. Вислогозова, И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной // *Новые огнеупоры*. — 2013. — № 3. — С. 129–133.
6. **Visloguzova, E. A.** Analysis of the effect of periclase-carbon refractory quality on converter lining life / E. A. Visloguzova, I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2013. — Vol. 54, № 2. — P. 83–87.
7. **Борисенко, О. Н.** Влияние вида модификатора и периклазового заполнителя на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров на фенолформальдегидной смоле / О. Н. Борисенко, Г. Д. Семченко // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 2008. — № 7. — С. 11–15.
8. **Карпинос, Д. М.** Армирование корундовой керамики нитевидными кристаллами муллита / Д. М. Карпинос, Е. П. Михащук, В. М. Грошева [и др.] // *Огнеупоры*. — 1979. — № 12. — С. 34–36.
9. **Жариков, Е. В.** Упрочнение многослойными углеродными нанотрубками композиционных материалов системы  $Al_2O_3 - MgO$  / Е. В. Жариков, Ч. Т. Т. Зыонг, П. П. Файков [и др.] // *Перспективные материалы*. — 2015. — № 12. — С. 5–14.
10. **Кащеев, И. Д.** Использование углеродных волокон в огнеупорных материалах / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, С. А. Подкопаев [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2010. — № 10. — С. 15–20.
11. **Поморцев, С. А.** Армирование углеродистыми волокнами периклазоуглеродистых огнеупоров / С. А. Поморцев, И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2015. — № 12. — С. 18–20.
12. **Демчук, В. А.** Пористая стеатитовая керамика, армированная углеродным волокном / В. А. Демчук, Г. Б. Щекина, Б. Б. Калиниченко // *Естественные и технические науки*. — 2014. — № 2. — С. 24–27.
13. **Yoshinori, Matsuo.** Strengthening of  $MgO-C$  brick by addition of  $MgO$  supported carbon nanofiber / Yoshinori Matsuo, Masato Tanaka, Jyouki Yoshitomi [et al.] // *Taikabutsu Refractories*. — 2014. — № 6. — P. 182–187.
14. **Портной, К. И.** Структура и свойства композиционных материалов / К. И. Портной, С. Е. Салибеков, И. Л. Светлов [и др.]. — М. : Машиностроение, 1979. — 255 с. ■

Получено 19.02.16

© И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, С. А. Поморцев, А. Г. Валуев, Ю. А. Борисова, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**ICC6 — 6-й международный конгресс по керамике  
«От лаборатории к производству»**

21-25 августа 2016 г.  
г. Дрезден, Германия

[www.icc-6.com](http://www.icc-6.com)

К. т. н. Е. С. Горланов<sup>1</sup>, д. т. н. В. Ю. Бажин<sup>2</sup> (✉), С. Н. Фёдоров<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ООО «ЭКСПЕРТ-АЛ», Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, Россия

УДК 669.713

## КАРБИДООБРАЗОВАНИЕ НА СМАЧИВАЕМОЙ АЛЮМИНИЕМ КАТОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕГРАФИТОВОЙ ФУТЕРОВКИ

В качестве защиты поверхности катодных блоков и всей футеровки электролизера предложено использование соединений бора и титана в виде активной подложки из своих карбидов (TiC или B<sub>4</sub>C), которые в условиях последовательного электроосаждения при трансформации и реакционных переходах создают смачиваемый алюминием слой. Проведено изучение совместных процессов синтеза смачиваемых покрытий и механизма карбидообразования в поверхностных слоях углеродного катода. Предложены к обсуждению возможные процессы образования карбида алюминия при его переходе в карбооксидные приповерхностные субстанции.

**Ключевые слова:** карбид алюминия, карбооксидная суспензия, диборид титана, алюминий, катодная футеровка, смачиваемое покрытие, электрохимическое борирование.

### ВВЕДЕНИЕ

Повышение стойкости углеграфитовой футеровки электролизера в условиях агрессивной среды криолит-глиноземного расплава — стратегическая задача алюминиевой промышленности. В последнее время в связи увеличением амперной нагрузки, а следовательно, и повышением катодной плотности тока при интенсивном воздействии слоя жидкого алюминия (20–25 см) на катодную углеграфитовую футеровку мощных алюминиевых электролизеров возникают проблемы, связанные с появлением локальных разрушений, механического износа и химической эрозии, особенно ее поверхности.

Ранее во многих работах детально обсуждались процессы и механизмы электрохимического и химического синтеза соединений в плотном поверхностном слое угольного катода, ответственных за эффект его смачивания жидким алюминием. В публикации [1] представлены комплексные и систематические исследования по созданию смачиваемых алюминием Ti–B–C-покрытий на углеграфитовом катоде. Однако при этом не рассмотрены и системно не изучены в полном объеме процессы карбидообразования на некоторых участках катодного поверхностного слоя футеровки.

Представляет научно-технический интерес развитие и более глубокое уточнение процессов и проблем, связанных с высокотемпературным

электрохимическим синтезом смачиваемых алюминием покрытий на катодной поверхности футеровки алюминиевых электролизеров. Работу проводили по двум направлениям [1]:

- последовательного электроосаждения компонентов соединения (Ti и B) из криолитового расплава;

- электрохимического борирования углерод-титановой катодной поверхности.

### РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА

Предполагалось, что первый осаждаемый компонент на катодной углеродной поверхности в течение достаточного периода времени должен сформировать слой активной подложки из карбидов (TiC или B<sub>4</sub>C). Далее должно происходить взаимодействие с карбидным слоем и углеродом катода до образования комплексных соединений в системе Ti–B–C. Смачиваемый алюминием слой формируется только на поверхности углеродного катода в ограниченные сроки пускового периода электролизера (72 ч) и при повышенных концентрациях титана и бора в электролите. Эксперименты в лабораторных условиях проводили на электролитической ячейке при температуре электролита 990 °С и плотности тока 0,7–1,3 А/см<sup>2</sup>.

Многочисленные попытки в условиях электролизного эксперимента получить и определить визуально сплошной Ti–B–C-слой на углеродной поверхности приводили только к смачиванию катода толстым слоем электроосажденного алюминия (рис. 1).

Однако при более точном электронномикроскопическом исследовании этот эффект



В. Ю. Бажин  
E-mail: bazhin-alfoil@mail.ru

можно квалифицировать как «псевдосмачиваемость», поскольку контакт алюминия с поверхностью в основном реализуется через мало подвижный слой электролита толщиной 50–200 мкм. Рентгенофазовый анализ (РФА) также не позволил обнаружить в пробах с поверхности катода ожидаемых соединений, которые могли быть ответственными за смачиваемость, —  $TiB_2$  и  $TiC$ . Для уточнения процессов на катодной поверхности был выполнен SEM-EDS анализ участков образцов с поэлементным картированием выбранного участка футеровки.

Установлено, что на поверхности углеродного катода появился зазор, заполненный электролитом. В этом месте поверхность катода пропитана  $NaF$ . Поэлементный состав электролитной прослойки был определен энергодисперсионным анализом по линии сканирования при переходе  $Al-C$  с шагом 75 мкм, обнаружен также участок повышенных концентраций  $Na$ ,  $Al$  и  $F$ , которому соответствует слой электролита толщиной 150 мкм с высоким содержанием натрия (рис. 2).



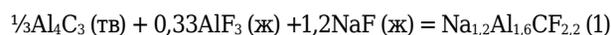
Рис. 1. Поверхность катодной футеровки при контакте со слоем алюминия



Рис. 2. Микроструктура образца при контакте расплава с образцом.  $\times 55$

В электролитном слое присутствуют частицы карбидов бора  $B_4C$  и титана  $TiC$ , но в электролите и далее в углеводе титан практически отсутствует (0,3 мас. %), а соотношение алюминия к углеводу близко по составу к  $Al_4C_3$ . Поэтому наиболее вероятным следует считать насыщение этого слоя растворенным карбидом алюминия, который был обнаружен при помощи РФА в поверхностной пробе образца в количестве 3,22 мас. %.

Состав слоя электролита при условии связывания части углерода с бором и титаном можно обозначить как комплекс  $1,2NaF \cdot 0,33AlF_3 \cdot \frac{1}{3}Al_4C_3$ . Очевидно, что это соединение является продуктом растворения карбида алюминия в криолите:



Таким образом, слой, полученный между жидким алюминием и углеродом, представляет собой смесь продуктов растворения карбида алюминия с карбидами бора и титана  $Al_4C_3 + B_4C + TiC$ . Это подтверждает тот факт, что появление слоя электролита между алюминием и углеродной поверхностью происходит после появления пленки  $Al$  на катоде.

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ БОРИРОВАНИЕ УГЛЕРОД-ТИТАНОВОГО КАТОДА

Способ предполагает восстановление бора на поверхности футеровки, которая в своем составе имеет металлический титан и его оксиды. Как и в предыдущем случае, эксперименты проводили в лабораторной электролитической ячейке 100 А при температуре расплава 990 °С и плотности тока 0,7–1,3 А/см<sup>2</sup>.

После испытаний визуально подтвержден эффект смачивания углеродной поверхности присутствием алюминиевого слоя на катоде. Методами РФА и SEM-EDS исследований поверхностного слоя катода обнаружены соединения  $TiC$  и  $TiB_2$ , ответственные за эффект смачивания. Электронная микроскопия на каждом из образцов (шлифов) проводилась на участках границы алюминий – углерод, в результате зафиксировано наличие смачиваемого покрытия.

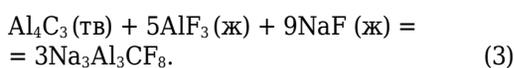
Подтверждением и уточнением локального расположения смачиваемого слоя являются результаты поэлементного EDS-картирования данного участка. Анализ свидетельствует о присутствии соединений, ответственных за эффект смачивания, в системе  $Ti-B$  или, точнее,  $Ti-B-C$ , поскольку бориды находятся в приповерхностном углеродном слое. По результатам анализа обнаружено совместное присутствие титана, бора и углерода между точками 5 и 9 линии сканирования (рис. 3).

Состав твердого раствора в точках 5 и 6 соответствует  $TiB_{7,3}C_{4,1}$  и  $TiB_{6,4}C_{8,4}$ . Между слоем  $Al$  и слоем  $Ti-B-C$  другие фазы отсутствуют, что свидетельствует о полной смачиваемости катодной поверхности алюминием. Представляет

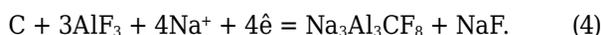
интерес и область, насыщенная карбидными соединениями и компонентами электролита, толщиной 100–200 мкм, которая находится между углеродным массивом и смачиваемым Ti–B–C-слоем. Соотношение элементов Al : C : O по краям области у поверхности углеродного тела и смачиваемого слоя соответствует составу оксикаридов алюминия:



В точке 14 (см. рис. 3) наблюдается соотношение элементов, приближенное по составу к карбиду алюминия, который можно представить как  $Al_{3,4}C_3$ . В точке 13 соотношение компонентов соответствует составу  $3NaF \cdot 1,7AlF_3 \cdot \frac{1}{3}Al_4C_3$ , который можно интерпретировать как  $Na_3Al_3CF_8$ . Это соединение по Р. Одегарду [2, 3] является продуктом растворения  $Al_4C_3$ :



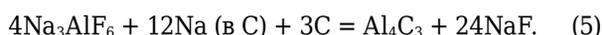
С другой стороны, Гудбрэндсен в работе [4] обнаружил, что  $Na_3Al_3CF_8$  является продуктом электрохимического растворения углерода на катоде:



Впоследствии М. Черенкова с соавторами [5] проанализировала продукты реакции растворения углерода и  $Al_4C_3$  в криолите методами рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии,  $Na_3Al_3CF_8$  является продуктом растворения как углерода, так и  $Al_4C_3$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез  $TiB_2$  и  $TiC$  на неоднородной поверхности углеродного катода при электрохимическом восстановлении оксидов титана и бора из криолитового расплава происходит только на локальных участках, физически и энергетически удовлетворяющих условиям осаждения компонентов покрытия. Недостаточные смачивающие свойства такой поверхности приводят к тому, что присутствующий фильтрат электролита перераспределяется в объеме катода и вытесняет слой алюминия от поверхности сначала через участки, не имеющие соединений карбида/борида титана, а затем при достижении определенной толщины и по всей поверхности. При этом создаются условия для образования карбидов алюминия. Механизмы образования карбида алюминия хорошо известны [5]:



Но на поверхности катода в первую очередь проходит процесс прямого химического взаимодействия исходных элементов:

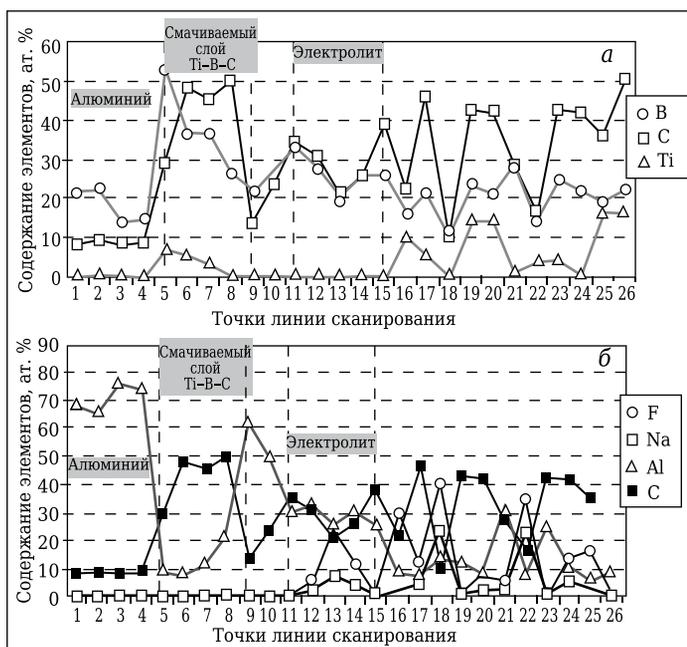
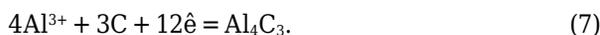


Рис. 3. Результаты EDS-анализа по линии точечных спектров (шаг 75 мкм): а — изменение концентраций компонентов образца; б — содержание примесей в слое электролита

или параллельно электрохимический процесс:



При наличии слоя электролита между катодом, частично покрытым смачиваемым покрытием, и слоем алюминия механизм образования густой суспензии из боридов ( $Ti_xC_y$ ,  $Ti_xB_y$ ,  $Al_xB_y$ ,  $Al_xO_yC$ ,  $Al_xC_y$  и др.) схематично можно представить следующим образом. Вначале образующиеся на поверхности катода фрагменты смачиваемого слоя — дибориды и карбиды титана, а также карбид алюминия растворяются в слоях электролита, образуя  $Al-Ti-B-O-C$ -суспензию, которая, по-видимому, и является субстанцией, вызывающей смачивание катодной поверхности алюминием. С другой стороны, в промышленных условиях электролиза при длительности процесса более 72 ч слой этой суспензии без подпитки Ti–B–C-соединениями переходит в более тонкий слой электролита с последующей потерей смачивания алюминием катодной поверхности.

Другая ситуация складывается при электрохимическом борировании катодной углерод-титановой поверхности. Этот способ в заданном интервале времени позволяет создать Ti–B–C-смачиваемый слой на поверхности катода. Одновременно слой в виде раствора оксикаридов образуется между смачиваемым слоем и поверхностью катода. Источником алюминия для участия в процессе карбидообразования служит смачивающий катод жидкий расплав, который осаждается на его поверхности и проникает через поры  $TiB_2$ -покрытия. Наличие пор в смачиваемом слое можно обнаружить при анализе

выделенной на рис. 4 области, представляющей участок слоев электролита и металла со стороны катодной поверхности.

В композиционном контрасте в светлом поле обозначены белым цветом анализируемые точки, состав которых соответствует  $TiB_2$ , т. е. смачиваемому слою (см. таблицу).

Точки на карте алюминия соответствуют образованиям размером 2 мкм различной формы (отмечены стрелками) и соответствуют слою алюминия, осажденному на катоде и проникшему на 2 мкм в поры борид-титанового покрытия. Однако пропитка Ti-B-слоя алюминием неравномерна, поэтому отпечатки верхней части фильтра имеют различную форму, повторяющую профиль катодной поверхности.

При одновременном контакте электролита с углеродом и покрытием в катодном слое может

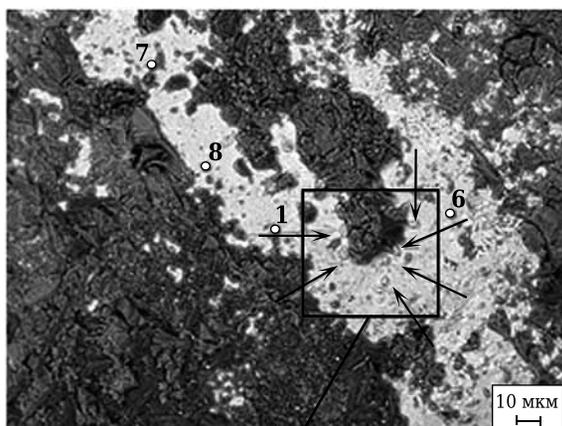


Рис. 4. Микроструктура выделенной области катодной футеровки: 1, 6–8 — анализируемые точки

Результаты энергодисперсионного анализа

Точка	Линейные спектры, ×500, ат. %					Ti <sub>x</sub> By
	B	Ti	F	Na	Al	
1	62,28	32,09	4,21	0,39	1,03	TiB <sub>1,94</sub>
6	74,42	23,26	1,54	0,31	0,46	TiB <sub>3,2</sub>
7	59,87	31,44	4,48	0,89	1,92	TiB <sub>1,9</sub>
8	66,22	28,68	2,38	0,57	2,15	TiB <sub>2,3</sub>

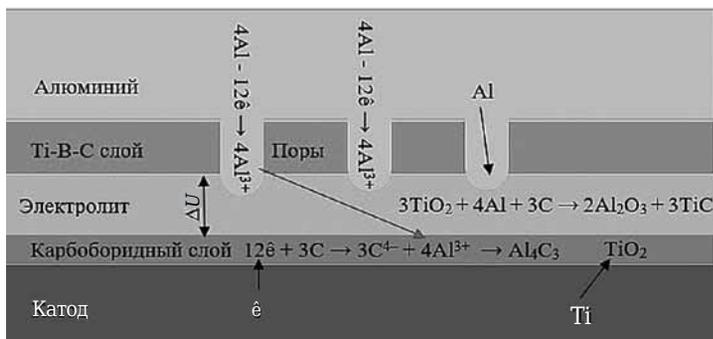


Рис. 5. Механизм нейтрализации карбидообразования  $Al_4C_3$  на поверхности катода

возникать градиент потенциала  $\Delta U$ . При взаимодействии алюминия и углерода происходят электрохимические процессы:

$4Al \rightarrow 4Al^{3+} + 12e^-$  в зоне электролита под покрытием и

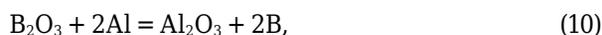
$12e^- + 3C \rightarrow 3C^{4-}$  на углеродной поверхности под покрытием с последующей реакцией в электролитной фазе



Проникновение алюминия в поры смачиваемого покрытия дает основание считать, что образование карбида алюминия  $Al_4C_3$  возможно и при контакте атомарного металла с углеродной поверхностью:



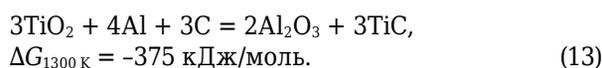
Накопление и рост слоя соединения  $Al_4C_3$  может привести к когезии покрытия и его дальнейшему разрушению. С другой стороны, под смачиваемым покрытием под слоем электролита могут проходить параллельные процессы, подавляющие образование карбида алюминия. Растворенный титан и бор осаждаются в виде оксидов, они реагируют с растворенным алюминием до образования элементарного титана и бора:



В дальнейшем процесс сопровождается взаимодействием элементов между собой до образования боридов титана  $TiB_2$ . При этом продукты реакций (9) и (11) при 1000 °C могут реагировать до образования карбида титана:



Тогда суммарная реакция уравнений (9), (11) и (12) имеет вид:



Таким образом, увеличение содержания оксида титана благоприятствует подавлению роста и накопления твердой и растворенной фазы  $Al_4C_3$ . Механизм переходов при нейтрализации  $Al_4C_3$  представлен на рис. 5.

Видно, что соединения карбида алюминия трансформируются в системе  $TiB_2-TiC-Al_2O_3$  в переходные соединения сложного состава, причем не только в поверхностных слоях, но и во всем объеме межзеренного пространства катодной футеровки. Процесс происходит в течение 90–100 ч в реальных промышленных условиях на алюминиевых электролизерах в соответствии с известным способом получения и поддержания защитного смачиваемого покрытия [6].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ особенностей карбидообразования в различных условиях синтеза смачиваемых покрытий позволил с большей полнотой понять механизмы приобретения углеродной катодной поверхностью смачивающих свойств. Полученные сведения дают основания внести коррективы в технологию высоко-

котемпературного электрохимического синтеза когерентного слоя двойных и тройных соединений в системе Ti–B–C на поверхности углеродитового катода. Полученные результаты доказывают возможность разработки и внедрения предлагаемой технологии в промышленном масштабе.

## Библиографический список

1. **Горланов, Е. С.** Разработка технологии создания Al-смачиваемого покрытия на углеродном катоде. Ч. 1–4. Особенности механизма формирования смачиваемого покрытия методом электрохимического борирования / Е. С. Горланов // Сб. науч. статей «XXXI Междунар. конф. «ИКСОБА» и «XIX Междунар. конф. «Алюминий Сибири». — Красноярск : Версо, 2013. — С. 634–692.
2. **Odegård, R.** On the solubility and electrochemical behavior of aluminum Carbide in cryolitic melts : thesis / R. Odegård. — University of Trondheim, 1986.
3. **Odegård, R.** On the solubility of aluminum carbide in cryolitic melts Influence on cell performance / R. Odegård [et al.] // Light Metals. — 1987. — P. 295–302.

4. **Gudbrandsen, H.** Cathodic dissolution of carbon in cryolitic melts / H. Gudbrandsen, A. Sterten, R. Odegård // Light Metals. — 1992. — P. 521–528.
5. **Chrenkova, M.** Dissolution of carbon and Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> in cryolite / M. Chrenkova [et al.] // Slovak-Norwegian Symposium on Aluminium Electrowinning, Trondheim – Bergen, Norway, 2001. — P. 271–279.
6. **Пат. 2337184 РФ.** Способ получения и поддержания защитного смачиваемого покрытия на углеродистых блоках катодного устройства электролизера для производства алюминия / Горланов Е. С. ; опубл. 27.10.08, Бюл. № 30. ■

Получено 28.02.16

© Е. С. Горланов, В. Ю. Бажин, С. Н. Фёдоров, 2016 г.

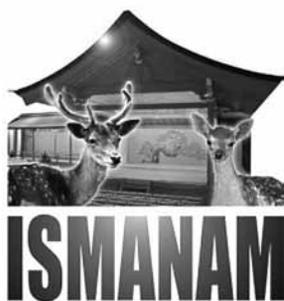
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



## ISMANAM 2016 — 23-й МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ ПО МЕТАСТАБИЛЬНЫМ, АМОРФНЫМ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ МАТЕРИАЛАМ

3–8 июля 2016 г.

Университет Тохоку, г. Сендай, Япония



### Темы:

- Нанокристаллические и субмикронные зернистые материалы
- Металлические, оксидные и полимерные стекла
- Нанопористые материалы
- Сыпучие металлические стекла
- Тонкие пленки и покрытия
- Квазикристаллические материалы
- Атомная и электронная структура
- Механосинтез, механическое легирование
- Магнитные свойства частиц от нано- до макродиапазона
- Механические, химические свойства, фазовые превращения
- Теоретическое и компьютерное моделирование
- Ближайшие и долгосрочные перспективы

<http://ismanam2016.org/>

УДК 666.762.2:666.7

## БЕСКЛИНКЕРНОЕ КОМПЛЕКСНОЕ ВЯЖУЩЕЕ ИЗ ОТХОДОВ ОГНЕУПОРОВ И ИЗДЕЛИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ\*

Проведены исследования структуры затвердевшего КИГШ-камня с использованием петрографического, рентгеноструктурного, дифференциально-термического, химического и электронно-микроскопического методов.

**Ключевые слова:** структура, рентгенограммы, дифференциально-термический анализ, светопреломление, высокосульфатная форма, дифракционные линии, интенсивность пиков, иммерсионные препараты.

### ЧАСТЬ 4. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ КИГШ-ПОРОШКОВОГО КАМНЯ

Структуру затвердевшего КИГШ-камня изучали различными методами.

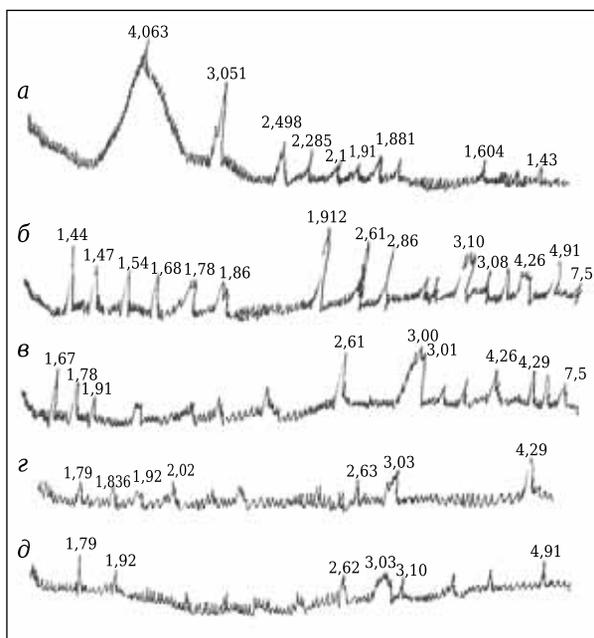
Полученные рентгенограммы показывают, что в исходном вяжущем (рис. 1, а) четко просматриваются  $\text{CaO}$  ( $d/n$  равно 2,77, 2,40, 1,699 Å),  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $d/n$  равно 7,5, 4,22, 3,08 Å), следы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $d/n$  равно 4,91, 2,63, 1,91, 1,79 Å) и  $\text{CaCO}_3$  ( $d/n = 3,00 \div 3,05$  Å).

После 3-ч выдержки отформованных образцов при 20 °С и относительной влажности 60 % (рис. 1, б) преобладает  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $d/n$  равно 4,91, 2,63, 1,91, 1,79 Å),  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $d/n$  равно 7,5, 4,22, 3,08 Å) и  $\text{CaCO}_3$  ( $d/n = 3,00 \div 3,05$  Å). Прочность материала в этот период определяется гидратным твердением извести и отчасти переходом гипса в гипсовый камень.

Через 1 ч после подъема температуры до 55 °С (рис. 1, в) в вяжущем отмечается  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $d/n$  равно 4,83, 2,6, 1,78, 1,67 Å) и  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $d/n$  равно 7,48, 4,22, 3,08 Å).

Однако если сравнивать рис. 1, в с рис. 1, б, то видно, что высота пиков, характеризующих  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  после 1 ч пропаривания, меньше в 1,5 раза. Это свидетельствует о частичном связывании компонентов системы в новообразования. Высокосульфатная форма гидросульфалюмината кальция на рентгенограмме не обнаружена.

\* Продолжение. Части 1, 2 опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 4 за 2016 г., часть 3 — в № 5 за 2016 г.



**Рис. 1.** Рентгенограммы проб: исходного вяжущего (а), КИГШ-вяжущего, твердевшего 3 ч при  $20 \pm 2$  °С (б), пропаренного 1 ч при температуре от 20 до 56 °С (в), пропаренного 4 ч при 90 °С (г) и пропаренного 8 ч при 100 °С (д)

Через 4 ч выдержки при 90 °С на рентгенограмме видны (рис. 1, г) линии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $d/n$  равно 4,91, 2,61, 1,79 Å), а также линии с  $d/n$ , равным  $3,07 \div 2,8$ , 2, 1,81 Å, которые можно отнести к гидросиликатам типа  $\text{C}_2\text{SH}_2$ . Предел прочности при сжатии после 4-ч пропаривания составил 15,4 МПа, или около 50 % от прочности, полученной после 8-ч пропаривания.

На рентгенограмме вяжущего, пропаренного в течение 8 ч (рис. 1, д), видно, что в нем содержится незначительное количество  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $d/n$  равно 4,91, 2,63, 1,91 Å). Линии с  $d/n$ , равным 3,03, 1,836 Å, позволяют предположить наличие гидросиликатов типа  $\text{CSH}(\text{В})$ , или тоберморито-



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

вого геля, а линии с  $d/n$ , равным 3,0, 2,02, 1,81 Å, — гидросиликатов типа  $C_2SH_2$ .

Характер структуры КИГШ-вяжущего после 8-ч изотермической выдержки показан на рис. 2. КИГШ-вяжущее содержит, %: негашеной извести 30, гипса 5, шлиф-порошка 15, кека 50. В структуре четко просматриваются стекловидные частички шлиф-порошка и частички кека, а также кристаллы гидратных новообразований.

Таким образом, только после 8-ч пропаривания в вяжущем практически не остается в свободном состоянии  $Ca(OH)_2$  и  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . Это полностью коррелируется с прочностными показателями КИГШ-вяжущего при сжатии.

На следующем этапе изучали изменение структуры КИГШ-вяжущего в зависимости от параметров пропаривания и состава вяжущего.

Анализируя по рентгенограммам влияние на структуру КИГШ-вяжущего количества извести (рис. 3, а–е), можно отметить, что заметных дифракционных линий, соответствующих вяжущему, содержащему 10 % CaO, нет. При 30 %-ной

добавке извести, как это уже отмечалось выше, в вяжущем содержатся небольшое количество  $Ca(OH)_2$ , гидросиликаты типа  $C_2SH_2$  и тоберморитоподобные гидросиликаты типа  $CSH(B)$ . Увеличение содержания негашеной извести до 40 % приводит к появлению больших количеств несвязанной  $Ca(OH)_2$  ( $d/n$  равно 4,91, 2,63, 1,93 Å).

Рентгенограммы вяжущего с различным содержанием двуводного гипса показаны на рис. 3, з–е. По интенсивности пиков можно сделать вывод, что при увеличении количества гипса с 3 до 7 % степень связывания  $Ca(OH)_2$  повышается.

Наибольшее количество свободного гидроксида кальция наблюдается в составах, содержащих 3 % гипса, наименьшее — при содержании 5 и 7 % гипса. Это подтверждается также результатами химического анализа (см. таблицу).

Таким образом, хотя гипсовая составляющая и способствует более полному гидролизу стекловидных частичек и большему вовлечению в реакцию оксида кальция, однако только при определенном соотношении извести и гипса можно максимально вовлечь в реакцию компоненты КИГШ-системы. Полученные данные хорошо согласуются с прочностными показателями.

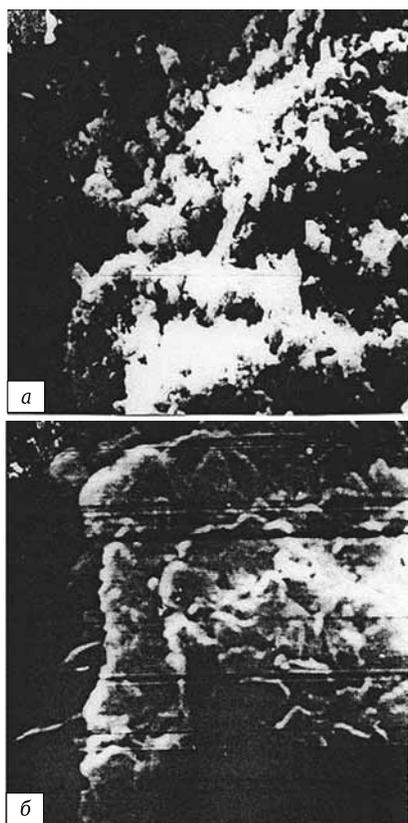


Рис. 2. Структура КИГШ-вяжущего на основе кека после 8-ч изотермической выдержки: а —  $\times 540$ ; б —  $\times 3000$

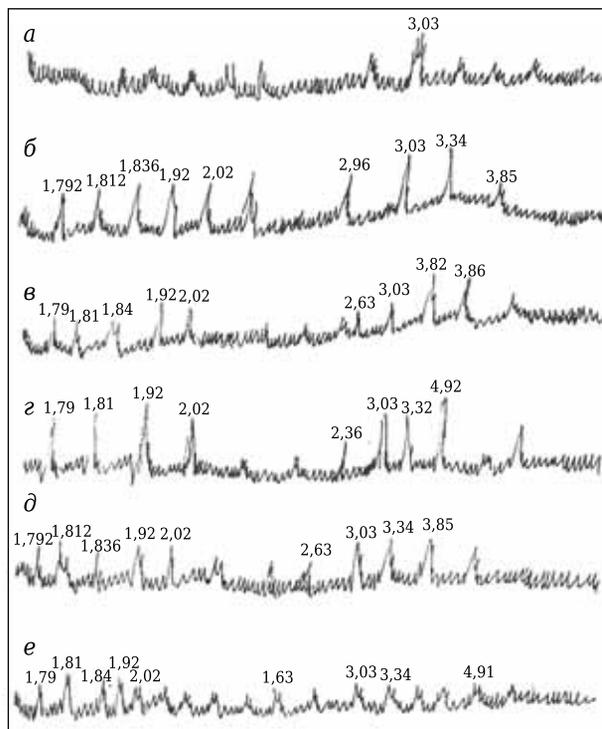


Рис. 3. Рентгенограммы КИГШ-вяжущего, содержащего различное количество, %, извести (а — 10, б — 25, в — 40) и гипса (з — 3, д — 5, е — 7)

#### Результаты химического анализа КИГШ-вяжущего

Состав КИГШ-вяжущего, %				Содержание CaO, %			
кек	известь	гипс	шлиф-порошок	общего	карбонизированного	свободного	связанного
52	30	3	15	19,80	6,17	3,22	10,41
50	30	5	15	19,76	6,00	2,44	11,32
48	30	7	15	19,83	5,53	2,48	11,82

Исследования КИГШ-вяжущего разных составов с помощью дифференциально-термического анализа не выявили каких-либо существенных различий в структуре.

Петрографический анализ КИГШ-вяжущих, пропаренных при 80, 90 и 100 °С, показал, что их структура неоднородна. Образцы состоят из черного непрозрачного вещества, на фоне которого выделяются бесцветные линии — реликты кека. Наиболее крупные реликты кека наблюдаются в составах, содержащих, %: извести 10, гипса 3, шлиф-порошка 15 и кека 72, а наименьшие в составах, содержащих, %: 20 извести, 5 гипса, 15 шлиф-порошка и 60 кека.

Во всех составах вяжущего наблюдаются новообразования в виде гидросиликатов кальция. Показатель светопреломления, определенный в иммерсионных препаратах ( $N_{cp} = 1,57$ ), близок к соответствующему тобермориту. Структура новообразований преимущественно чешуйчатая или волокнистая с низкими интерференционными окрасками. Имеется небольшое количество карбонатов кальция. Довольно крупные кристаллы  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  характерны для вяжущего, содержащего 20 % извести и 7 % гипса.

Дальнейшие исследования структуры КИГШ-вяжущего были выполнены через 4 мес после пропаривания и затем через 1 год. По данным инфракрасной спектроскопии,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  в вяжущем не фиксируется. Со временем, по-видимому, он связывается в комплексные соединения. Это очень важно, так как присутствие сульфатов при определенных условиях, особенно когда вяжущее находится в водонасыщенном состоянии, может быть источником образования высокосульфатной формы гидросульфалоумината, что приведет к появлению напряжений в материале.

Таким образом, для получения прочного КИГШ-камня, содержащего наибольшее количество низкоосновных гидросиликатов кальция типа CSH(V), необходимо, чтобы температура пропаривания была 90–100 °С, изотермический прогрев длился не менее 8 ч, в вяжущем содержалось, %: извести 20, гипса 5, шлиф-порошка 15, кека 60. ■

*(Продолжение следует)*

Получено 03.03.16

© В. Н. Соков, В. В. Соков, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**Ростех**  
РГ Химкомпозит

XXI международная научно-техническая конференция:  
**«Конструкции и технологии получения изделий  
из неметаллических материалов»**

5–7 октября 2016 г.

г. Обнинск



**Уважаемые коллеги!**

Приглашаем вас принять участие в XXI международной научно-технической конференции, которую проводит ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина.  
Адрес: г. Обнинск, ул. Курчатова, д. 21, помещение НОУ ДПО «ЦИПК».

**Основные тематические направления:**

1. Полимерные композиционные материалы и конструкции
2. Керамика со специальными свойствами
3. Стекло и оптические покрытия
4. Ремонт конструкций из полимерных композиционных материалов
5. Управление инновационными процессами

*Тезисы докладов будут опубликованы в сборнике трудов конференции.*

**Технические секретари:**

- Тел. (484)399-67-55 – Климакова Любовь Анатольевна (секция 1)
- Тел. (484)399-68-87 – Куликова Галина Ивановна (секция 2)
- Тел. (484)399-67-12 – Каплунова Алла Михайловна (секция 3)
- Тел. (484)399-67-89 – Соколова Александра Владиславовна (секция 4)
- Тел. (484)399-65-63 – Петракова Екатерина Сергеевна (секция 5)

Регистрационный взнос участника конференции 3000 руб.,  
для учащихся школ и вузов участие бесплатное.

Для участия в конференции необходимо до 15 июня 2016 г. направить в адрес оргкомитета заявку на участие в конференции и тезисы докладов.

Подробная информация размещена на сайте [www.technology.ru](http://www.technology.ru)

Д. т. н. Ю. Е. Пивинский<sup>1</sup> (✉), П. В. Дякин<sup>2</sup>, А. Ю. Колобов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ООО НВФ «Керамбет-Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия

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

<sup>3</sup> ОАО «Динур», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

УДК 666.762.11.046.4

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМОВАННЫХ И НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ВКВС. Часть 6. О процессе муллитизации и тепловом расширении материалов на основе ВКВС композиционного состава\*<sup>1</sup>

Изучен процесс спекания и муллитизации образцов, полученных на основе ВКВС композиционного состава в системе боксит – высокодисперсное кварцевое стекло (ВДКС), а также с добавками огнеупорной глины. Характер процесса спекания и муллитизации в значительной степени определяется содержанием SiO<sub>2</sub> в исходном составе (ВДКС + глина). Дилатометрическими исследованиями предварительно обожженных при 1600 °С образцов установлено, что значения их теплового расширения в области 20–1000 °С в зависимости от состава находятся в пределах 0,5–0,6 %, что близко или сопоставимо с аналогичными данными для чистого муллита.

**Ключевые слова:** боксит, корунд, муллит, муллитизация, ВКВС, ВДКС, огнеупорная глина, спекание, тепловое расширение.

**З**начительный практический интерес к разработке, производству и применению различных огнеупорных и керамических материалов муллитового и муллитсодержащих составов в немалой степени обусловлен их повышенной термостойкостью. Последняя в преобладающей степени определяется относительно низким тепловым расширением муллита [1–7]. По различным литературным данным, показатель теплового линейного расширения муллита и материалов на его основе при 1000 °С колеблется в пределах 0,39–0,60 %. По сравнению с широко применяемыми материалами на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO тепловое расширение муллита ниже почти в 2 и 3 раза соответственно.

Следует отметить существенный разброс данных о температурном коэффициенте термического расширения (ТКЛР), приводимых в различных литературных источниках. Так, в монографии [1, с. 95] для муллитовых и муллитокорундовых материалов (85–95 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при-

водятся ТКЛР (α) в области 25–1000 °С — 5,06·10<sup>-6</sup> и 7,91·10<sup>-6</sup> °С<sup>-1</sup> соответственно. В работе [2] для муллитовой керамики в том же интервале температур α составляет от 4,5·10<sup>-6</sup> до 5,5·10<sup>-6</sup> °С<sup>-1</sup>. Согласно [3], значения α для муллитовой и корундовой керамики в том же интервале температур 5,3·10<sup>-6</sup> и 8,8·10<sup>-6</sup> °С<sup>-1</sup>. Такие же значения α приводятся в современной учебной литературе [4, 5]. В справочнике [6] указываются различные значения α для огнеупоров из плавленного муллита (6,0·10<sup>-6</sup> °С<sup>-1</sup>) и муллитизированного сырья (5,0·10<sup>-6</sup> °С<sup>-1</sup>). Таким образом, из приведенных данных следует, что показатель ТКЛР или эквивалентное относительное линейное тепловое расширение (ТР) материалов муллитового состава при 1000 °С находится преимущественно в пределах от 0,45 до 0,55 % [1–7].

Достаточно широкий интервал приводимых в литературе данных теплового расширения муллита обусловлен наличием примесей (стеклофазы), а в ряде случаев — и технологией производства. В частности, в работе [8] применительно к изготовлению огнеупорных труб для разлива стали на основе муллита были изучены три метода формования: изостатическое прессование, экструзия и набивка посредством пневматического трамбования. Было установлено, что показатель ТР при 1000 °С для материалов, полученных указанными методами, составляет 0,40, 0,39 и 0,44 % соответственно.

\*<sup>1</sup> Продолжение. Части 1–3 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 8, 10, 12 за 2015 г., части 4 и 5 — в № 2 и 4 за 2016 г.



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

В настоящей работе с учетом результатов, опубликованных в предыдущих статьях серии [9–13], поставлена задача изучения влияния температуры неизотермического нагрева в высокотемпературном dilatометре на процесс спекания и муллитобразования, а также на показатели теплового линейного расширения материалов, полученных на основе высокоглиноземистых ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС), в том числе с добавками огнеупорной глины.

**ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ. КИНЕТИКА СПЕКАНИЯ И МУЛЛИТИЗАЦИИ В РЕЖИМЕ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАГРЕВА**

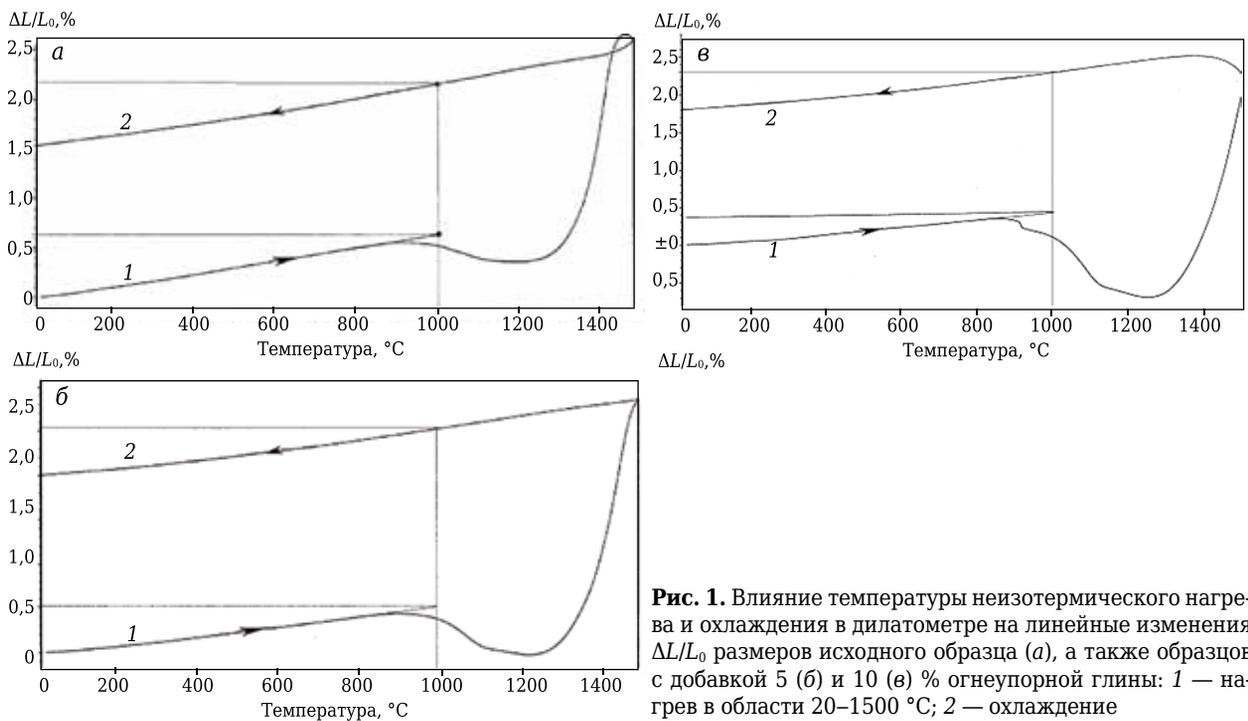
Дилатометрические исследования образцов всех составов, как и в предыдущих работах [9–13], были выполнены на высокотемпературном dilatометре системы «Netzsch Dil 402» (Германия). Режимом измерения относительно теплового расширения в высокотемпературном dilatометре предусматривался неизотермический нагрев образца со скоростью 5 °С/мин в интервале 20–1500 °С с одновременной постоянной фиксацией его размеров. Таким образом, можно считать, что в режиме работы dilatометра реализуется и 5-ч по продолжительности процесс неизотермического обжига образцов со скоростью 300 °С/ч. Из результатов предыдущих исследований [9–13] можно сделать вывод, что высокотемпературная dilatометрия довольно чувствительный метод оценки структурных или фазовых изменений материала в процессе неизотермического нагрева в широком температурном интервале.

Основные исследования проведены с использованием образцов на основе ВКВС состава боксит + ВДКС (составы 1, 3 и 6 в таблице статьи [10]), а также образцов состава 1 с добавками 5 и 10 % огнеупорной глины [12, 13]. На рис. 1, а, б, в показаны результаты dilatометрических исследований образцов после сушки, полученных из исходной суспензии состава 1 (см. рис. 1, а), а также с добавками 5 и 10 % огнеупорной глины (см. рис. 1, б, в). Характеристики как исходных ВКВС, так и отливок на их основе приведены в работах [10, 11].

Детальный анализ поведения образцов этих составов в процессе неизотермического нагрева в dilatометре с целью оценки начальных стадий их спекания и муллитизации приведен в статьях [10–12].

На рис. 2 показаны усадка и рост при неизотермическом нагреве и охлаждении в dilatометре образцов на основе высокодисперсной ВКВС композиционного состава с тем же содержанием ВДКС (11 %), что и для образцов, охарактеризованных на рис. 1, а. Различие исходных ВКВС при этом состояло в кардинальной разнице зернового состава (см. таблицы в статьях [10, 11]). Содержание частиц размером менее 1 и 5 мкм для данной ВКВС (см. рис. 2) более чем в 4 и 2 раза превышало аналогичное для суспензии, соответствующей рис. 1, а. Медианные диаметры частиц различались столь же существенно (9,0 и 2,3 мкм).

Из рис. 2 следует, что максимальная усадка (около 0,7 %) образца этого состава достигается при 1200 °С. Температуре нагрева 1435 °С соответствует максимальный рост образца, составляющий (с учетом компенсации усадки)



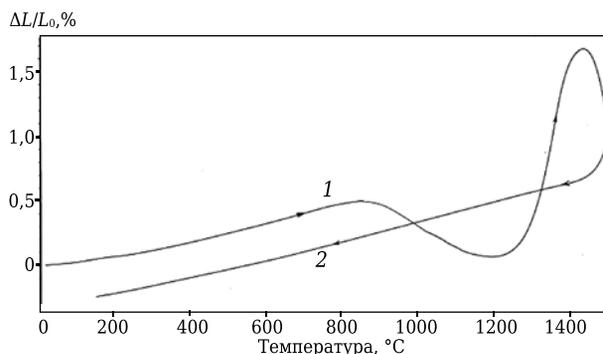
**Рис. 1.** Влияние температуры неизотермического нагрева и охлаждения в dilatометре на линейные изменения  $\Delta L/L_0$  размеров исходного образца (а), а также образцов с добавкой 5 (б) и 10 (в) % огнеупорной глины: 1 — нагрев в области 20–1500 °С; 2 — охлаждение

около 1,7 %. Повышение температуры до 1500 °С сопровождается значительной (около 0,6 %) усадкой, что свидетельствует о спекании замуллитизированного материала. Охлаждение образцов сопровождается близкой к прямолинейной зависимостью уменьшения размеров. Как показано в предыдущей статье [11], образцы на основе рассмотренной высокодисперсной ВДКС (см. рис. 2) по сравнению с образцами с пониженным содержанием SiO<sub>2</sub> (рис. 3) характеризуются повышенным пределом прочности при изгибе после обжига при всех значениях температуры.

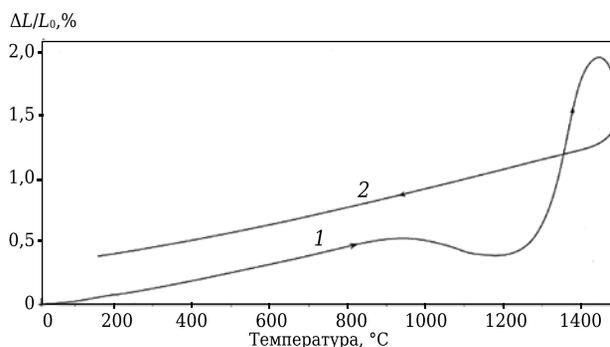
На рис. 3 представлены аналогичные данные для образцов с пониженным содержанием ВДКС и SiO<sub>2</sub> по сравнению с материалами, соответствующими рис. 1, а и 2. Если содержание ВДКС в исходной суспензии соответствует составу 1 в таблицах статей [9, 10], т. е. составляет 11 %, то в образце состава 6 тех же таблиц в 2 раза меньше — 5,5 %.

Как следует из рис. 3, при достижении температуры неізотермического нагрева 1200 °С отмечается весьма незначительная (0,35 %) усадка образца. Максимальный рост образца, вызванный муллитизацией материала, соответствует 1440 °С. При этом рост образца существенно меньше по сравнению с аналогичными показателями образцов, охарактеризованных рис. 1 и 2. Повышение температуры нагрева до 1500 °С сопровождается заметной (0,8 %) усадкой, что свидетельствует о спекании замуллитизированного материала.

Из анализа приведенных на рис. 1–3 данных следует, что в процессе подъема температуры для образцов всех составов в интервале 850–900 °С фиксируется начальная стадия спекания (усадки). Максимальных значений усадка достигает при 1200–1250 °С. Величина усадки существенно зависит от состава: минимальная — для исходного образца и максимальная — для образца с 10 % глины. После достижения точки максимальной усадки образцов всех составов по мере повышения температуры начинается их постепенный рост, обусловленный образованием вторичного муллита. Как было показано в предыдущих работах [10–12], в области температур 1150–1200 °С параллельно со спеканием начинает протекать процесс муллитизации. Следует отметить, что согласно исследованиям, проведенным в работе [14], температура образования муллита при обжиге нижеуевельской глины, содержащей 60–65 % каолинита, 12–17 % монтмориллонита и 22 % кварца, 1100 °С, т. е. близка к температуре начальной стадии муллитизации изученных материалов. Рост образцов при повышении температуры от точки максимальной усадки до 1500 °С составляет 2,2 % (см. рис. 1, а) для исходного образца и 2,9 и 3,0 % для образцов с 5 и 10 % глины (см. рис. 1, б, в). Эта разница



**Рис. 2.** Влияние температуры неізотермического нагрева и охлаждения в дилатометре на линейные изменения  $\Delta L/L_0$  размеров образца с повышенной дисперсностью (состав 3 в таблице статьи [10]): 1 — нагрев; 2 — охлаждение



**Рис. 3.** Влияние температуры неізотермического нагрева и охлаждения в дилатометре на линейные изменения размеров образца с пониженным содержанием SiO<sub>2</sub> (состав 6 в таблице статьи [10]): 1 — нагрев; 2 — охлаждение

свидетельствует о том, что для образцов с повышенным содержанием SiO<sub>2</sub> (за счет введения глины) заметно возрастает эффект вторичного муллитобразования. Значительное различие между изученными образцами проявляется в показателях их теплового расширения. Следует отметить, что для образцов, отличающихся как повышенной дисперсностью (см. рис. 2), так и пониженным содержанием ВДКС, температура, соответствующая их максимальному росту, заметно (на 40–50 °С) ниже, чем для материалов, соответствующих рис. 1, а, б, в.

На основе данных по относительному изменению линейных размеров образцов как при нагреве (кривая 1), так и при охлаждении (прямые 2) представляется возможным количественно оценить показатели ТР образцов как исходных, так и термообработанных, т. е. прошедших неізотермический нагрев в интервале 20–1500 °С на протяжении 5 ч. С практической точки зрения для этой цели обычно используют показатель относительного линейного расширения материала при 1000 °С, который определяется усредненным значением его ТР в интервале 20–1000 °С [4–8].

Из приведенных на рис. 1–3 данных следует, что для всех образцов в интервале температур

нагрева до 850–900 °С наблюдается прямолинейная зависимость роста их размеров, определяемая ТР исходного материала. Из экстраполированных до 1000 °С прямых на рис. 1–3 следует, что исследованные образцы существенно различаются показателями относительного линейного роста. Так, для образца на основе исходной ВКВС (см. рис. 1, а) относительный линейный рост, или показатель ТР, при 1000 °С составляет 0,60 %, для образцов, содержащих 5 и 10 % огнеупорной глины, этот показатель существенно ниже — 0,50 и 0,35 % соответственно.

С учетом того, что, по различным данным, тепловое расширение муллита при 1000 °С преимущественно находится в пределах 0,45–0,50 % [1–5, 8, 9], а в исходных образцах преобладает содержание корунда, характеризующегося значительно большим значением ТР (0,8 %), представленные на рис. 1, а, б, в данные могут показаться существенно заниженными. Между тем, по нашему мнению, столь низкие показатели ТР исходных образцов при первичном нагреве могут быть частично объяснены протекающим при этом процессом дегидратации (удалением химически связанной воды) и существенным объемным содержанием в мате-

риале ВДКС (около 17 %). Показатель теплового расширения ВДКС в 8 раз ниже, чем у муллита, и в 15 раз ниже, чем у корунда. Как было показано в статье [13], потери при прокаливании  $m_n$  образцов, рассмотренных на рис. 1, а, б, в, составляют 0,3, 0,7 и 1,5 % соответственно. Наше предположение о влиянии  $m_n$  на ТР в области температур нагрева косвенно можно объяснить следующими данными. Показатели ТР термообработанных при 1000 °С исходных образцов (т. е. без добавок глины) находятся в интервале 0,72–0,75 %. Разница между этими значениями и аналогичными согласно рис. 1, а, б, в составит от 0,07 % (см. рис. 1, а) до 0,2 и 0,35 % для образцов с содержанием глины 5 и 10 % соответственно.

Таким образом, отмеченная как для исходных образцов, так и для образцов с 10 % глины значительная разница в значениях ТР соответствует такой же разнице показателей их  $m_n$  (0,3 и 1,5 % соответственно). Уменьшение показателей теплового расширения образцов, содержащих глину, за счет дегидратации можно объяснить также следующим. Согласно данным [15, с. 115], значительная усадка глин и каолинов отмечается при нагреве до 500–600 °С: «при этой температуре после испарения воды наступает сближение частичек, обуславливающее усадку». Эффект низкотемпературной усадки образцов с добавкой глины отмечен и в настоящих исследованиях. Как показано в предыдущих статьях серии [12, 15], рассмотренные в работе образцы (см. рис. 1, а, б, в) исходного состава (без добавки глины), а также с ее содержанием 5 и 10 % после термообработки при 800–900 °С характеризовались линейной усадкой 0, 0,10, и 0,22 % соответственно. Эти данные вполне объективно свидетельствуют об аномальном поведении при нагреве высушенных образцов указанных составов, в значительной степени определяемом усадочными явлениями при повышении температуры, вызванными дегидратацией.

В качестве иллюстрации этого положения на рис. 4 показано влияние усадки образцов при температуре нагрева 900 °С [12, 13] и соответствующего содержания химически связанной жидкости  $m_n$  на величину их относительного расширения при неизотермическом нагреве в dilatометре. Разница в показателях ТР образцов с 5 и 10 % глины (0,50 и 0,35 %) по сравнению с исходным (0,60 %) составляет 0,12 и 0,22 % соответственно, т. е. она близка к разнице значений их линейной усадки после термообработки [12].

Из изложенного очевидно, что высокотемпературная dilatометрия может быть рассмотрена как довольно чувствительный способ количественной оценки структурных или фазовых изменений материала в процессе термообработки при различных температурах. В качестве примера на рис. 5 показано тепловое расширение исходного образца после обжига при 1000 °С.

Несмотря на относительно низкую температура обжига исходного образца из сопоставле-

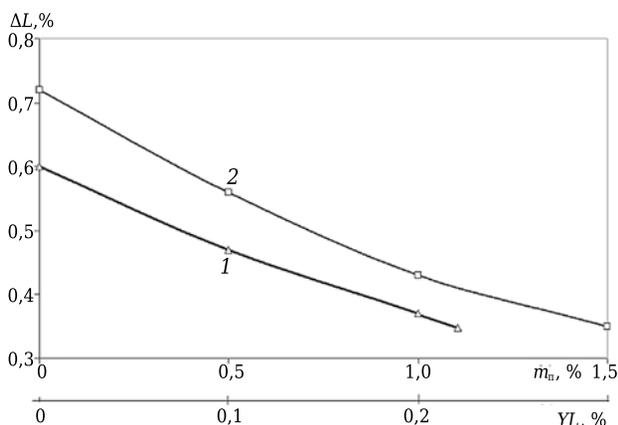


Рис. 4. Влияние линейной усадки  $Y_L$  при сушке (1) и потерь при прокаливании  $m_n$  (2) образцов различного состава на величину их относительного расширения  $\Delta L$  при неизотермическом нагреве до 1000 °С

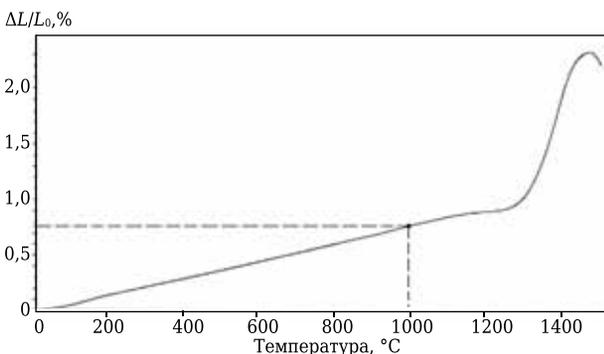


Рис. 5. Влияние температуры нагрева на линейные изменения  $\Delta L/L_0$  размеров исходного образца, обожженного при 1000 °С

ния данных рис. 1, а и 5 следует принципиальное различие рассматриваемых образцов. Исходный образец, представленный на рис. 1, а, в отличие от термообработанного (см. рис. 5) в интервале 900–1250 °С проявляет значительную усадку, а затем дальнейший резкий рост. Важное различие состоит в том, что показатель относительного линейного расширения, приведенный к 1000 °С составляет 0,60 и 0,77 % для исходного и обожженного при 1000 °С образцов (см. рис. 1, а, 5).

Из этого следует, что при температуре обжига происходят структурные изменения, приводящие к значительному росту теплового расширения материала. Низкий показатель ТР образца при первичном нагреве предположительно можно объяснить как наличием в нем 17 об. % ВДКС, характеризующегося минимальным значением ТР, так и дегидратацией. С учетом значительного содержания в боксите щелочных оксидов, которые вызывают резкое понижение температуры перехода ВДКС в кристобалит [16], вполне вероятно, что значительный рост ТР обожженного образца (см. рис. 5) объясним этим фактором. Так, согласно данным [17, 18 с. 225] для образцов на основе боксита с добавкой 10 % ВДКС после обжига при 1000 °С содержание кварцевого стекла составляет 7,5 %, кристобалита — 4,5 %. Повышенный показатель ТР при этом объясним еще и тем обстоятельством, что при 1000 °С вторичный муллит, характеризующийся существенно меньшим значением ТР по сравнению с корундом, в значительном объеме еще не образуется. Такое предположение подтверждается тем фактом, что образцы того же состава (рис. 6) после обжига при 1600 °С имеют величину ТР, близкую к показателю для муллита (см. рис. 6, кривая 1). Из этого следует, что

при повышении температуры обжига от 1000 до 1600 °С значения  $\Delta L$  при 1000 °С уменьшаются от 0,77 до 0,60, т. е. примерно на 20 %.

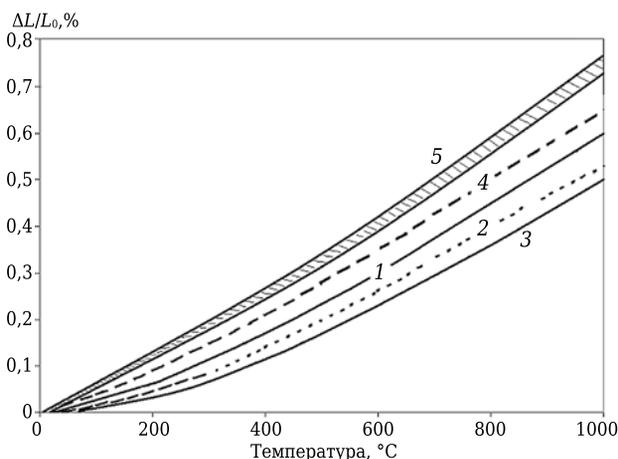
В результате детального изучения теплового расширения образцов на основе бокситов различных партий\*<sup>2</sup> (содержание  $Al_2O_3$  88,0–89,4 %;  $SiO_2$  5,3–6,8 %; сумма стеклообразующих оксидов 0,72–0,98 %) было установлено, что значения их теплового расширения при нагреве до 1000 °С, как это следует из рис. 6 (область 5), находятся в пределах 0,72–0,77 % т. е. эти значения ТР ближе к показателям для корунда (0,8 %), чем для муллита (0,45–0,50).

### О ТЕМПЕРАТУРАХ ПРОЦЕССА МУЛЛИТИЗАЦИИ И ТЕПЛОМ РАСШИРЕНИИ МАТЕРИАЛОВ

На основе результатов экспериментальных исследований, рассмотренных как в настоящей, так и в предшествующих статьях [10–13], представляется возможным сопоставить температурные интервалы начальной и конечной стадий процесса муллитизации с известными литературными данными.

В монографии [1, с. 39] приведены весьма обширные данные по влиянию различных факторов, влияющих на такие важные для технологии муллитсодержащих огнеупоров показатели, как температуры начальной стадии и завершения образования вторичного муллита. Среди основных из них — разновидность и дисперсность кремнеземсодержащих и глиноземсодержащих компонентов, сумма плавней. Из приведенных в монографии [1] данных следует, что в зависимости от изученных факторов температуры возникновения и завершения муллитизации находятся в широких пределах: 1200–1450 и 1350–1600 °С соответственно. При этом весьма значительное влияние оказывает суммарное содержание примесей в исходных смесях. Так, при содержании примесей 2,6–3,0 % температура начальной стадии муллитизации 1200–1270 °С, конечной — 1350–1400 °С. Максимальная температура как возникновения муллита, так и завершения муллитизации отмечена для составов на основе электроплавленого корунда и кварца, а минимальная — для составов на основе огнеупорной глины и коллоидного гидроксида алюминия. Предполагается, что на процесс муллитизации заметное влияние оказывает плотность исходных брикетов.

Согласно практически прямолинейной зависимости относительного изменения размеров образцов при их охлаждении в интервале 1000–20 °С (см. рис. 1–3, прямые 1) и отсутствию гистерезиса ТР при нагреве и охлаждении представляется возможным определить показатель



**Рис. 6.** Влияние температуры нагрева до 1000 °С на линейные изменения  $\Delta L/L_0$  размеров предварительно обожженных при 1600 °С (2 ч) образцов: 1 — исходного; 2 — с 5 % глины; 3 — с 10 % глины; 4 — с пониженным содержанием ВДКС; 5 — область значений линейного расширения предварительно обожженных при 1000 °С образцов на основе ВДКС композиционного состава (без добавки глины)

\*<sup>2</sup> В работе принимала участие В. И. Хабарова.

теплового линейного расширения обожженных и замуллитизированных образцов изученных составов. Из этого и сопоставления прямых уменьшения размеров образцов после их охлаждения (см. рис. 1–3, прямые 2) в интервале 1000–20 °С следует, что относительное изменение длины, характеризующее показателем ТР, составляет 0,60, 0,56, 0,48 % для исходного образца и образцов с 5 и 10 % глины соответственно. С учетом того, что этот показатель для 100 %-го муллита находится в пределах 0,45–0,50, а для корунда в пределах 0,8–0,85 %, вполне обоснованно можно считать, что при повышении содержания SiO<sub>2</sub> в исходном материале при прочих равных условиях (температуре и продолжительности обжига или службы) в нем увеличивается доля вторичного муллита. Если учесть, что введение в ВКВС глины увеличивает содержание в них SiO<sub>2</sub>, то вполне очевидно, что исследованные материалы, представленные на рис. 1, характеризуются различным соотношением Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, а соответственно, и потенциалом объема муллитобразования.

В предыдущей работе [12] было показано, что содержание SiO<sub>2</sub> в материалах, соответствующих рис. 1, а, б, в, 15,2, 17,2 и 19 % соответственно. Значительное влияние содержания SiO<sub>2</sub> в исходном материале на показатель ТР следует также из данных рис. 3. Для материала с самым низким содержанием ВДКС (5,5 %) расширение при 1000 °С составляет 0,65 %, т. е. заметно больше, чем у других образцов (см. рис. 1, а, 2).

Применительно к технологии керамики и огнеупоров муллитового состава актуальным является определение температуры и продолжительности выдержки, достаточной для окончания процесса вторичного муллитобразования [1–5]. Информативный метод оценки в этом отношении — определение показателя теплового расширения. Применительно к излагаемым в серии настоящих статей технологиям и материалам согласно предварительным данным для окончания процесса вторичного муллитобразования достаточны температуры в интервале 1400–1500 °С при относительно небольшом времени выдержки. В частности, при неизотермическом нагреве со скоростью подъема температуры 5 °С/мин в dilatометре общее время пребывания образца в интервале температур интенсивного муллитобразования (1200–1500 °С) около 60 мин. При этом процесс муллитобразования практически заканчивается в образцах большинства из изученных составов.

Одним из доказательств, подтверждающих изложенное, является рис. 6, на котором показана зависимость теплового расширения образцов четырех составов после их предварительного обжига при 1600 °С с выдержкой 2 ч [13]. Для образцов исходного состава и с 5 и 10 % содержания глины показатели относительного

теплового расширения при 1000 °С составляют 0,60, 0,53 и 0,50 % соответственно. Для образца с минимальным содержанием SiO<sub>2</sub> (см. рис. 6, кривая 4) этот показатель выше — 0,65 %. Из сопоставления показателей с аналогичными, представленными на рис. 1 и 3, следует, что для образцов одного и того же состава показатели если и различаются, то на уровне погрешности измерений. Существенно большим значением расширения характеризуются образцы после их обжига при 1000 °С (см. рис. 6, область 5).

Показатели относительного теплового расширения характеризуют фазовый состав материалов, поэтому из приведенных данных следует, что содержание муллита в материалах, обожженных при 1600 °С с продолжительной выдержкой, сопоставимо с его содержанием после менее продолжительного неизотермического нагрева (1440–1500 °С, общая продолжительность процесса 5 ч, в области температур муллитобразования 1 ч). Данные существенно отличаются от известных [1–5], которые значительно выше (1600–1650 °С) температуры окончания процесса муллитобразования. Один из основных факторов, определяющих пониженную температуру муллитобразования, состоит в том, что в технологии, основанной на ВКВС, SiO<sub>2</sub> присутствует в аморфном (а не в кристаллическом, как обычно) и высокодисперсном состоянии (ВДКС). Кроме того, ВКВС композиционного состава содержит значительную долю высокодисперсных и активированных частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Механизм низкотемпературного муллитобразования материалов на основе ВКВС рассмотрен в работе [13].

На основании данных о тепловом расширении образцов различного состава в интервале 20–1000 °С можно ориентировочно оценить их фазовый состав по содержанию муллита и корунда, как основных фаз обожженного материала. Для этого на рис. 7, исходя из правила аддитивности, представлена заштрихованная область возможных значений теплового расширения материалов в системе корунд – муллит. Для показателей их теплового расширения при 1000 °С принят наиболее часто встречающийся в литературе интервал значений — 0,80–0,85 для корунда и 0,45–0,50 для муллита [1–8]. При помощи пунктирных линий определены ориентировочные области фазового состава материалов соответствующего состава (рис. 7, области 1–5).

Из рис. 7 следует, что ориентировочное содержание муллита в материалах, соответствующих составам 1–5, находится в пределах 58–70, 78–90, 85–100, 42–56, 5–20 % соответственно. Соответствующее содержание корунда (100 % — содержание муллита) в материалах этих составов находится в пределах: 30–42; 10–22; 0–15; 44–58; 80–95 %. Следует учитывать, что в

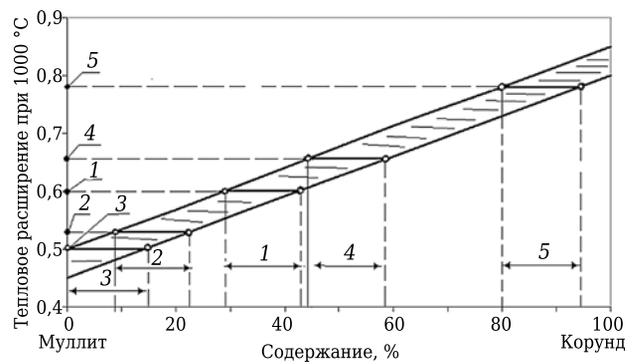
изученных материалах после обжига при 1500 °С, кроме основных фаз (муллит, корунд), присутствует определенное количество стеклофазы, тиалита и др. Так, согласно данным [17, 18, с. 225], материал на основе ВКВС боксита с содержанием 10 % ВДКС (аналог состава 1) после обжига при 1500 °С содержит 63,6 % муллита, 31,6 % корунда, 1,5 % стеклофазы, 0,75 % тиалита и около 2,5 % других соединений. Таким образом, из сопоставительных данных следует, что указанное в работах [17, 18] содержание муллита и корунда (63,6 и 31,6 %) находится в области приведенных на рис. 7 значений для состава 1 (58–70 и 30–42 % соответственно). Между тем, как это будет показано в одной из последующих статей, исходя из расчета по показателям молярного соотношения оксидов  $Al_2O_3/SiO_2$  для материалов с повышенным содержанием  $SiO_2$  (составы 2, 3) количество муллита оказывается несколько ниже, чем это следует из минимальных значений, приведенных на рис. 7.

Из приведенных данных очевидно, что матричная система всех видов керамобетонов высокоглиноземистого состава [19] в процессе обжига или службы приобретает муллито-корундовую структуру, поэтому они характеризуются повышенной термостойкостью в службе [18, 19].

Таким образом, изучен процесс неизотермического и изотермического спекания и муллитизации образцов, полученных на основе ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС), в том числе с добавками огнеупорной глины. Установлено, что процесс спекания с относительно низкой усадкой отмечается в интервале 900–1100 °С. Далее процесс спекания протекает совместно

#### Библиографический список

1. **Полубояринов, Д. Н.** Высокоглиноземистые керамические и огнеупорные материалы / Д. Н. Полубояринов, В. Л. Балкевич, Р. Я. Попильский ; под ред. Д. Н. Полубояринова. — М. : Стройиздат, 1960. — 234 с.
2. **Бакунов, В. С.** Керамика из высокоогнеупорных оксидов / В. С. Бакунов, В. Л. Балкевич, А. С. Власов [и др.] ; под ред. Д. Н. Полубояринова и Р. Я. Попильского. — М. : Металлургия, 1977. — 304 с.
3. **Кингери, У. Д.** Введение в керамику / У. Д. Кингери ; 2-е изд. ; пер. с англ. — М. : Стройиздат, 1967. — 500 с.
4. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
5. **Андрианов, Н. Т.** Химическая технология керамики / Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.] ; под ред. И. Я. Гузмана. 2-е изд. — М. : РИФ «Стройматериалы», 2012. — 496 с.
6. **Роучка, Г.** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М. : Интермет Инжиниринг, 2010. — 392 с.
7. **Пивинский, Ю. Е.** Неформованные огнеупоры. В 2 т. Т. 1. Кн. 1. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. — М. : Теплоэнергетик, 2003. — 448 с.
8. **Achari, S.** Mullite-based refractories for molten metal applications / S. Achari, J. N. Satapathy // Amer. Ceram. Soc. Bull. — 2003. — Vol. 82, № 3. — P. 33–38.



**Рис. 7.** Взаимосвязь содержания корунда и муллита в материале с показателем их теплового расширения при 1000 °С (заштрихованная область): 1–5 — значение  $\Delta L$  для материалов, соответствующих рис. 1, 2, 4

с процессом муллитизации. В интервале температур неизотермического нагрева выше 1250 °С или выше 1200 °С при изотермическом обжиге проявляется значительный рост образцов, оканчивающийся при 1400–1500 °С. Дилатометрическими исследованиями предварительно обожженных при 1600 °С образцов установлено, что значения их теплового расширения в области 20–1000 °С в зависимости от состава находится в пределах 0,50–0,65 %, что близко или сопоставимо с аналогичными данными для муллита. Значительно большим расширением характеризуются образцы после обжига при 1000 °С. Метод высокотемпературной дилатометрии позволяет ориентировочно оценить содержание муллита и корунда в исследуемом материале.

(Продолжение следует)

9. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 1. Высокоглиноземистый боксит как базовый сырьевой компонент / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, В. А. Перепелицын // Новые огнеупоры. — 2015. — № 8. — С. 16–23.

**Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 1. High-alumina bauxite as a basic raw material component / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, V. A. Perepelitsyn // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 344–350.

10. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 2. Характеристика исходных компонентов и отливок на основе ВКВС композиционного состава. Изучение начальной стадии процессов их спекания и муллитизации / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 10. — С. 50–57.

**Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 2. Properties of starting components and castings based on composite composition HCBS. Study of the initial stage of sintering and mullitization / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 5. — P. 544–550.

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

12. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 4. Влияние добавок огнеупорной глины на свойства ВКВС композиционного состава, отливок и материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 2. — С. 25–33.

13. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 5. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных из композиционных ВКВС с добавкой огнеупорной глины / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2016. — № 4. — С. 24–29.

14. **Павлов, В. Ф.** Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В. Ф. Павлов. — М.: Стройиздат, 1977. — 240 с.

15. **Зальманг, Г.** Физико-химические основы керамики / Г. Зальманг; пер. с нем. под ред. П. П. Будникова. — М.: Госстройиздат, 1959. — 369 с.

16. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. В 2 т. Т. I. Теоретические основы и технологические процессы / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М.: Теплоэнергетик, 2008. — 672 с.

17. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий в системе боксит – кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон // Новые огнеупоры. — 2002. — № 5. — С. 19–26.

18. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы: избр. тр. В 3 т. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб.: Стройиздат СПб, 2003. — 668 с.

19. **Пивинский, Ю. Е.** Разработка технологий, производство и служба формованных и неформованных огнеупоров на основе ВКВС / Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 29–39.

**Pivinskii, Yu. E.** Engineering, manufacturing, and servicing of shaped and unshaped refractories based on highly concentrated ceramic binding suspensions / Yu. E. Pivinskii, E. M. Grishpun, A. M. Gorokhovskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 245–253. ■

Получено 04.11.15

© Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



# ТЕРМООБРАБОТКА

Десятая международная специализированная выставка

Единственная в России  
выставка термического  
оборудования и технологий

## 13 - 15 сентября 2016

Россия, Москва, ЦВК «Экспоцентр», павильон 7, залы 1 и 2

13 - 14  
сентября

Международная конференция  
«ИННОВАЦИОННЫЕ  
ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМООБРАБОТКИ»

**Разделы выставки:**

- ▶ Термическое, химико-термическое, индукционное оборудование
- ▶ Вакуумная техника и компоненты вакуумных систем
- ▶ Лабораторные печи, сушильные шкафы
- ▶ Лабораторное оборудование
- ▶ Установки нанесения покрытий
- ▶ Оборудование для электронно-лучевой сварки и сварки в среде аргона
- ▶ Лазерно-технологическое оборудование
- ▶ Комплексы глубокого охлаждения (криогенная обработка)
- ▶ Оборудование для исследования свойств материалов, неразрушающий контроль

**Информационная поддержка:**







**Факты о выставке 2015 года:**

105 экспонентов из 15 стран мира

3022 кв.м. экспозиции

2690 посетителей-специалистов

Организатор:



ООО «Выставочная Компания «Мир-Экспо» | 115230, Россия, Москва, Хлебозаводский проезд, дом 7, строение 10, офис 507 | Тел./факс: 8 495 988-1620 | E-mail: info@htexporus.ru  
Сайт: www.htexporus.ru | Твиттер: @htexpo\_ru | YouTube: youtube.com/user/termoobrabotka



К. т. н. Г. А. Лысова, к. т. н. С. И. Боровик (✉)

ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет»,  
г. Челябинск, Россия

УДК 666.762.32+662.749.38]:66.063.5

## КИНЕТИКА СМАЧИВАНИЯ ПЛАВЛЕННОГО ПЕРИКЛАЗА КАМЕННОУГОЛЬНЫМИ ПЕКАМИ

Представлены результаты исследований механизма смачивания периклаза каменноугольными пеками. Выявлены особенности взаимодействия пеков с поверхностью периклаза, обусловленные различиями в химическом составе пеков и в превращении их компонентов при термическом воздействии.

**Ключевые слова:** пек, кинетика, смачивание, периклаз, адгезия.

**В** настоящее время успешно осваиваются современные технологии производства огнеупорного материала высокого качества. Существенную долю современного рынка огнеупоров составляют углеродсодержащие огнеупоры. Это обуславливается комплексом уникальных свойств углерода — высокими огнеупорностью, теплопроводностью, электропроводностью, химической стойкостью по отношению к расплавам на основе большинства металлов как в окисленной, так и в восстановленной форме, низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) и др. [1].

В качестве углеродных компонентов используют добавки комплексного действия (антиокислительные добавки, пеки, смолы, графит), назначение которых — защита от окисления структуры коксового каркаса; жидкое фенольное связующее с высокой долей углеродистого остатка, углеродные волокна, обеспечивающие трехмерное объемное упрочнение и повышение стойкости материала и др. Наиболее распространенными и перспективными углеродными добавками являются средне- и высокотемпературные пеки.

По мнению авторов, в многокомпонентных системах, содержащих огнеупорный заполни-

тель, углеродистые ингредиенты создают технологические проблемы с равномерным и воспроизводимым распределением их в объеме смеси, вызванные изменениями физико-химических свойств образующейся массы по мере взаимодействия ингредиентов и приводящие к ухудшению физико-технологических свойств огнеупорных материалов [2].

В качестве углеродной добавки к связующему может быть использован каменноугольный пек, который так же, как и фенольное связующее, в процессе изготовления огнеупорного материала проходит стадию жидкоподвижного состояния и взаимодействует с поверхностью заполнителя. Поэтому изучение смачивающей способности периклаза углеродными связующими представляет определенный интерес.

Цель настоящей работы — изучение кинетики процессов смачивания поверхности плавленного периклаза каменноугольными пеками. Объектами исследования служили средне- и высокотемпературные каменноугольные пеки, различающиеся между собой исходным сырьем, способом получения и свойствами (табл. 1).

Пек принято характеризовать групповым составом по растворимости в органических растворителях:  $\gamma$ -фракция показывает наличие в пеке наименее ароматизированных структур

Таблица 1. Свойства каменноугольных пеков

Пек	Температура размягчения, °С	Выход летучих веществ, %	Содержание веществ, %			Пикнометрическая плотность, г/см <sup>3</sup>
			растворимых в изооктане ( $\gamma$ -фракция)	нерастворимых в толуоле ( $\alpha$ -фракция)	нерастворимых в хинолине ( $\alpha_1$ -фракция)	
1	70	64	37,9	30,0	10,8	1,32
2	145	48	24,3	45,2	15,2	1,34
3	112	56	39,9	34,8	8,6	1,32



С. И. Боровик  
E-mail: s2305028@yandex.ru

и его пластифицирующие свойства;  $\alpha$ -фракция — наиболее конденсированная часть пека, отвечает за его спекающие и коксующие свойства;  $\alpha_1$ -фракция представляет высокоароматичные конденсированные полициклические углево-

дороды с наибольшим содержанием гетероциклических соединений. Содержание фракций в пеке зависит от исходного сырья, технологии коксования и способа получения пека [3].

Сравнительный анализ свойств каменноугольных пеков показал, что несмотря на различия в температуре размягчения и групповом составе пеки 1 и 3 характеризуются одинаковой пикнометрической плотностью и близким по величине содержанием веществ, растворимых в изооктане, при этом в пеке 3 содержится меньшее количество веществ, нерастворимых в хинолине. Пек 2 имеет температуру размягчения в 2 раза выше в сравнении с этим показателем пека 1, меньший выход летучих веществ и большее содержание веществ, нерастворимых в органических растворителях. Это объясняется особенностью состава исходного сырья, способа получения пека и, как следствие, предполагает различия в качественном составе фракций.

Определение статического краевого угла смачивания периклаза пеками при разных тем-

пературах проводили методом «лежащей» капли на подложке из спрессованных зерен периклаза размерами менее 0,063 мм.

Смачивание периклаза пеками начинается при величине краевого угла смачивания  $\theta = 90^\circ$  и температурах 128, 162 и 138 °С (рис. 1, пек 1, 2, 3, соответственно). При достижении краевого угла смачивания 20° (температуры 170, 220 и 185 °С) начинается впитывание пека в подложку и при дальнейшем повышении температуры краевой угол изменяется незначительно. Кривые изменения краевого угла смачивания в области 90–20° имеют разный наклон, что свидетельствует о разнице в интенсивности процессов, протекающих на поверхности взаимодействия.

Таким образом, процесс смачивания периклаза пеками происходит в температурных интервалах 128–170, 162–220, 138–185 °С для пеков 1, 2, 3 соответственно, и кривые изменения краевого угла при этом имеют разный угол наклона, что свидетельствует о разнице в интенсивности процессов, протекающих на поверхности взаимодействия.

Кинетический анализ кривых смачивания проводили исходя из предположения, что процесс подчиняется кинетике первого порядка. Для обработки кинетических кривых, полученных в условиях проведения эксперимента, использовали уравнение Аррениуса

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

где  $k$  — константа скорости реакции I порядка;  $A$  — предэкспоненциальный множитель;  $E$  — эффективная энергия активации, кДж/моль;  $T$  — температура процесса, К.

В координатах уравнения Аррениуса  $\lg\theta - 1/T$  изотермы смачивания представляют собой ломаные линии, состоящие из прямолинейных участков, различающихся наклоном относительно осей координат (рис. 2). При этом точки перегиба для пеков соответствуют величине краевого угла смачивания приблизительно 90, 60 и 20°, что, предположительно, свидетельствует об изменении структуры пеков при фазовых переходах из вязкопластичного в вязкотекучее, а затем в жидкоподвижное состояние.

Для прямолинейных участков зависимости  $\lg\theta - 1/T$  произведен расчет эффективной энергии активации, работы адгезии и когезии при смачивании периклаза пеками в пределах 90–60 и 60–20° (табл. 2).

Процесс смачивания — это химический гетерогенный процесс, который сопровождается стадиями:

- 1 — диффузия реагентов к реакционной зоне, находящейся на поверхности раздела фаз;
- 2 — активированная адсорбция частиц реагентов на поверхности;

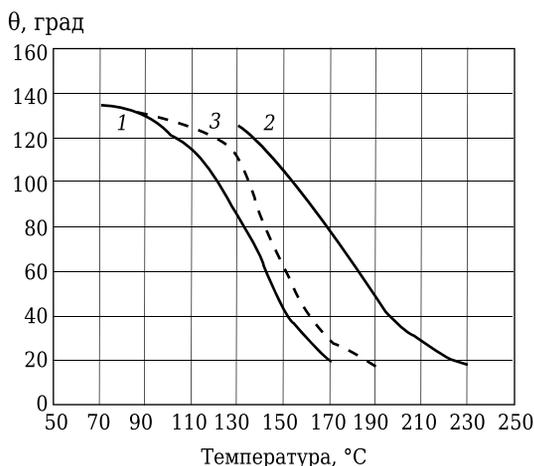


Рис. 1. Зависимость краевого угла смачивания  $\theta$  периклаза пеками (указаны на кривых) от температуры

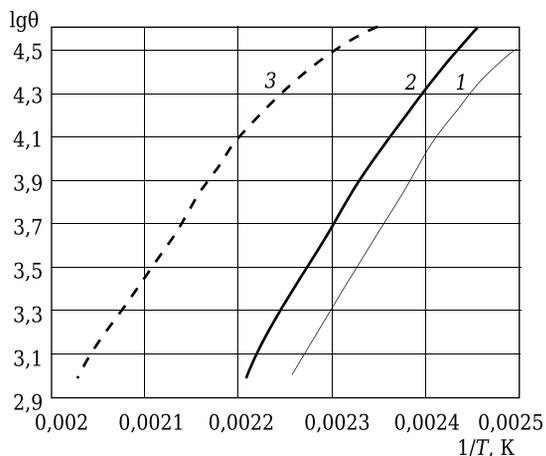


Рис. 2. Изотермы смачивания периклаза пеками (указаны на кривых)

Таблица 2. Эффективные кинетические параметры процесса смачивания для пеков

Показатели	Пек					
	1		2		3	
Интервал изменения краевого угла смачивания, град	90–60	60–20	90–60	60–20	90–60	60–20
Температура, °С	128–142	142–170	162–184	182–220	138–150	151–185
Эффективная энергия активации, кДж/моль	40,62	60,0	33,5	53,83	45,44	60,71
Диаметр капли, мм	3,95	–	4,9	–	5,9	–
Удельная энергия активации, кДж/(моль·см <sup>2</sup> )	13,3	19,9	8,7	14,1	9,8	13,3
Работа адгезии, кДж/м <sup>2</sup>	61	78	119	150,5	105,5	137
Удельная работа адгезии, кДж/(моль·см <sup>2</sup> )	15,4	19,7	24,3	30,7	17,9	23,2
Работа когезии, Дж/м <sup>2</sup>	91	87	189	170	167,6	155

3 — химическое превращение адсорбированных частиц;

4 — десорбция образовавшихся продуктов реакции;

5 — диффузия продуктов реакции из реакционной зоны.

Стадии 1 и 5 протекают в диффузионном режиме, стадии 2, 3 и 4 — в кинетическом. Энергия активации диффузионных процессов  $E < 30$  кДж/моль, что меньше энергии активации химического взаимодействия ( $E > 40$  кДж) [4].

Известно, что чем больше энергия активации, тем медленнее при данной температуре идет процесс. Снижение величины энергии активации показывает как увеличение скорости процесса, так и преобладание диффузионных процессов над реакционными при их конкуренции.

Кроме того, следует учесть, что каменноугольный пек — сложная гетерогенная система, состоящая из множества компонентов органической природы, характеризующихся различными физико-химическими свойствами, в том числе и температурой размягчения. С повышением температуры нагрева в этой системе происходит постоянное изменение количества твердой и расплавленной фаз и их качественного состава. Поэтому процесс смачивания следует рассматривать как результат конкуренции процессов диффузии легкоподвижных компонентов пека к поверхности периклаза и процессов физического и химического взаимодействия, одновременно протекающих на поверхности периклаза.

В области вязкотекучего состояния пека ( $\theta$  находится в пределах 90–60°) минимальной эффективной энергией активации смачивания характеризуется пек 2, а максимальной — пек 3, причем эти величины различаются приблизительно в 1,5 раза. Величина эффективной энергии активации смачивания для пека 1 имеет промежуточное значение. Можно предположить, что для пека 2, характеризующегося минимальным содержанием легкоподвижных

компонентов пека и высокой температурой размягчения, процесс смачивания проходит в диффузионной области, а для пеков 1 и 3 в этой области температур наблюдается переход процесса в кинетическую стадию.

В области жидкоподвижного состояния пека ( $\theta$  находится в пределах 60–20°) процесс смачивания для всех пеков проходит на кинетической стадии. Значения эффективной энергии активации смачивания для пеков 1 и 3 имеют сравнимую величину и, следовательно, сравнимую скорость процесса смачивания. Минимальной величиной эффективной энергии активации смачивания характеризуется пек 2, что свидетельствует о несколько большей скорости процесса смачивания за счет большего химического взаимодействия компонентов высокотемпературного пека с поверхностью периклаза.

Учитывая то обстоятельство, что при определении краевого угла смачивания периклаза капля пеков растекалась на разную величину, т. е. реакция взаимодействия пека и периклаза протекала на разной поверхности, необходимо сравнить величину удельной энергии активации смачивания, т. е. величину эффективной энергии активации реакции, протекающей на площади взаимодействия 1 см<sup>2</sup>.

Анализ показывает, что на участке зависимости, соответствующей изменению краевого угла смачивания в пределах 90–60°, максимальной величиной удельной энергии активации, а значит, минимальной скоростью процесса смачивания характеризуется пек 1, имеющий минимальную температуру размягчения. Вследствие большего растекания по поверхности периклаза пеков 2 и 3 с большей температурой размягчения величина удельной энергии активации для них оказывается меньше, чем у пека 1, соответственно на 34,5 и 10,2 %. Это происходит как за счет большего содержания легкоподвижных компонентов, растворимых в изооктане, для пека 3, так и, вероятно, за счет качественно отличающегося состава  $\gamma$ -фракции пека 2.

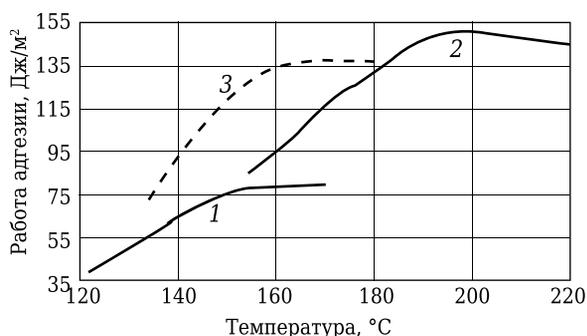


Рис. 3. Изменение работы адгезии пеков (указаны на кривых) в зависимости от температуры

На участке зависимости, соответствующей изменению краевого угла смачивания в пределах 60–20°, величина удельной энергии активации смачивания растет, что свидетельствует об увеличении вклада в общую скорость процесса смачивания реакций химического взаимодействия пека с периклазом. Максимальной величиной удельной энергии активации смачивания на этом участке температур характеризуется также пек 1, а минимальной — пек 3 вследствие большего содержания растворимых в изооктане компонентов и химического состава этой фракции.

#### Библиографический список

1. **Земляной, К. Г.** Исследование возможности оценки технологических свойств графита / К. Г. Земляной, И. Д. Кащеев, В. М. Устьянцев // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 101–108.
2. **Суворов, С. А.** Свойства периклазовых карбонированных огнеупоров с использованием углеродистых пластифицирующих гранул / С. А. Суворов, В. В. Козлов, Н. В. Арбузова // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 52, 53.

Следовательно, величину удельной энергии активации можно использовать как критерий оценки скорости протекания процесса смачивания периклаза каменноугольными пеками.

Анализ изменения работы адгезии пеков в зависимости от температуры (рис. 3) показывает, что в процессе смачивания работа адгезии увеличивается для всех пеков и имеет максимум для пеков 1, 2 и 3 при температурах 154, 196 и 166 °С соответственно, близких к температурам начала впитывания пека в межзеренное пространство подложки.

При этом величина работы адгезии увеличивается с ростом температуры размягчения пека, а следовательно, и с ростом содержания в пеке высокомолекулярных компонентов, что приводит также к увеличению работы когезии пеков.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен механизм смачивания плавленного периклаза каменноугольными пеками, выявлены особенности взаимодействия пеков с поверхностью периклаза. Установлено, что кинетические параметры процесса смачивания зависят от химического состава пека и превращений его компонентов при термическом воздействии.

3. **Привалов, В. Е.** Каменноугольный пек: получение, переработка, применение / В. Е. Привалов, М. А. Степаненко. — М. : Металлургия, 1981. — 208 с.

4. **Кнорре, Д. Г.** Курс химической кинетики / Д. Г. Кнорре, Н. М. Эммануэль ; 4-е изд. — М. : Высшая школа, 1984. — 463 с. ■

Получено 28.12.15

© Г. А. Лысова, С. И. Боровик, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**TECNARGILLA 2016**  
 25° Salone internazionale delle tecnologie e delle forniture per l'industria ceramica e del laterizio

Il futuro della ceramica

26-30 сентября 2016 г.  
 г. Римини, Италия

[tecnargilla.it](http://tecnargilla.it)

Д. т. н. В. В. Кузин (✉), к. т. н. М. Ю. Фёдоров

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

УДК 621.778.1.073:666.3]:669.018.25

## НАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ГРАНИЦЫ МЕЖДУ КЕРАМИКОЙ И ПОКРЫТИЕМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМБИНИРОВАННОЙ НАГРУЗКИ

Выявлены основные закономерности напряженного состояния границы между керамикой и покрытием при одновременном действии теплового потока, сосредоточенных и распределенных сил. Определено влияние материала зерна керамики на напряженное состояние границы керамика – покрытие.

**Ключевые слова:** керамика, покрытие, граница, приграничный слой, напряженное состояние, структурная неоднородность напряжений, тепловой поток, комбинированная нагрузка.

### ВВЕДЕНИЕ

Новейшие исследования и технологические достижения убедительно доказывают перспективность использования покрытий для конструктивных и инструментальных материалов, в том числе керамических [1, 2]. Керамика с покрытием, имеющая повышенные значения тепло-, термо-, трещино- и износостойкости поверхностного слоя, находит применение в энергетике, машиностроении, двигателестроении, нефте- и газодобыче [3–5]. Наибольшая эффективность этого композиционного материала достигается при изготовлении металлорежущих инструментов [6–8]. Уменьшение коэффициента трения с обрабатываемым материалом и теплового потока во внутренние объемы инструмента позволяет использовать инструменты при высокоскоростной обработке, когда действуют экстремально высокие эксплуатационные нагрузки [9–11]. Другой позитивный эффект покрытия — уменьшение напряжений и их структурной неоднородности в инструментальной керамике под действием внешних нагрузок [12–15].

Однако проблемным вопросом этого композиционного материала является резкое изменение физико-механических и теплофизических свойств на границе керамика – покрытие [16, 17]. Вследствие этого явления возникают многие нежелательные процессы, протекающие на этой границе и отрицательно влияющие на эксплуатационные характеристики керамических деталей и инструментов [18]. В работе [19] с использованием оригинальной методики предпринята попытка понять природу этих процессов. Исследовано напряженное состояние границы

между нитридной керамикой и покрытием из нитрида титана под действием силовой нагрузки. Наибольший интерес представляет анализ напряженного состояния этой границы при высоких температурах. В настоящей работе поставлена цель — исследовать напряженное состояние границы нитридная керамика – покрытие из нитрида титана при совместном действии сил и теплового потока (при комбинированной нагрузке).

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Методика исследования напряженного состояния границы керамика – покрытие, с использованием которой выполнены настоящие численные эксперименты, подробно описана в работе [18]. Расчетная схема (рис. 1) разработана с использованием построенной микроструктурной модели [19]. Конструкция состоит из зерна эллипсной формы размерами  $a = 3$  мкм и  $b = 2$  мкм, заделанного в матрицу через межзеренную фазу толщиной  $\delta_f = 0,2$  мкм, на его свободных поверхностях последовательно расположены слои покрытия из TiN толщиной 5 мкм и чугуна СЧ32 толщиной 1 мкм. На схеме выделена граница керамика – покрытие, которую создают приграничный слой керамики (ПСК) и приграничный слой покрытия (ПСП). Были исследованы две системы на основе нитрида кремния: в системе № 1 зерно и матрица выполнены из  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , межзеренная фаза — из  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; в системе № 2 зерно выполнено из TiC, межзеренная фаза — из  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , матрица — из  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Исследования напряженного состояния границы между керамикой и покрытием выполняли с использованием автоматизированной системы термпрочностных расчетов RKS-ST v.1.0 [21] в два этапа. На первом этапе к свободной поверхности конструкции прикладывали тепловой поток  $Q = 3 \cdot 10^7$  Вт/м<sup>2</sup> (теплоотвод с поверхностей, свобод-



В. В. Кузин  
E-mail: kuzena@post.ru

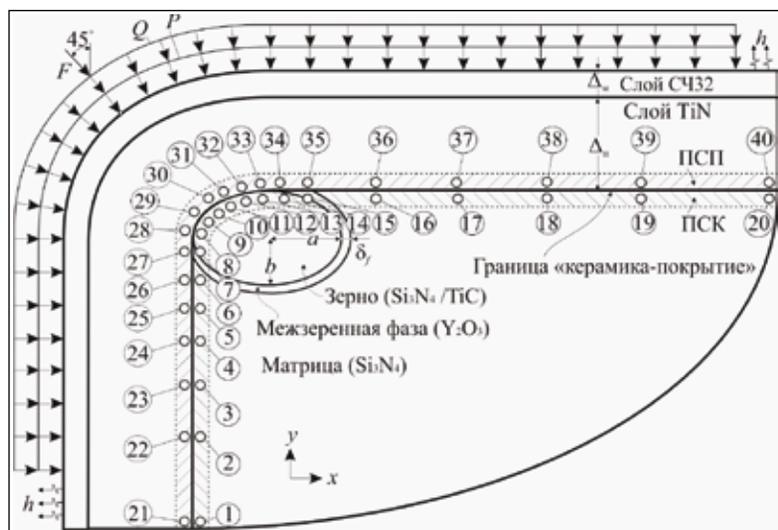


Рис 1. Расчетная схема

ных от теплового потока, в окружающую среду осуществляли с коэффициентом  $h = 10^5$  Вт/(м<sup>2</sup>·град)). На втором этапе конструкцию нагружали тепловым потоком  $Q = 3 \cdot 10^7$  Вт/м<sup>2</sup> ( $h = 10^5$  Вт/(м<sup>2</sup>·град)), сосредоточенной  $F = 0,1$  Н и распределенной  $P = 4,0 \cdot 10^8$  силами. Структурную неоднородность напряжений в ПСК и ПСП характеризовали следующими статистическими характеристиками  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\sigma_{12}$  и  $\sigma_i$ : наибольшим  $\sigma_{\max}$ , наименьшим  $\sigma_{\min}$  и средним  $\sigma_{\text{ср}}$  значениями, диапазоном изменения  $\Sigma$ , стандартным отклонением  $s$  и числом изменения знака  $N$ . Для этого использовали метод контрольных точек (КТ) [22], причем выбранные КТ были симметрично расположены в ПСК (КТ1–КТ20) и ПСП (КТ21–КТ40). Напряженное состояние границы керамика – покрытие оценивали теми же характеристиками, рассчитанными как среднее арифметическое  $\sigma_{\max}$ ,  $\sigma_{\min}$ ,  $\sigma_{\text{ср}}$ ,  $\Sigma$  и  $s$  значений интенсивности напряжений  $\sigma_i$  в ПСК и ПСП.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов температур и напряжений в ПСК и ПСП двух систем под действием теплового потока представлены на рис. 2 и 3. Видно, что кривые изменения температур в ПСК и ПСП имеют одинаковый вид и характеризуются тремя участками. На первом участке (КТ1–КТ8 ПСК и КТ21–КТ28 ПСП) температура резко повышается, во втором (КТ8–КТ15 ПСК и КТ28–КТ35 ПСП) температура практически не изменяется, на третьем участке (КТ15–КТ20 ПСК и КТ35–КТ40 ПСП) температура резко понижается. Этот вид кривых связан с условиями теплоотвода: КТ1/КТ20 в ПСП и КТ21/КТ40 в ПСК примыкают к участкам, с которых отводится тепло. Наивысшие температуры зафиксированы на отрезках КТ8–КТ15 ПСК и КТ28–

КТ35 ПСП, формирующих участок контакта зерна и межзеренной фазы керамики с покрытием.

Установлено, что температура в ПСК системы № 1 на участке КТ1–КТ8 повышается с 248 до 902 °С, а на участке КТ15–КТ20 понижается до 416 °С (см. рис. 2, а). Температура в ПСП на участке КТ21–КТ28 повышается с 250 до 909 °С, а на участке КТ35–КТ40 понижается до 428 °С (см. рис. 2, б). Несмотря на незначительную разницу в тепловом состоянии ПСК и ПСП выявлено существенное различие в значениях напряжений и характере их изменения в поверхностных слоях керамики системы № 1. Происходит пиковое изменение значений  $\sigma_{11}$  и  $\sigma_{22}$  в КТ7 и КТ14 ПСК этой системы, в которых межзеренная фаза контактирует с покрытием.

В ПСК керамики системы № 1 формируются напряжения  $\sigma_{11}$ , изменяющиеся в диапазоне 575 МПа — от 321 (КТ9) до -254 МПа (КТ14) при среднем значении  $\sigma_{\text{ср}} = 156$  МПа, стандартном отклонении  $s = 169$  МПа и числе изменений знака  $N = 5$  (см. рис. 2, а). Напряжения  $\sigma_{22}$  изменяются в диапазоне 715 МПа — от 456 (КТ20) до -259 МПа (КТ7) при  $\sigma_{\text{ср}} = 172$  МПа,  $s = 177$  МПа и  $N = 5$ . Напряжения  $\sigma_{12}$  изменяются в диапазоне 560 МПа — от -117 (КТ11) до -677 МПа (КТ20) при  $\sigma_{\text{ср}} = -203$  МПа,  $s = 129$  МПа и  $N = 0$ . Интенсивность напряжений  $\sigma_i$  изменяется в диапазоне 980 МПа — от 292 (КТ2) до 1272 МПа (КТ20) при  $\sigma_{\text{ср}} = 445$  МПа и  $s = 213$  МПа.

В ПСП формируются напряжения  $\sigma_{11}$ , изменяющиеся в диапазоне 1264 МПа — от 237 (КТ21) до -1027 МПа (КТ40) при  $\sigma_{\text{ср}} = -394$  МПа,  $s = 350$  МПа и  $N = 1$  (см. рис. 2, б). Напряжения  $\sigma_{22}$  изменяются в диапазоне 1063 МПа — от 210 (КТ40) до -853 МПа (КТ22) при  $\sigma_{\text{ср}} = -345$  МПа,  $s = 321$  МПа и  $N = 1$ . Напряжения  $\sigma_{12}$  изменяются в диапазоне 484 МПа — от 94 (КТ21) до -390 МПа (КТ30) при  $\sigma_{\text{ср}} = -202$  МПа,  $s = 145$  МПа и  $N = 2$ . Интенсивность напряжений  $\sigma_i$  изменяется в диапазоне 474 МПа — от 677 (КТ24) до 1151 МПа (КТ40) при  $\sigma_{\text{ср}} = 793$  МПа и  $s = 113$  МПа.

Температура в ПСК системы № 2 повышается с 248 до 896 °С на участке КТ1–КТ8, и понижается до 416 °С на участке КТ15–КТ20 (см. рис. 3, а). В ПСП этой системы температура повышается с 250 до 895 °С на участке КТ21–КТ28 и понижается до 428 °С на участке КТ35–КТ40 (см. рис. 3, б). При этом формы кривых напряжений для ПСК и ПСП существенно различаются.

В ПСК формируются напряжения  $\sigma_{11}$ , изменяющиеся в диапазоне 695 МПа — от 325 (КТ15) до -370 МПа (КТ7) при  $\sigma_{\text{ср}} = 45$  МПа,  $s =$

= 192 МПа и  $N = 3$  (см. рис. 3, а). Напряжения  $\sigma_{22}$  изменяются в диапазоне 673 МПа — от 496 (КТ20) до -177 МПа (КТ14) при  $\sigma_{ср} = 106$  МПа,  $s = 217$  МПа и  $N = 5$ . Напряжения  $\sigma_{12}$  изменяются в диапазоне 551 МПа — от -119 (КТ1) до -670 МПа (КТ20) при  $\sigma_{ср} = -312$  МПа,  $s = 139$  МПа и  $N = 0$ . Интенсивность напряжений  $\sigma_i$  изменяется в диапазоне 981 МПа — от 294 (КТ2) до 1275 МПа (КТ20) при  $\sigma_{ср} = 603$  МПа и  $s = 261$  МПа.

В ПСП формируются напряжения  $\sigma_{11}$ , которые изменяются в диапазоне 1266 МПа — от 238 (КТ21) до -1028 МПа (КТ40) при  $\sigma_{ср} = -313$  МПа,  $s = 322$  МПа и  $N = 1$  (см. рис. 3, б). Диапазон изменения напряжений  $\sigma_{22}$  составляет 1068 МПа — от 210 (КТ40) до -858 МПа (КТ22) при  $\sigma_{ср} = -277$  МПа,  $s = 287$  МПа и  $N = 1$ . Напряжения  $\sigma_{12}$  изменяются в диапазоне 393 МПа — от 96 (КТ21) до -297 МПа (КТ25) при  $\sigma_{ср} = -169$  МПа,  $s = 114$  МПа и  $N = 2$ . Интенсивность напряжений  $\sigma_i$  изменяется в диапазоне 691 МПа — от 462 (КТ32) до 1153 МПа (КТ40) при  $\sigma_{ср} = 659$  МПа и  $s = 195$  МПа.

Обобщенные показатели структурной неоднородности напряжений в ПСК и ПСП, а также характеристики напряженного состояния границы керамика – покрытие для систем № 1 и 2 под действием теплового потока приведены в табл. 1.

Анализ табличных данных показывает, что значения основных показателей неоднородности напряжений  $\sigma_{11}$  и  $\sigma_{22}$  в ПСП выше, а напряжений  $\sigma_{12}$  (кроме  $s$  в системе № 1) и напряжений  $\sigma_i$  (кроме  $\sigma_{мин}$  и  $\sigma_{ср}$  в системах № 1 и 2) ниже по сравнению со значениями аналогичных показателей в ПСК. Отмечено, что в ПСК системы № 1

значение  $s$  для  $\sigma_i$  в 1,9 раза больше, чем в ПСП, для системы № 2 в 1,3 раза.

Установлено, что значения  $\sigma_{ср}$ ,  $\Sigma$  и  $s$  для  $\sigma_i$ , характеризующие напряженное состояние границы керамика – покрытие в системе № 2, превосходят аналогичные характеристики системы № 1 на 7, 15 и 40 % соответственно при практически

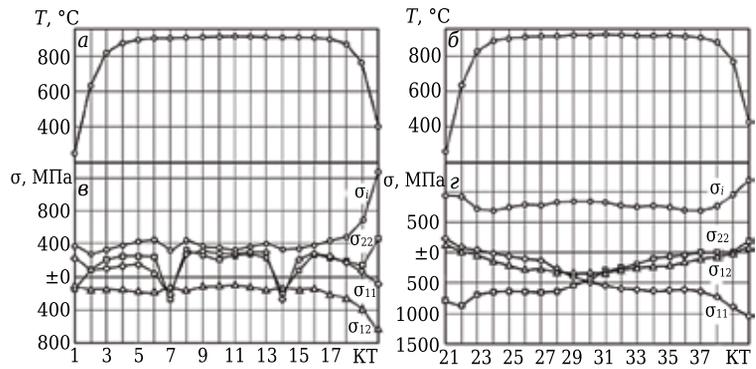


Рис. 2. Температура (а и б) и напряжения (в и г) в ПСК и ПСП системы № 1 под действием теплового потока

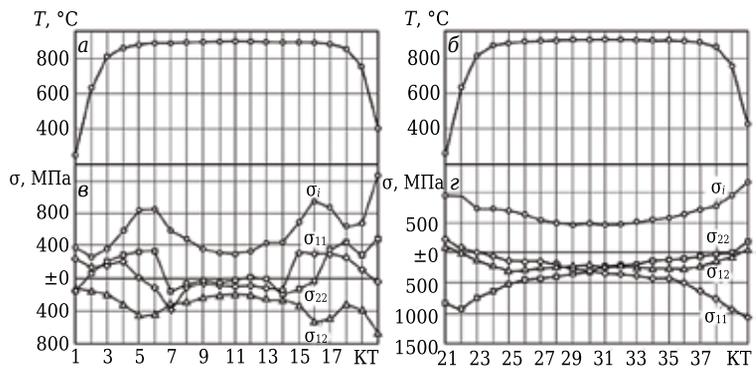


Рис. 3. Температура (а и б) и напряжения (в и г) в ПСК и ПСП системы № 2 под действием теплового потока

Таблица 1

Показатели	$\sigma_{11}$		$\sigma_{22}$		$\sigma_{12}$		$\sigma_i$		граница
	ПСК	ПСП	ПСК	ПСП	ПСК	ПСП	ПСК	ПСП	
<i>Система 1</i>									
$\Sigma$ , МПа	575	1264	715	1063	560	484	980	474	727
$\sigma_{макс}$ , МПа	321	-1027	456	-853	-677	-390	1272	1151	1212
$\sigma_{мин}$ , МПа	-254	237	-259	210	-117	94	292	677	485
$\sigma_{ср}$ , МПа	156	-394	172	-345	-203	-202	445	739	592
$N$	5	1	5	1	0	2	-	-	-
$s$ , МПа	169	350	177	321	129	145	213	113	163
<i>Система 2</i>									
$\Sigma$ , МПа	695	1266	673	1068	551	393	981	691	836
$\sigma_{макс}$ , МПа	-370	-1028	496	-858	-670	-297	1275	1153	1214
$\sigma_{мин}$ , МПа	325	238	-177	210	-119	96	294	462	378
$\sigma_{ср}$ , МПа	45	-313	106	-277	-312	-169	603	659	631
$N$	3	1	5	1	0	2	-	-	-
$s$ , МПа	192	322	217	287	139	114	261	195	228

одинаковых значениях  $\sigma_{\max}$  и меньших значениях  $\sigma_{\min}$ .

Результаты расчетов напряжений в ПСК и ПСП под действием комбинированной нагрузки представлены на рис. 4. Видно, что кривые для аналогичных приграничных слоев разных систем имеют однотипный вид и их основное различие заключается в значениях  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\sigma_{12}$  и  $\sigma_i$ .

В ПСК системы № 1 под действием комбинированной нагрузки формируются напряжения  $\sigma_{11}$ , изменяющиеся в диапазоне 922 МПа — от 297 (КТ13) до -625 МПа (КТ20)  $\sigma_{cp} = 56$  МПа,  $s = 242$  МПа и  $N = 7$  (см. рис. 4, а). Напряжения  $\sigma_{22}$  изменяются в диапазоне 916 МПа — от 232 (КТ12) до -684 МПа (КТ19) при  $\sigma_{cp} = -154$  МПа,  $s = 261$  МПа и  $N = 5$ . Напряжения  $\sigma_{12}$  изменяются в диапазоне 958 МПа — от 404 (КТ11) до -554 МПа (КТ20) при  $\sigma_{cp} = 177$  МПа,  $s = 227$  МПа и  $N = 1$ . Интенсивность напряжений  $\sigma_i$  изменяется в диапазоне 665 МПа — от 413 (КТ1) до 1078 МПа (КТ20) при  $\sigma_{cp} = 574$  МПа и  $s = 159$  МПа.

В ПСК системы № 2 формируются напряжения  $\sigma_{11}$ , изменяющиеся в диапазоне 995 МПа — от 377 (КТ15) до -618 МПа (КТ20) при  $\sigma_{cp} = -21$  МПа,  $s = 216$  МПа и  $N = 5$  (см. рис. 4, а). Напряжения

$\sigma_{22}$  изменяются в диапазоне 746 МПа — от 167 (КТ6) до -579 МПа (КТ19) при  $\sigma_{cp} = -178$  МПа,  $s = 212$  МПа и  $N = 4$ . Напряжения  $\sigma_{12}$  изменяются в диапазоне 1058 МПа — от 504 (КТ11) до -534 МПа (КТ20) при  $\sigma_{cp} = 107$  МПа,  $s = 266$  МПа и  $N = 1$ . Интенсивность напряжений  $\sigma_i$  изменяется в диапазоне 934 МПа — от 158 (КТ5) до 1092 МПа (КТ20) при  $\sigma_{cp} = 529$  МПа и  $s = 246$  МПа.

В ПСП системы № 1 формируются напряжения  $\sigma_{11}$ , изменяющиеся в диапазоне 1824 МПа — от 253 (КТ21) до -1589 МПа (КТ40) при  $\sigma_{cp} = -409$  МПа,  $s = 457$  МПа и  $N = 1$  (см. рис. 4, б). Напряжения  $\sigma_{22}$  изменяются в диапазоне 1275 МПа — от 209 (КТ40) до -1066 МПа (КТ21) при  $\sigma_{cp} = -535$  МПа,  $s = 440$  МПа и  $N = 1$ . Напряжения  $\sigma_{12}$  изменяются в диапазоне 284 МПа — от 151 (КТ28) до 435 МПа (КТ40) при  $\sigma_{cp} = 247$  МПа,  $s = 73$  МПа и  $N = 0$ . Интенсивность напряжений  $\sigma_i$  изменяется в диапазоне 1264 МПа — от 599 (КТ33) до 1863 МПа (КТ40) при  $\sigma_{cp} = 957$  МПа и  $s = 328$  МПа.

В ПСП системы № 2 формируются напряжения  $\sigma_{11}$ , которые изменяются в диапазоне 1843 МПа — от 254 (КТ21) до -1589 МПа (КТ40) при  $\sigma_{cp} = -332$  МПа,  $s = 436$  и  $N = 1$  (см. рис. 4, б).

Диапазон изменения напряжений  $\sigma_{22}$  составляет 1516 МПа — от 209 (КТ40) до -1307 МПа (КТ22) при  $\sigma_{cp} = -486$  МПа,  $s = 409$  МПа и  $N = 1$ . Напряжения  $\sigma_{12}$  изменяются в диапазоне 289 МПа — от 147 (КТ36) до 436 МПа (КТ40) при  $\sigma_{cp} = 253$  МПа,  $s = 95$  МПа и  $N = 0$ . Интенсивность напряжений  $\sigma_i$  изменяется в диапазоне 1426 МПа — от 437 (КТ35) до 1863 МПа (КТ40) при  $\sigma_{cp} = 864$  МПа и  $s = 379$  МПа.

Обобщенные показатели неоднородности напряжений ПСК и ПСП, а также характеристики напряженного состояния границы между керамикой на основе нитрида кремния и покрытием из нитрида титана (системы № 1 и 2) под действием комбинированной нагрузки приведены в табл. 2.

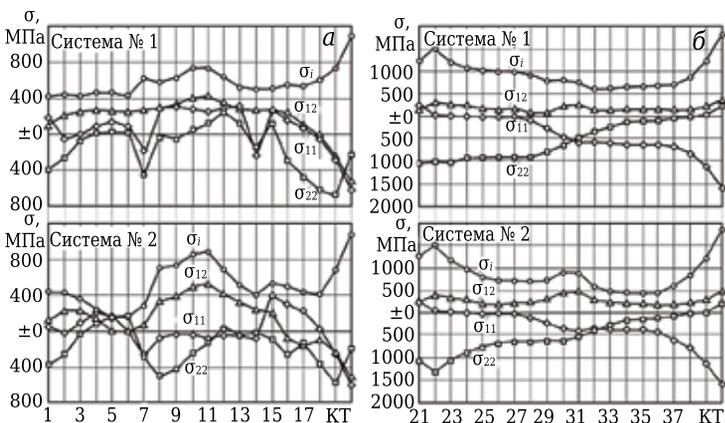


Рис. 4. Напряжения в ПСК (а) и ПСП (б) разных систем под действием комбинированной нагрузки

Таблица 2

Показатели	$\sigma_{11}$		$\sigma_{22}$		$\sigma_{12}$		$\sigma_i$		граница
	ПСК	ПСП	ПСК	ПСП	ПСК	ПСП	ПСК	ПСП	
<i>Система 1</i>									
$\Sigma$ , МПа	922	1824	916	1275	958	284	665	1264	965
$\sigma_{\max}$ , МПа	-625	-1589	-684	-1066	-554	435	1078	1863	1471
$\sigma_{\min}$ , МПа	297	253	232	209	404	151	413	599	506
$\sigma_{cp}$ , МПа	56	-409	-154	-535	177	247	574	957	766
$N$	7	1	5	1	1	0	-	-	-
$s$ , МПа	242	457	261	440	227	73	159	328	244
<i>Система 2</i>									
$\Sigma$ , МПа	995	1843	746	1516	1058	289	934	1426	1180
$\sigma_{\max}$ , МПа	-618	-1589	-579	-1307	-534	436	1092	1863	1478
$\sigma_{\min}$ , МПа	377	254	167	209	504	147	158	437	298
$\sigma_{cp}$ , МПа	-21	-332	-178	-486	107	253	529	864	697
$N$	5	1	4	1	1	0	-	-	-
$s$ , МПа	216	436	212	409	266	95	246	379	312

Анализ этих данных показывает, что значения основных показателей неоднородности напряжений  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  и интенсивности напряжений  $\sigma_i$  в ПСП выше, а  $\sigma_{12}$  (кроме  $\sigma_{cp}$ ) ниже по сравнению со значениями аналогичных показателей в ПСК. Это соотношение справедливо как для системы № 1, так и для системы № 2. Показатели  $\Sigma$  и  $s$ , характеризующие напряженное состояние границы керамика – покрытие в системе № 2, превосходят аналогичные характеристики системы № 1 на 22 и 28 % соответственно при практически равных значениях  $\sigma_{\max}$  и меньших значениях  $\sigma_{cp}$  и  $\sigma_{\min}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлены основные закономерности формирования напряжений в приграничных слоях нитридной керамики и покрытия из нитрида титана под действием теплового потока и комбинированной нагрузки. Установлено, что под действием теплового потока в системе с зерном из нитрида кремния характеристики, определяющие напряженное состояние границы керамика – покрытие, меньше по сравнению с аналогичными показате-

лями системы с зерном из карбида титана на 7, 15 и 40 % соответственно при практически одинаковых значениях  $\sigma_{\max}$  и меньших значениях  $\sigma_{\min}$ . Под действием комбинированной нагрузки в системе с зерном из нитрида кремния значения характеристик, определяющих напряженное состояние границы, меньше аналогичных характеристик системы с зерном из карбида титана на 22 и 28 % соответственно при практически равных значениях  $\sigma_{\max}$  и меньших значениях  $\sigma_{cp}$  и  $\sigma_{\min}$ . Это свидетельствует о более благоприятном напряженном состоянии границы керамика – покрытие в системе с зерном из нитрида кремния и, соответственно, меньшей вероятности появления дефектов под действием теплового потока и комбинированной нагрузки на участках контакта зерен  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с покрытием  $\text{TiN}$ , чем на участках контакта зерен  $\text{TiC}$  с таким же покрытием.

\* \* \*

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

## Библиографический список

1. **Волосова, М. А.** Инновационные исследования МГТУ «СТАНКИН» в области создания материалов с новыми свойствами на основе методов атомно-молекулярного конструирования / М. А. Волосова // Инновации. — 2015. — № 8 (202). — С. 61–67.
2. **Рогов, В. А.** Новые материалы в машиностроении : уч. пособие / В. А. Рогов, В. В. Соловьев, В. В. Копылов. — М. : РУДН, 2008. — 324 с.
3. **Pakuła, D.** Structure and properties of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nitride ceramics with hard wear resistant coatings / D. Pakuła, L. A. Dobrzanski, K. Gołombek [et al.] // J. Materials Processing Technology. — 2004. — Vol. 157/158. — P. 388–393.
4. **Гаршин, А. П.** Керамика для машиностроения / А. П. Гаршин, В. М. Гропянов, Г. П. Зайцев, С. С. Семенов. — М. : Научтехлитиздат, 2003. — 384 с.
5. **Berroth, K.** Silicon nitride ceramics for product and process innovations / K. Berroth // Advances in Science and Technology. — 2010. — Vol. 65. — P. 70–77.
6. **Dobrzański, L. A.** Structure and properties of the wear resistant coatings obtained in the PVD and CVD processes on tool ceramics / L. A. Dobrzański, D. Pakuła // Materials Science Forum. — 2006. — Vol. 513. — P. 119–134.
7. **Кузин, В. В.** Эффективное применение высокоплотной керамики для изготовления режущих и деформирующих инструментов / В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 12. — С. 13–19.
8. **Кузин, В. В.** 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.
9. **Кузин, В. В.** Инструментальное обеспечение высокоскоростной обработки резанием / В. В. Кузин, С. И. Досько, В. Ф. Попов [и др.] // Вестник машиностроения. — 2005. — № 9. — С. 46–50.
10. **Kuzin, V. V.** Tooling for high-speed cutting / V. V. Kuzin, S. I. Dos'ko, V. F. Popov [et al.] // Russian Engineering Research. — 2005. — Vol. 25, № 9. — P. 20–25.
11. **Верещака, А. А.** Исследование режущих свойств и механизма изнашивания керамического лезвийного инструмента с наноструктурированными многослойно-композиционными покрытиями / А. А. Верещака, Е. С. Сотова, А. Д. Батако [и др.] // Трение и износ. — 2014. — Т. 35, № 6. — С. 699–707.
12. **Кузин, В. В.** Tool life and wear mechanism of coated  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic tools in turning grey cast iron / V. Kuzin, S. Grigoriev // Key Engineering Materials. — 2014. — Vol. 581. — P. 14–17.
13. **Волосова, М. А.** Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике. Часть 2. Действует сосредоточенная сила / М. А. Волосова, С. Н. Григорьев, В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2014. — № 10. — С. 77–82.
14. **Волосова, М. А.** Effect of titanium nitride coatings on stress structural inhomogeneity in oxide-carbide ceramic. Part 2. Concentrated force action / M. A. Volosova, S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 55, № 5. — P. 487–491.
15. **Волосова, М. А.** Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике. Часть 3. Действует распределенная силовая нагрузка / М. А. Волосова, С. Н. Григорьев, В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2014. — № 12. — С. 35–40.
16. **Волосова, М. А.** Effect of titanium nitride coating on stress structural inhomogeneity in oxide-carbide ceramic. Part 3. Action of distributed force load / M. A. Volosova,

S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 55, № 6. — P. 565–569.

14. **Волосова, М. А.** Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике. Часть 4. Действует тепловой поток / М. А. Волосова, С. Н. Григорьев, В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 2. — С. 47–52.

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

15. **Волосова, М. А.** Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике. Часть 5. Действует комбинированная нагрузка / М. А. Волосова, С. Н. Григорьев, В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 4. — С. 49–53.

**Volosova, M. A.** Effect of titanium nitride coating on stress structural inhomogeneity in oxide-carbide ceramic. Part 5. A combined load operates / M. A. Volosova, S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 197–200.

16. **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.

17. **Grigoriev, S.** The stress-strained state of ceramic tools with coating / S. Grigoriev, V. Kuzin, D. Burton, D.

*Batako* // Proceedings of the 37th International MATADOR 2012 Conference. — 2013. — P. 181–184.

18. **Кузин, В. В.** Роль теплового фактора в механизме износа керамических инструментов. Часть 2. Микроуровень / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Ю. Фёдоров // Трение и износ. — 2015. — № 1. — С. 50–55.

**Kuzin, V. V.** Role of the thermal factor in the wear mechanism of ceramic tools. Part 2. Microlevel / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. Yu. Fedorov // J. Friction and Wear. — 2015. — Vol. 36, № 1. — P. 40–44.

19. **Кузин, В. В.** Напряженное состояние границы между керамикой и покрытием под действием силовых нагрузок / В. В. Кузин, М. Ю. Фёдоров // Новые огнеупоры. — 2016. — № 4. — С. 38–44.

20. **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.

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

**Grigoriev, 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.

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

Получено 17.05.16

© В. В. Кузин, М. Ю. Фёдоров, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

The World Conference on Carbon: Common fundamentals, remarkably versatile applications

# CARBON 2016

July 10–15

The Penn Stater Conference Center Hotel, State College, Pennsylvania, USA

**Тематика:**

- Наночастицы углерода
- Активированный уголь
- Гранулированные углеродные материалы
- Углеродные волокна и композиты
- Специальные формы углерода
- Ядерный графит
- Хранилище энергии
- Природный графит
- Пиролиз
- Физические и химические свойства и процессы
- Методология




[carbon.outreach.psu.edu](http://carbon.outreach.psu.edu)

К. т. н. **В. П. Тарасовский**<sup>1,2</sup> (✉), д. т. н. **Б. Л. Красный**<sup>2</sup>, д. ф.-м. н. **В. И. Кошкин**<sup>3</sup>,  
к. т. н. **Ю. М. Боровин**<sup>3</sup>, **А. А. Васин**<sup>2</sup>, **А. Д. Смирнов**<sup>2</sup>, к. т. н. **М. Н. Кудряш**<sup>4</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО «Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)», Москва, Россия

<sup>2</sup> ЗАО «НТЦ «Бакор», Москва, г. Щербинка, Россия

<sup>3</sup> ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», г. Севастополь, Россия

<sup>4</sup> ООО «КитСтрой СПб», Санкт-Петербурга, Россия

УДК 666.762.11:666.3-127

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ПРОНИЦАЕМОЙ КЕРАМИКИ ИЗ ПОРОШКА УЗКОФРАКЦИОНИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОКОРУНДА И ПОЛЫХ КОРУНДОВЫХ МИКРОСФЕР

Структура проницаемой керамики из порошка узкофракционированного электрокорунда марки F 240 и полых корундовых микросфер исследована с использованием методики компьютерного анализа изображений, полученных в растровом электронном микроскопе. Определены такие количественные показатели, как форма пор, распределение пор по форме, коэффициент извилистости пор и др. Показано, что форма пор оказывает решающее влияние на проницаемость образцов.

**Ключевые слова:** керамика, структура, поры, фактор формы, извилистость, проницаемость, электрокорунд, полые микросферы.

**В** настоящее время горно-обогатительные предприятия, занимающиеся добычей и переработкой различных полезных ископаемых, в связи с истощением коренных месторождений вынуждены переходить на переработку руд с весьма малым содержанием ценных компонентов. Это приводит к необходимости проводить обезвоживание огромного количества суспензий. Сейчас для этих целей наиболее широко используют дисковые вакуумные фильтровальные установки (ДВФУ) с площадью фильтрации 45–75 м<sup>2</sup> (площадь одного фильтрующего элемента 0,025 м<sup>2</sup>) [1]. Повысить производительность ДВФУ можно увеличением количества единичных фильтрующих элементов или увеличением их площади. Другим путем повышения производительности фильтрующих элементов, на наш взгляд, является оптимизация поровой структуры проницаемой керамики из которой изготавливают фильтрующие элементы.

В настоящей работе представлены результаты количественного сравнительного анализа струк-

туры керамики из порошка электрокорунда, имеющего обломочную форму, и полых корундовых микросфер. Для проведения количественного анализа структуры керамики использовали методику количественного анализа РЭМ-изображения [2].

В качестве материалов для изготовления образцов пористой керамики применяли порошок электрокорунда марки F 240 производства ОАО «РУСАЛ Бокситогорск» (ТУ 3988-064-00224450–94), полые корундовые микросферы производства ООО «КитСтрой СПб» и технологическое связующее, синтезированное в ФГБОУ ВПО «МАМИ». Химический состав электрокорунда и технологического алюмосиликатного связующего представлен в табл. 1.

Соотношение в шихте для формования образцов порошок : алюмосиликатное связующее составляло 85 : 15 (мас. %). В качестве временного технологического связующего использовали связующее марки KB 2097 фирмы «Zscimmer&Schwarz GmbH», Германия. Временное связующее вводили в количестве 10 мас. %

Таблица 1. Химический состав корундовых материалов и комплексного технологического связующего, мас. %

Материал	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Электрокорунд F 240	99,77	0,03	–	0,015	–	–	–	0,18	–
Полые корундовые микросферы	99,74	0,03	–	0,017	–	–	–	0,019	–
Алюмосиликатное связующее	31,67	51,58	0,45	0,86	7,52	0,57	0,42	0,47	2,41



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

сверх 100 мас. % по отношению к шихте.

Опытные образцы для проведения исследований формовали методом полусухого двухстороннего прессования на гидравлическом прессе под давлением 30 МПа. Образцы пред-

ставляли собой цилиндры диаметром 40 и высотой 3–5 мм. Обжиг образцов проводили при 1300 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 2 ч в печи с нагревателями из карбида кремния.

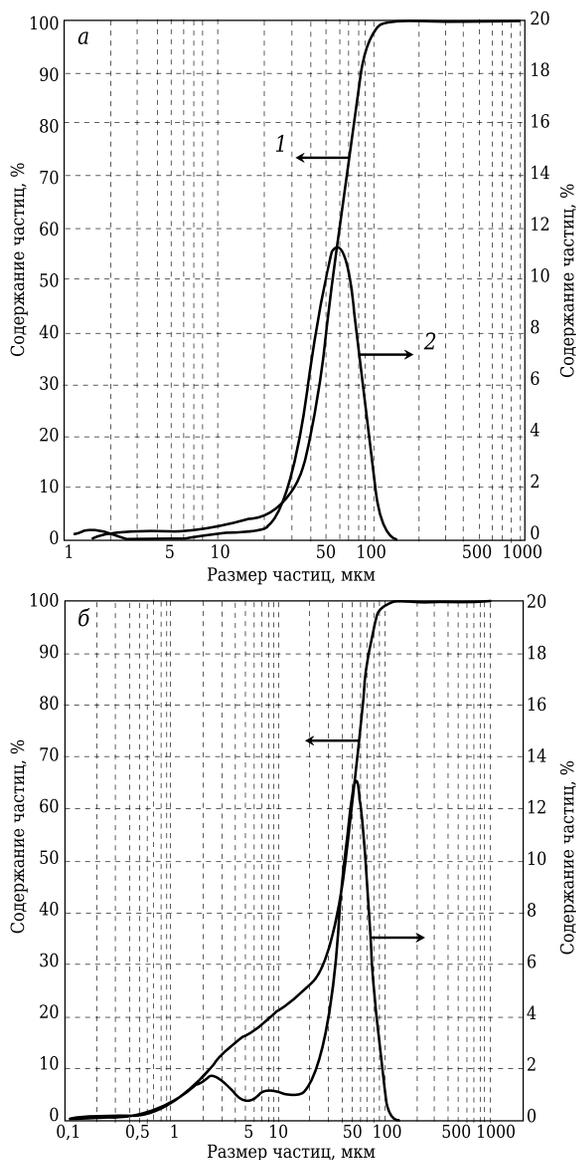


Рис. 1. Интегральное 1 и дифференциальное 2 распределение частиц по размерам: а — F 240; б — корундовые микросферы

Таблица 2. Результаты дисперсионного анализа порошков

Показатели	Порошок	
	F 240	полые корундовые микросферы
Эквивалентный размер частицы порошка, мкм	56,3	40,4
$D_{10}$ , мкм	30,4	2,8
$D_{50}$ , мкм	55,4	43,4
$D_{90}$ , мкм	84,8	71,7
Коэффициент формы частиц порошка	2,1	1,3

Насыпная плотность узкофракционированного порошка электрокорунда 1,66 г/см<sup>3</sup>, полых корундовых микросфер 0,93 г/см<sup>3</sup>. После обжига кажущаяся плотность образцов 2,19 и 1,75 г/см<sup>3</sup>, открытая пористость 40,4 и 38,1 %; предел прочности при сжатии 70 и 50 МПа. Характеристика гранулометрического состава используемых порошков представлена на рис. 1 и в табл. 2.

На основании результатов проведенного гранулометрического анализа исходных порошков можно сделать вывод о том, что взятые для проведения работы порошки достаточно близки по эквивалентному размеру частиц, но значительно различаются по форме частиц.

Микроструктуру (со скола образца) пористой проницаемой керамики из узкофракционированного порошка электрокорунда и полых корундовых микросфер исследовали с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ JSM – 6490 LV фирмы «Jeol», Япония. Результаты исследований представлены на рис. 2.

Все дальнейшие излагаемые в настоящей статье результаты исследований основаны на данных компьютерного анализа фотографий микроструктуры проницаемой керамики при различных увеличениях — от  $\times 500$  до  $\times 5000$ .

Гистограммы распределения пор по коэффициенту их формы для двух исследуемых проницаемых керамических материалов показаны на рис. 3. Распределение пор по фактору формы позволяет сделать вывод о том, что в исследованных образцах присутствуют поры различной формы. Однако необходимо отметить, что в образцах из порошка узкофракционированного электрокорунда марки F 240 количество щелевидных и эллипсовидных пор значительно больше, чем в образцах из полых корундовых микросфер. С позиций гидродинамики коэффициент трения при протекании жидкостей и газов по круглым каналам меньше, чем при протекании

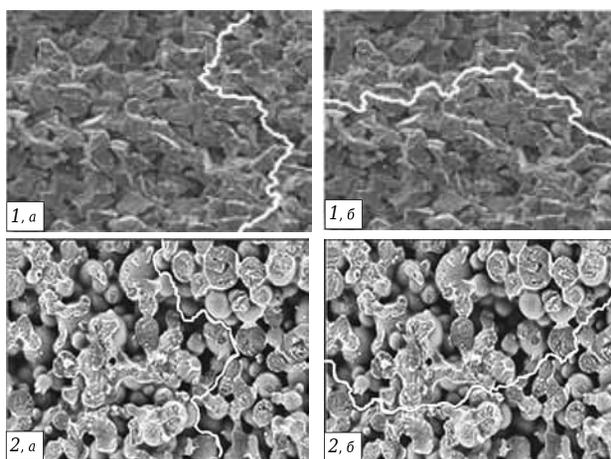
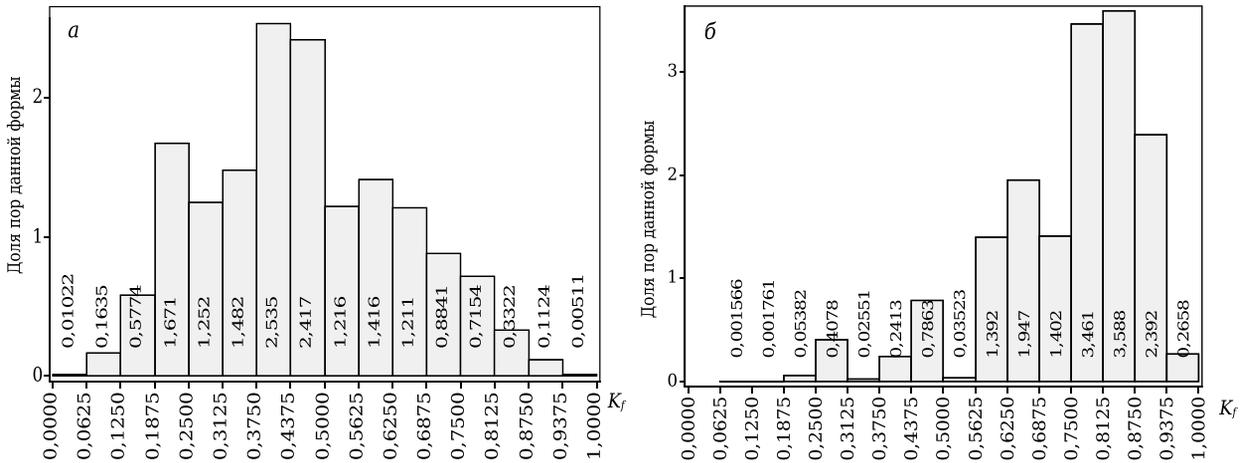


Рис. 2. Микроструктура пористой проницаемой керамики из электрокорунда F 240 (1) и полых корундовых микросфер (2); белая извилистая линия — поровый канал: а — в вертикальном направлении; б — в горизонтальном направлении

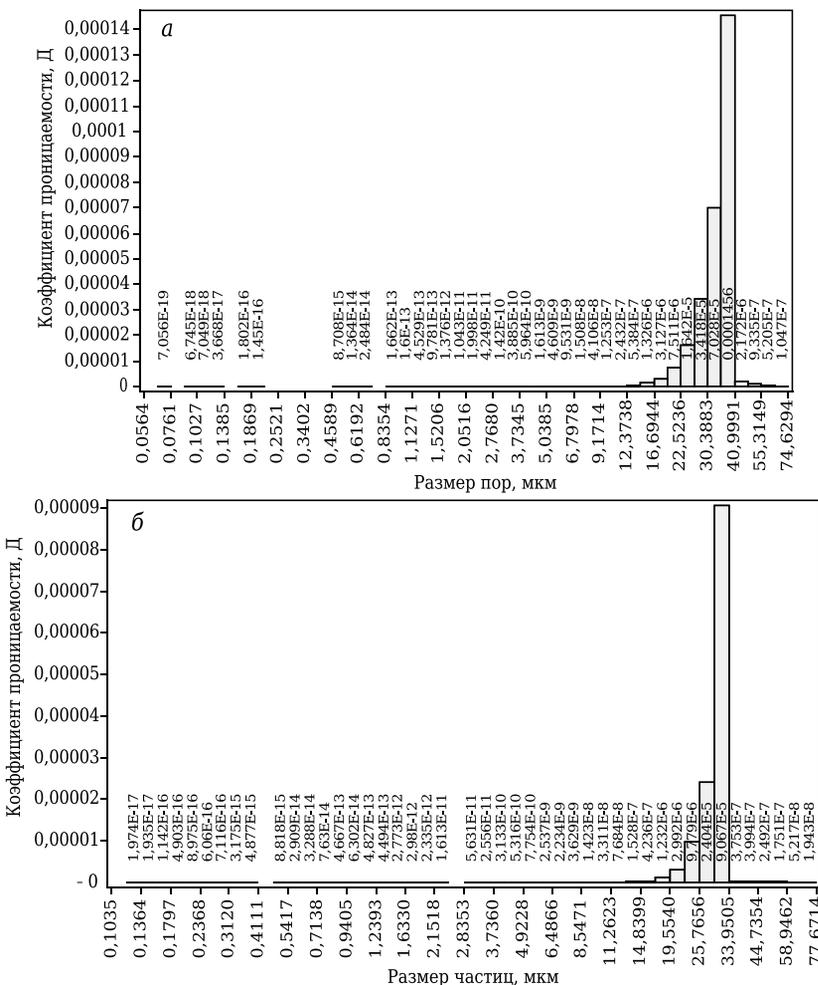


**Рис. 3.** Влияние формы частиц в проницаемой керамике из электрокорунда F 240 (а) и полых корундовых микросфер (б) на распределение в ней пор по коэффициенту формы  $K_f$ : 0,0–0,4 — щелевидные; 0,4–0,7 — эллипсовидные; 0,7–1,0 — округлые

этих же жидкостей и газов по эллипсовидным каналам и в особенности по щелевидным [3].

Компьютерный анализ микроструктуры проницаемой керамики позволяет получить такую характеристику структуры керамики, как вклад различных по размеру пор в общую проницае-

мость керамического материала (рис. 4). Максимальный вклад в проницаемость керамического материала из узкофракционированного электрокорунда марки F 240 вносят поры диаметром от 22 до 40 мкм и материала из полых корундовых микросфер — от 19 до 33 мкм.



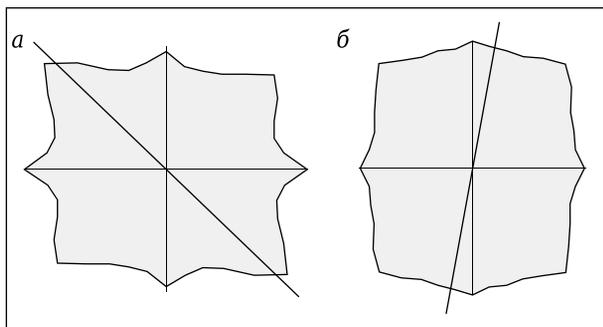
**Рис. 4.** Вклад пор различного размера  $D$  в общий коэффициент  $K$  проницаемости материала: а — электрокорунд F 240; б — полые корундовые микросферы

Важной количественной характеристикой структуры проницаемой керамики является ее однородность. Проведена оценка локального градиента интенсивности сигнала в каждой точке по двум взаимно перпендикулярным направлениям. Результаты показаны на рис. 5.

Все образцы изготовлены из порошков с одинаковой формой частиц (изометричные частицы). С точки зрения анизотропии структуры керамики образцы относятся к классу материалов с достаточно однородной структурой [4]. Тем не менее образцы керамики из полых корундовых микросфер имеют более однородную структуру ( $K_a = 3,66\%$ ), чем образцы из порошка узкофракционированного электрокорунда ( $K_a = 8,18\%$ ).

В табл. 3 приведены результаты исследования влияния формы частиц проницаемой керамики на общую пористость плоского сечения и распределение пор по размерам. Исследуемые образцы из различных порошков имели одинаковую пористость и сравнимое распределение пор по размерам.

На основании проведенного исследования микроструктуры



**Рис. 5.** Ориентация структурных элементов в пространстве: *a* — электрокорунд F 240,  $K_a = 8,18\%$ ; *б* — полые корундовые микросферы,  $K_a = 3,66\%$ ;  $K_a$  — коэффициент анизотропии структуры

были вычислены коэффициенты извилистости поровых каналов в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Результаты этих вычислений приведены в табл. 4.

Численные значения коэффициента извилистости для двух сравниваемых материалов практически одинаковы. Однако более высокое численное значение коэффициента проницаемости пористой керамики из порошка полых корундовых микросфер может быть объяснено тем, что в образцах значительно больше доля округлых пор, создающих гораздо меньшее сопротивление потоку жидкости или газа.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Показана возможность применения компьютерного анализа РЭМ-изображения для получения количественных параметров структуры керамики с различной формой кристаллов.

Получены численные значения коэффициентов извилистости пор и фактора формы пор для образцов пористой керамики из узкофракционированных порошков электрокорунда обломочной формы и полых корундовых микросфер.

Результаты работы позволяют сделать вывод о том, что использование полых корундовых микросфер дает возможность повысить проницаемость и, следовательно, производительность фильтрующих элементов из такого порошка.

Фильтрующие элементы из полых микросфер будут иметь меньшую массу по сравнению с фильтрующими элементами из узкофракционированного электрокорунда и, следовательно, оказывать меньшую нагрузку на элементы конструкции фильтровальной установки. Это может стать одним из факторов, обеспечивающих длительность эксплуатации фильтровальной установки до капитального ремонта или полной ее замены.

\*\*\*

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации

**Таблица 3. Влияние формы частиц в проницаемой керамике на общую пористость плоского сечения\* и распределение пор по размерам**

Микроморфометрический параметр	Категория пор		
	$D_1$	$D_2$	$D_3$
Материал образца электрокорунд F 240			
Диаметр пор, мкм	0,05–0,15	0,15–12,96	12,96–74,62
Содержание пор, %	0,7	16,2	83,1
Коэффициент формы	0,31–0,50; 0,68–0,75		
Материал образца полые корундовые микросферы			
Диаметр пор, мкм	0,10–0,94	0,94–7,79	7,79–77,67
Содержание пор, %	0,9	1,6	97,5

\* Общая пористость плоского сечения 36,7 % образца из электрокорунда F 240 и 36,2 % образца из полых корундовых микросфер.

**Таблица 4. Значения коэффициентов извилистости поровых каналов в горизонтальном и вертикальном направлениях и коэффициента проницаемости образцов из корундовой керамики**

Образец	Коэффициент извилистости		Коэффициент проницаемости, Д
	вертикальное направление	горизонтальное направление	
F 240	0,56	0,49	$1,71 \cdot 10^{-4}$
Полые корундовые микросферы	0,56	0,50	$2,83 \cdot 10^{-4}$

Федерации в рамках Государственного задания № 11.2504.2014/К от 18 июля 2014 г. с использованием оборудования центра коллективного пользования «Научное оборудование в машиностроении».

**Библиографический список**

- Красный, Б. Л.** Разработка керамического материала и технологии фильтрующих элементов для дисковых вакуумных фильтровальных установок, применяемых при обезвреживании концентратов руд черных и цветных металлов / Б. Л. Красный, В. П. Тарасовский, А. Б. Красный // Новые огнеупоры. — 2009. — № 3. — С. 24–28.
- Соколов, В. Н.** Количественный анализ микроструктуры горных пород по их изображениям в растворяемом электронном микроскопе / В. Н. Соколов // Соросовский образовательный журнал. — 1997. — № 8. — С. 72–78.
- Павлов, К. Ф.** Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии, изд. 8-е, пер. и доп. / К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков. — Л.: Химия, 1976. — 552 с.
- Трофимов, В. Г.** Грунтоведение / В. Г. Трофимов, В. А. Королёв, Е. А. Вознесенский [и др.]; под ред. В. Т. Трофимова. — 6-е изд., перераб. и доп. — М.: МГУ, 2005. — 1024 с. ■

Получено 16.11.15

© В. П. Тарасовский, Б. Л. Красный, В. И. Кошкин, Ю. М. Боровин, А. А. Васин, А. Д. Смирнов, М. Н. Кудряш, 2016 г.



Д. т. н. **Б. Н. Сатбаев**, д. т. н. **А. И. Кокетаев**, **Э. О. Аймбетова** (✉),  
**Н. Т. Шалабаев**, **С. Б. Сатбаев**

РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан», г. Астана, Республика Казахстан

УДК 669.782.641.315.592

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМОХРОМСОДЕРЖАЩИХ ОГНЕУПОРОВ, РАЗРАБОТАННЫХ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА\*

Приведены результаты исследований основных физико-химических свойств разработанных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза алюмохромсодержащих огнеупоров нового состава. Основу полученных химически стойких огнеупорных материалов составляют отходы производства — шлак феррохрома и хромитовый концентрат. Высокая химическая стойкость, огнеупорность, механическая прочность, твердость, износостойкость определяют возможность их применения для изготовления коррозионно-стойких, огнеупорных изделий, обмазок и бетонов.

**Ключевые слова:** шлак феррохрома, хромитовый концентрат, химически стойкие огнеупоры, отходы, металлургическое производство.

**П**роведение комплексного физико-химического исследования свойств и процессов, происходящих при различных температурах в исходных компонентах огнеупоров и их смесях, позволяет создать научно обоснованный подход к выбору условий синтеза новых огнеупорных материалов с заданными свойствами.

В связи с тем что в последнее время наблюдается стабильное увеличение спроса на качественные огнеупорные материалы, разработка научных основ технологии получения новых отечественных огнеупорных материалов на базе местных сырьевых ресурсов и отходов металлургической промышленности — одна из актуальнейших задач фундаментальной науки.

Основные требования металлургов и других потребителей к огнеупорным материалам: повышение ресурса работы футеровки тепловых агрегатов и улучшение качества металла. Для полного удовлетворения этих требований необходимо создание огнеупорных материалов нового поколения.

В настоящее время Астанинским филиалом РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан» разработаны новые виды высокоэффективных керамических защитно-упрочняющих СВС-покрытий, торкрет-масс и обмазок нового

поколения для футеровок металлургических агрегатов, а также современные технологии нанесения их на футеровку. В основу получения таких материалов положен подход, основанный на использовании термохимического процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), протекающего с выделением тепла в автоволновом режиме типа горения и приводящего к образованию твердых продуктов. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез — перспективный ресурсосберегающий и высокопроизводительный метод получения тугоплавких неорганических соединений, твердых сплавов и огнеупорных материалов[1].

При исследовании процессов в безгазовых системах А. Г. Мержанов [2], И. П. Боровинская [3] и В. Н. Шкиро [4] показали возможность синтеза широкого круга тугоплавких неорганических соединений, карбидов, боридов, силицидов и др. в режиме горения (режим СВС) [2, 3].

В дальнейшем для синтеза стали применяться и другие элементы (нетугоплавкие, жидкие и газообразные). Обобщенная химическая схема процесса СВС имеет вид:



Горючие элементы    Окислительные элементы    Целевой продукт

X = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W и др.

Y = B, C, N, Si, S, Se, Al и др.

Z = бориды, карбиды, нитриды, силициды и др.

Элементы X представляют собой порошки металлов, Y используются в порошкообразном, жидком или газообразном состояниях, Z является тугоплавким целевым продуктом, при температуре горения находится обычно в твердом

\* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (7–8 апреля 2016 г., Москва).



Э. О. Аймбетова  
E-mail: de7482@mail.ru

состоянии. Элементы  $X$  (металлы) играют роль горючего, элементы  $Y$  (неметаллы) — роль окислителя. Химическое взаимодействие элементов протекает в конденсированной фазе даже в случае, если один из реагентов газ. В большинстве сочетаний взаимодействие  $X$  с  $Y$  происходит с выделением большого количества тепла, что и предопределяет возможность горения. Таким образом, СВС представляет собой интенсивное экзотермическое взаимодействие химических элементов в конденсированной фазе, протекающее в режиме горения.

Разработанные новые СВС-покрытия алюмосиликатного, хромосодержащего, глиноземистого и магнезиального составов в настоящее время проходят испытания в реальных условиях эксплуатации на ряде металлургических предприятий Казахстана. Одним из ведущих направлений исследований в области новых огнеупоров для металлургических агрегатов является создание новых термостойких материалов, принадлежащих к многокомпонентным алюмохромосодержащим оксидным системам.

Оксид хрома  $Cr_2O_3$  весьма перспективное высокоогнеупорное соединение для производства различных специальных огнеупорных материалов. Помимо высокой температуры плавления (по различным источникам от 2265 до 2320 °С в связи с частичным восстановлением  $Cr^{3+}$  и  $Cr^{2+}$ ) он характеризуется высокой химической устойчивостью, практически не растворяясь во всех кислотах и щелочах. В системе  $Cr-O$  оксид хрома при температурах ниже 1600 °С и давлении кислорода менее 0,1 МПа практически единственное стабильное соединение. В сильно окислительных условиях оксид хрома может растворить избыток кислорода, однако при его давлении не более 0,1 МПа получить стабильный оксид хрома нестехиометрического состава не удастся.

В бинарных системах с  $CaO$ ,  $MgO$  и некоторыми другими оксидами  $Cr_2O_3$  образует двойные соединения только с высокими температурами плавления (свыше 2000 °С) с  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  — непрерывный ряд высокотемпературных твердых растворов, с  $CrO_2$  — эвтектику с температурой плавления 2090 °С, с  $SiO_2$  — обширную область ликвации.

Тройные системы с оксидом хрома изучены в большинстве случаев лишь частично; оксид хрома в них сосуществует с оксидами других элементов и их бинарными соединениями, тройные соединения с оксидом хрома не образуются. Для систем, содержащих кремнезем, характерно наличие больших областей ликвации. В некоторых системах, преимущественно с кремнеземом и частично диоксидом циркония, установлены тройные эвтектики, в ряде систем — тройные твердые растворы, занимающие, как правило, небольшие области.

Проведенный анализ показывает, что оксид хрома в большинстве систем сосуществует с оксидами и их соединениями, имеющими высокую

температуру плавления; в этих системах отсутствуют тройные соединения, тройные эвтектики встречаются редко, для двойных эвтектик характерны высокие температуры плавления. Изложенное позволяет считать оксид хрома перспективным высокоогнеупорным соединением для изготовления химически стойких материалов.

Основные исследования в области хромосодержащих огнеупорных материалов, судя по данным научно-технической литературы, направлены на создание высокостойких плавнелитых хромалюмоциркониевых и хромкорундовых огнеупоров.

Высокая огнеупорность и химическая инертность оксида хрома послужили основанием для создания спеченных хромоксидных огнеупоров, содержащих до 95 %  $Cr_2O_3$  и характеризующихся чрезвычайно высокой коррозионной стойкостью; по этому показателю хромоксидные огнеупоры намного превосходят все известные и используемые на практике огнеупорные материалы. Широкое применение этих материалов в металлургических печах ограничено их высокой стоимостью и сложностью технологии со специфическими методами формирования (изостатическое прессование либо силикатное литье), высокими температурами и строго контролируемой атмосферой при спекании, вследствие чего хромоксидные огнеупоры используют в ограниченных количествах.

Поэтому в наших исследованиях изучалась возможность частичной замены хромосодержащего заполнителя на алюминийсодержащий компонент с целью удешевления стоимости и придания синтезируемым композициям дополнительной химической стойкости.

Литературные данные свидетельствуют [1–4], что порошкообразные смеси алюминия с хромитовым концентратом являются основой ряда новых, перспективных огнеупорных материалов, позволяющих получать изделия методом самоспекания. Эти материалы в течение последних лет внедрены на нескольких промышленных предприятиях, их производство быстро растет, однако характеристики горения данных систем почти не изучены, что препятствует расширению их практического применения.

В качестве заполнителя в разработанных алюмохромосодержащих химически стойких материалах использованы:

- отход производства, представляющий собой шлак феррохрома со значительным содержанием химически стойкого оксида алюминия; состав шлака, мас. %:  $Al_2O_3$  50,  $MgO$  20,  $CaO$  18,9 (фракции — не более 0,1 мм);

- хромитовый концентрат, практически нерастворимый во всех кислотах и щелочах; состав концентрата, мас. %:  $Cr_2O_3$  54,1,  $MgO$  16,5,  $Al_2O_3$  8,0,  $FeO$  7,5,  $Fe_2O_3$  6,  $SiO_2$  4,8,  $CaO$  0,4;

- алюминий марки ПА-4 дисперсностью не более 200 мкм;

– природный сульфат магния  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  дисперсностью не более 200 мкм.

В табл. 1 представлены составы разработанных огнеупоров с наилучшими показателями химической стойкости и огнеупорности.

Предлагаемый оптимальный фракционный состав обеспечивает полное протекание процесса самоспекания и оптимальное заполнение пространства между компонентами смеси, обеспечивая тем самым получение химически стойкого, плотного и прочного материала. Как известно, для подобных масс рекомендуется использовать заполнители с размером гранул до 1 мм. В разработанных составах увеличение размеров гранул шлака феррохрома до величины более 1 мм приводит к возрастанию пористости массы и, соответственно, разрушению материала в агрессивных средах.

Предложенное соотношение компонентов подобрано экспериментально и обеспечивает получение изделий с приведенными в табл. 2 характеристиками. Именно такое соотношение и содержание компонентов в разработанных огнеупорах позволяет не только повысить химическую стойкость огнеупоров в агрессивных средах, но и улучшить прочностные свойства, обеспечивая снижение себестоимости производства, а также расширение сырьевой базы химически стойких, огнеупорных материалов.

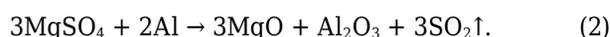
В экспериментах исследовали цилиндрические образцы диаметром 2 см и высотой 4,5–5,0 мм, спрессованные под давлением 10 МПа. Шихту перед прессованием увлажняли водой в количестве 10 %. Образцы, высушенные в сушильном шкафу при 90 °С, помещали в печь с температурой 700 °С. После выравнивания температур образцов и печи (около 10 мин) инициировали горение таблеткой железоалюминиевого термита.

Формирование структуры огнеупора происходит с появлением соответствующих расплавов. В результате образуются высокоплотные и высокопрочные соединения, приводящие к цементации,

уплотнению и омоноличиванию частиц шлака феррохрома и, следовательно, образующие более прочный алюмохромовый конгломерат с повышенной химической стойкостью и механической прочностью, огнеупорность которого  $\geq 2000$  °С.

При введении компонентов смеси в указанных соотношениях и при соответствующем фракционном составе обеспечиваются условия более плотного заполнения пространства между частицами смеси и получения однородной массы.

Самоспекание состава происходит за счет экзотермической реакции между восстановителем — алюминием и окислителем — сульфатом магния:



Система  $Al-Cr_2O_3$  относится к системам безгазового горения, для которых упругость паров всех реагентов и продуктов горения при температуре  $T_r$  намного меньше внешнего давления. Масса образцов при горении не меняется. Основной определяющий фактор, влияющий на протекание реакций синтеза в системе  $Al-Cr_2O_3$  в пределах условий проведенного эксперимента, дисперсность алюминиевого порошка. Наиболее оптимальным является порошок дисперсностью не более 200 мкм.

Экспериментально обоснована известная закономерность, состоящая в том, что для протекания СВС-процесса в системе  $Al-Cr_2O_3$  с уменьшением дисперсности алюминия необходимо увеличение его количества. Установлено, что повышение концентрации алюминия в шихте приводит к изменению фазового состава конечных продуктов.

Зависимость скорости горения хромоалюминиевого термита от крупности порошка  $Al$  представлена на рис. 1.

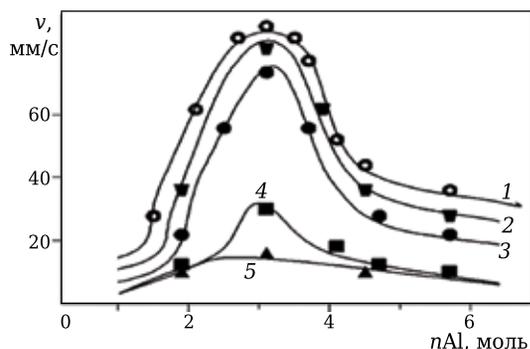
Было проведено экспериментальное установление границ стационарного горения смесей хромитового концентрата с алюминием в зависимости от температуры начального подогрева и содержания алюминия. Эксперименты проводили на цилиндрических образцах диаметром 20 и длиной 30 мм, изготовленных прессованием под давлением 100 МПа из смеси шлака феррохрома, хромитового концентрата, порошка алюминия (марки ПАП-1, АСД-1, ПА-4, ПМТУ-2641-50) и сульфата магния в различных соотношениях. Образцы помещали в печь с заданной темпера-

Таблица 1. Оптимальные составы алюмохромосодержащих огнеупоров, мас. %

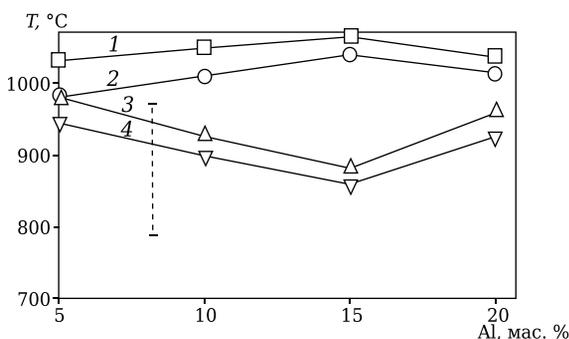
Огнеупор	Шлак феррохрома	Хромитовый концентрат	Сульфат магния	Алюминий марки ПА-4
ШХСА <sub>1</sub>	33	31	23	13
ШХСА <sub>2</sub>	38	26	22	14
ШХСА <sub>3</sub>	42	22	21	15
ШХСА <sub>4</sub>	45	19	20	16

Таблица 2. Основные физико-химические свойства полученных материалов

Огнеупор	Предел прочности, МПа		Огнеупорность, °С	Химическая стойкость, %		Термическая стойкость, 1300 °С – вода (5–25 °С), теплосмены	
	при сжатии	при изгибе		HCl (35 %-ная)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (концентрированная)	до появления трещин	до разрушения
ШХСА <sub>1</sub>	170	24	2000	97,8	96,9	18	22
ШХСА <sub>2</sub>	165	23	2035	98,0	97,3	19	23
ШХСА <sub>3</sub>	170	24	2050	98,2	97,8	17	22
ШХСА <sub>4</sub>	163	22	2050	98,8	98,0	18	22



**Рис. 1.** Зависимость скорости горения  $v$  от дисперсности алюминия и мольного соотношения в системе  $Cr_2O_3 + nAl$ ;  $d$ , мкм: 1 — 10–15; 2 — 20–30; 3 — 30–50; 4 — 80–120; 5 — 150–250



**Рис. 2.** Расчет необходимой температуры  $T$  подогрева для устойчивого горения хромитовой руды с алюминием в зависимости от содержания алюминия марки: 1 — АСД-1; 2 — ПА-4; 3 — ПАП-1; 4 — ПМТУ-2641-50; - - - — автоколебательное горение

турой, выдерживали 15 мин и воспламеняли таблеткой железо-алюминиевого термита диаметром 20 мм и массой 4 г, таблетка, в свою очередь, воспламенялась спиралью накаливания.

Температура горения и начальная температура измерялись вольфрамовой термопарой диаметром 200 мкм, пропущенной через радиальное отверстие в середине образца. Профиль волны определялся вольфрам-рениевой термопарой диаметром 100 мкм, впрессованной в образец.

Систематическая ошибка эксперимента, складывающаяся из погрешности регистрирующего прибора и инерционности термопары, составила  $\pm 3\%$ , разброс экспериментальных данных  $\pm 4\%$ . Скорость горения измеряли методом перегорающих проволочек. Ошибка измерения  $\pm 3\%$ ; разброс экспериментальных данных  $\pm 5\%$ . Регистрация яркости свечения по показаниям фотодиода, дополненная осмотром сгоревшего образца, позволяет однозначно отнести случаи горения к одному из трех классов:

а) устойчивое (автоколебательное) горение, если нет колебаний яркости свечения, а сгоревший образец имеет равномерную структуру;

б) пульсационное (автоколебательное) горение, если есть колебания яркости свечения, а

сгоревший образец имеет поперечные полосы и слоистую структуру;

в) спиновое горение, если фронт горения перемещается по спирали в виде светящейся точки (колебания яркости свечения), сгоревший образец снаружи имеет спиралевидный рисунок и соответствующую структуру.

На рис. 2 представлены результаты измерения температуры горения в зависимости от марки и содержания алюминия.

Экспериментальные кривые имеют максимум при содержании алюминия 19,5%. Если считать, что оксиды алюминия, магния и кальция в процессе горения не воспламеняются, то расчетный максимум температуры горения 1172 °C при содержании воспламенителя 15,5%. Как видим, экспериментальные температурные кривые соответствуют рассчитанным для реакций полного восстановления оксидов хрома без учета энергии взаимодействия между простыми оксидами. Для расчетов использовали данные справочника [5]. Было установлено, что для хром-алюминиевого термита величина температуры горения уменьшается с увеличением размера частиц реагирующего алюминия. Например, наиболее дисперсный алюминий ПАП-1 дает заметно более низкую температуру горения, чем алюминий АСД.

Таким образом, выбор оптимальных составов алюмохромсодержащих огнеупоров произведен по результатам комплексного исследования основных физико-химических и эксплуатационных свойств синтезированных материалов. Благодаря уникальному сочетанию таких свойств, как высокая химическая стойкость, огнеупорность, механическая прочность, твердость, износостойкость, разработанные огнеупорные материалы могут успешно применяться для изготовления химически стойких огнеупорных изделий, футеровок, замазок и бетонов для различных отраслей промышленности.

**Библиографический список**

1. **Сатбаев, Б. Н.** Огнеупорные СВС-материалы и их применение в металлургии / Б. Н. Сатбаев, А. Нухулы, А. К. Сви-дерский [и др.]. — Павлодар : ПГПИ, 2008. — 339 с.
2. **Мержанов, А. Г.** Твердопламенное горение / А. Г. Мержанов, А. С. Мукасьян. — М. : Торус Пресс, 2007. — 308 с.
3. **Боровинская, И. П.** Образование тугоплавких соединений при горении гетерогенных конденсированных систем / И. П. Боровинская // Горение и взрыв. — М. : Наука, 1977. — С. 138–148.
4. **Шкиро В. М.** Исследование реакционных свойств различных видов углерода при синтезе карбидов титана методом СВС / В. М. Шкиро // Порошковая металлургия. — 1979. — № 12. — С. 8–13.
5. **Горановский, И. Т.** Краткий справочник по химии / И. Т. Горановский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. — Киев : Наукова думка, 1974. ■

Получено 29.02.16

© Б. Н. Сатбаев, А. И. Кокетаев, Э. О. Аймбетова, Н. Т. Шалабаев, С. Б. Сатбаев, 2016 г.

Д. т. н. С. Е. Порозова (✉), д. т. н. Л. Д. Сиротенко, В. О. Шоков, А. А. Гуров  
 ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь, Россия

УДК 546.824-31:546.562-31

## О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОКСИДА МЕДИ С ДИОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫМ ОКСИДОМ ИТТРИЯ

Изучено влияние добавки оксида меди в количестве 0,9 мас. % на спекаемость, микроструктуру и фазовый состав материалов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Порошок получен обратным осаждением аммиаком из водных растворов. Показано, что в присутствии оксида меди происходит образование моноклинного диоксида циркония, появление жидкой фазы в интервале 1120–1200 °С, изменение окраски и пористости материала.

**Ключевые слова:** диоксид циркония, оксид иттрия, оксид меди, жидкая фаза, моноклинная модификация.

### ВВЕДЕНИЕ

Среди функциональных материалов из диоксида циркония представляют интерес материалы с добавкой оксида меди. В литературе имеются данные о способности CuO снижать температуру спекания и повышать плотность за счет образования жидкой фазы [1, 2], об использовании диоксида циркония с добавками оксида меди в качестве анодного материала для твердых оксидных топливных элементов [3, 4], о каталитических свойствах композиционных оксидов [5–8]. При этом, например, стабильность катализаторов и влияние оксида меди на фазовый состав, процессы термообработки, физико-химические и технологические характеристики диоксида циркония изучены недостаточно.

В работе [6] показано, что оксидные соединения меди формируются по-разному на различных фазах диоксида циркония. В случае ZrO<sub>2</sub> моноклинной модификации происходит эпитаксиальный рост объемных частиц CuO. На носителе тетрагональной структуры образованию CuO предшествует формирование цепочечных оксидных образований. Очевидно, что каталитическая активность таких покрытий также будет различна. В работе [9] рассмотрена зависимость каталитических свойств от состава носителя. Исследования влияния CuO на фазовый состав стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония весьма ограничены [1, 10].

Цель настоящей работы — изучение влияния добавки оксида меди на спекаемость, микроструктуру и фазовый состав материалов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошок диоксида циркония, стабилизированный тремя молярными процентами оксида иттрия, с добавками оксида меди в количестве 0,9 мас. % синтезировали по авторской методике из водно-этанольных растворов соответствующих солей с полимерными добавками [11]. Для синтеза использовали реактивы квалификации ч. д. а. и х. ч.: ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, CuCl<sub>2</sub>·2NH<sub>4</sub>Cl·2H<sub>2</sub>O, а также 25 %-ный водный раствор аммиака, природный полимер агар-агар, 96 %-ный этиловый спирт C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH и дистиллированную воду. Полученный коагулят прокаливали при 550–600 °С.

Для улучшения компактирования [12] порошок обрабатывали в течение 0,5 ч в планетарной мельнице «САНД» в халцедоновых барабанах с халцедоновыми мелющими телами при частоте вращения 160 об/мин. Активацию проводили в водной среде при массовом соотношении шары : порошок : вода = 2 : 1 : 1 с добавкой 0,5 мас. % агар-агара в виде предварительно приготовленного водного раствора. Образцы формовали методом холодного одноосного прессования в закрытой пресс-форме под давлением 200 МПа.

Исследования закономерностей спекания проводили с помощью термомеханического анализатора (дилатометра) «SENTSYS Evolution 24» (Setaram, Франция) в атмосфере аргона в интервале 800–1400 °С.

Фазовый состав исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии). КР-спектры получали на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света «SENTERRA» (Bruker) при длине волны излучающего лазера 532 нм.

Микроструктуру материалов изучали на микрошлифах методом оптической микроскопии на инвертированном металлографическом микроскопе отраженного света «Carl Zeiss Axiovert 40 MAT» (Германия) и методом атомно-силовой



С. Е. Порозова  
 E-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru

микроскопии на микроскопе «FemtoScan» (Россия). Обработку полученных данных осуществляли с использованием программного обеспечения FemtoScanOnline VV.

Плотность образцов исследовали согласно ГОСТ 18898, в котором предусмотрено применение расчетного и гидростатического методов.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

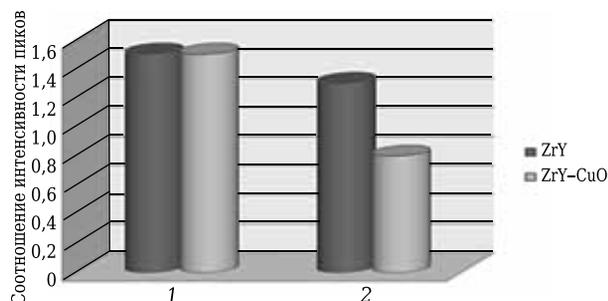
По данным спектроскопии комбинационного рассеяния света синтезированный порошок без добавок оксида меди состава  $ZrO_2 - 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$  (ZrY) представлен тетрагональной модификацией  $ZrO_2$ . Пики других модификаций отсутствуют [13]. Соотношение интенсивностей пиков тетра-

гональной модификации  $I_{261}/I_{315}$ , характеризующее обычно упорядоченность кристаллической решетки, составляет 1,5. Для характеристики тетрагональной структуры используют также соотношение интенсивностей пиков  $I_{261}/I_{643}$ , которое для данного порошка составляет 1,3. Порошок с добавкой 0,9 мас. % оксида меди состава  $ZrO_2 - 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$  (ZrY-CuO) также представлен только тетрагональной модификацией  $ZrO_2$ . Влияние содержания оксида меди на соотношения интенсивностей пиков  $I_{261}/I_{315}$  и  $I_{261}/I_{637}$  показано на рис. 1. Фиксируется снижение интенсивности основного пика тетрагональной модификации ( $261 \text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с интенсивностью пика, являющегося суперпозицией пиков различных модификаций диоксида циркония ( $637 \text{ см}^{-1}$ ). Изменения относятся к колебаниям связей O-O [14].

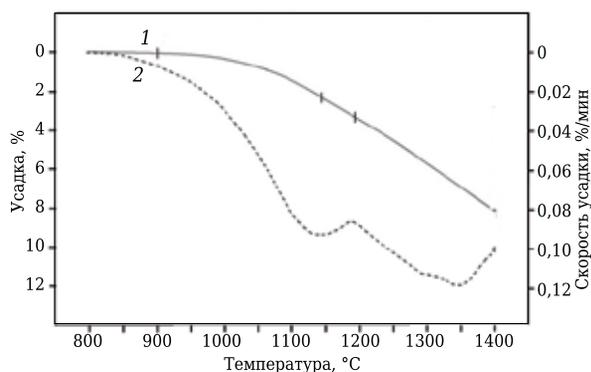
Методом термомеханического анализа [15] исследовано поведение материала во время спекания. На рис. 2 представлены кривые усадки и скорости усадки материала. Интерес представляет замедление скорости усадки при  $1120-1200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Образцы спекали в электропечи с лантанхромитовыми нагревателями на воздухе по следующей схеме: нагрев до  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью  $500 \text{ град/ч}$ ; до  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью  $100 \text{ град/ч}$ ; выдержка  $30 \text{ мин}$ ; нагрев до  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью  $100 \text{ град/ч}$ ; выдержка  $90 \text{ мин}$ . Кажущаяся плотность полученных образцов  $(4,8 \pm 0,1) \text{ г/см}^3$ , определенная гидростатическим взвешиванием плотность  $(5,2 \pm 0,1) \text{ г/см}^3$ . Подтверждены полученные ранее [16] данные о снижении плотности образцов из нанопорошка стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония при введении  $0,6 \text{ мас. \% CuO}$ .

На рис. 3 представлены фотографии микрошлифов образцов (диаметр  $10 \text{ мм}$ ) после спекания и после высокотемпературного травления в течение  $20 \text{ мин}$  при  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Кольца на микрошлифах нарисованы для более четкого выделения хорошо видимых визуальнo различий в окраске материала от темно-серой середины до светло-серого, почти белого, края. Следует отметить, что такая зональность свойственна не столько поверхности, сколько внутренним слоям образцов. Все исследования проводили на микрошлифах, т. е. внешняя поверхность торца образца была удалена в процессе получения шлифа. При высокотемпературном травлении на воздухе «кольца» стали более светлыми, но при этом количество зон увеличилось.

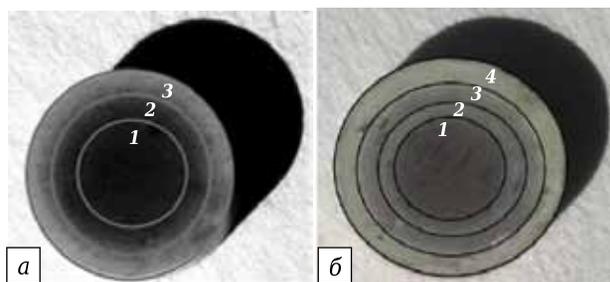
Фазовый состав образцов исследовали методом комбинационного рассеяния света. КР-спектры, снятые в различных зонах образцов, отличаются друг от друга монотонно снижающейся от края к середине интенсивностью пиков. На спектрах идентифицируются только пики моноклинной модификации [13, 14], даже наиболее интенсивные пики тетрагональной модификации практически отсутствуют (рис. 4). Материал без добавки оксида меди состоит только из диоксида



**Рис. 1.** Соотношение интенсивностей пиков: 1 —  $I_{261}/I_{315}$ ; 2 —  $I_{261}/I_{637}$



**Рис. 2.** Кривые усадки (1) и скорости усадки (2) ZrY-CuO



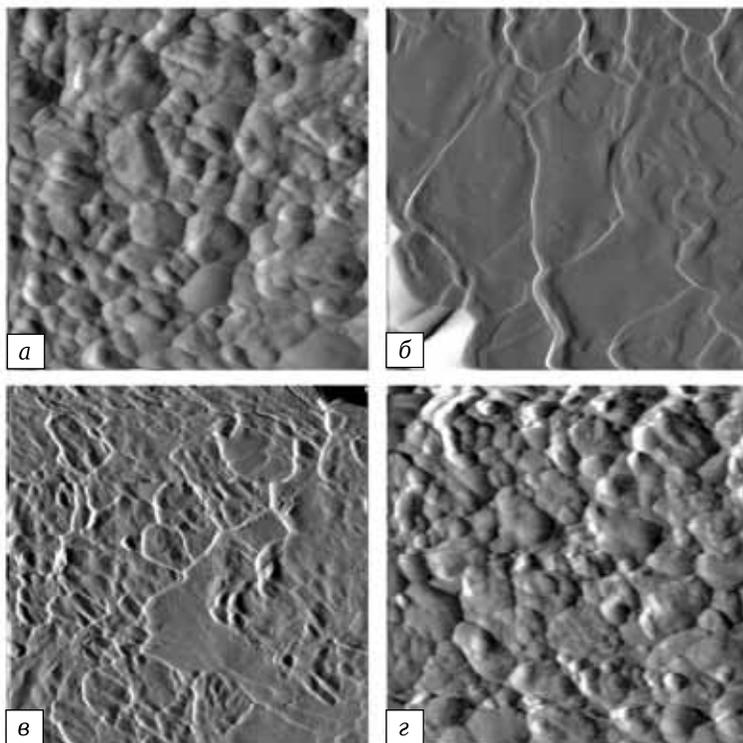
**Рис. 3.** Общий вид микрошлифов образцов ZrY-CuO: а — после спекания (1 — центральная часть, 2 — середина, 3 — край); б — после высокотемпературного травления (1 — центральная часть, 2 — первое «кольцо», 3 — второе «кольцо», 4 — край)

циркония тетрагональной модификации. Таким образом, при спекании происходит расстабилизация диоксида циркония, вероятнее всего связанная с появлением новой фазы, которая либо недостаточно хорошо окристаллизована, либо образует стеклофазу и поэтому не идентифицируется методом комбинационного рассеяния света. Методом оптической микроскопии на инвертированном металлографическом микроскопе отраженного света «Carl Zeiss Axiovert 40 MAT» (Германия) зафиксированы наличие значительного количества трещин на границе «колец» и высокая пористость центральной зоны.

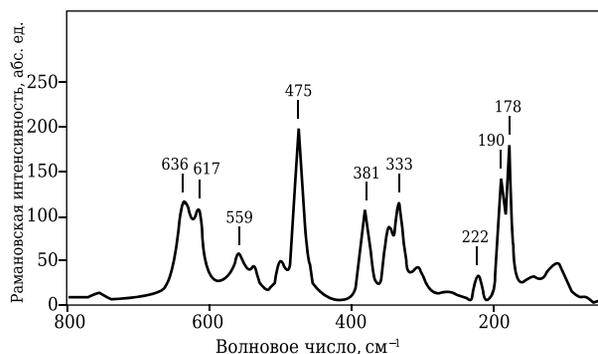
Исследование микрошлифа после травления на атомно-силовом микроскопе позволило выявить интересную картину (рис. 5). Если микроструктура центральной части образца и его края практически одинакова, то в «кольцах» наблюдается микроструктура, похожая на застывшую жидкую фазу.

Таким образом, при введении оксида меди происходит переход тетрагональной фазы диоксида циркония в моноклинную, что указывает на удаление стабилизирующей добавки оксида иттрия из твердого раствора. Окраска материала варьируется от светло-серой на краях образцов до темно-серой в центральной части. Методом атомно-силовой микроскопии на микрошлифах фиксируется появление в процессе термообработки или высокотемпературного травления жидкой фазы.

Анализ литературных данных о фазовой диаграмме системы  $Y_2O_3-CuO-Cu_2O$  [17, 18] позволяет



**Рис. 5.** АСМ-изображение поверхности микрошлифа образца состава  $ZrY-CuO$ , спекленного при 1350 °С, после высокотемпературного травления при разрешении 3×3 мкм: а — центральная часть образца; б — первое «кольцо»; в — второе «кольцо»; г — край образца



**Рис. 4.** КР-спектр спекленного при 1350 °С образца состава  $ZrY-CuO$

установить состав образующейся жидкой фазы. В системе  $Y_2O_3-CuO-Cu_2O$  обнаружены [17] четыре твердые фазы:  $Y_2O_3$ ,  $Y_2Cu_2O_5$ ,  $CuO$  и  $Cu_2O$ . Фаза  $Y_2Cu_2O_5$  сформирована перитектической реакцией с  $Y_2O_3$  при 1493 К. В работе [18] показано, что фаза  $Y_2Cu_2O_5$  образует расплав приблизительно при 1110 °С. Промежуточная фаза с составом  $YCu_2O_{2,5}$  существует между 990 и 1105 °С на воздухе. Выше 1110 °С  $YCu_2O_{2,5}$  состоит из  $Y_2O_3$  и жидкости.

Наличие жидкой фазы при спекании стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония с добавками оксида меди свидетельствует об изменении механизма спекания материала. В этом случае для повышения плотности спекленного диоксида циркония за счет образования жидкой фазы [1, 2] требуется оптимизация содержания добавки оксида меди, количество которой зависит от размера частиц исходного спекаемого порошка. Выполнение режима спекания или эксплуатация в атмосфере аргона, как рекомендуют некоторые авторы статьи [10], едва ли способны предотвратить реакции  $Y_2O_3$  и  $Cu_2O$ , поскольку в полученной многокомпонентной системе всегда возможны условия для перераспределения кислорода между различными соединениями.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние добавки оксида меди в количестве 0,9 мас. % на спекаемость, микроструктуру и фазовый состав материалов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия.

При синтезе порошка золь-гель методом получен диоксид циркония тетрагональной модификации. Отмечено снижение интенсивности на КР-спектре при наличии добавки оксида меди наиболее интенсивного пика тетрагональной модификации диоксида циркония относительно пика в области волновых чисел 617–643  $cm^{-1}$ , яв-

ляющегося суперпозицией пиков тетрагональной и моноклинной модификаций и указывающего на изменение колебания связей O–O.

Методом термомеханического анализа в интервале температур 1120–1200 °С отмечено замедление скорости усадки прессованных образцов. В спеченных образцах идентифицированы образование моноклинной модификации диоксида циркония, высокая пористость и появление окраски

образцов. После высокотемпературного травления микрошлифов зафиксированы следы образования жидкой фазы. В системе  $Y_2O_3$ –CuO–Cu<sub>2</sub>O расплав могут образовывать фазы  $Y_2Cu_2O_5$  и  $YCu_2O_{2,5}$ , причем при температурах ниже температуры проведенного спекания. При температурах свыше 990 °С образование указанных фаз будет приводить к медленной деградации материала, если содержание оксида меди не оптимизировано.

**Библиографический список**

1. **Ran, S.** Sintering behavior of 0,8 mol. %–CuO–Doped 3Y-TZP ceramics / S. Ran, L. Winnubst, W. Wiratha // J. Amer. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 1. — P. 151–155.
2. **Shi, J. L.** Effect of small amounts of additives on the sintering of High-Purity Y-TZP / J. L. Shi, T. S. Yen, H. Schubert // J. Mater. Sci. — 1997. — Vol. 32. — P. 1341–1346.
3. **Dongare, M. K.** Synthesis and characterization of copper-stabilized zirconia as an anode materials for SOFC / M. K. Dongare, A. M. Dongare, V. B. Tare // Solid State Ionics. — 2002. — Vol. 152/153. — P. 455–462.
4. **Gorter, R. J.** Anode for direct oxidation of dry hydrocarbon in solid-oxide fuel cell / R. J. Gorter, S. Park, J. M. Vohs // Adv. Mater. — 2000. — Vol. 12. — P. 1465–1469.
5. **Zhou, R.** Oxidation of carbon monoxide catalyzed by copper-zirconium composite oxides / Zhou R., Jiang X. // Appl. Catal. A: General. — 1997. — Vol. 162. — P. 213–222.
6. **Кривенцов, В. В.** Формирование частиц CuO на оксидах церия и циркония / В. В. Кривенцов, Э. М. Мороз, Д. А. Зюзин [и др.] // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. Электронный журнал. — 2009. — № 9.  
URL: <http://ptosnm.ru/ru/issue/2009/9/42/publication/454> (дата обращения 2.01.2015).
7. **Ayastuy, J. L.** Selective CO oxidation in H<sub>2</sub> streams on CuO/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts: correlation between activity and low temperature reducibility / J. L. Ayastuy, A. Gurbani, M. P. González-Marcos // Int. J. Hydrogen Energy. — 2012. — Vol. 37, № 2. — P. 1993–2006.
8. **Лабакки, М.** Глубокое окисление пропилена и толуола на диоксиде циркония, промотированном медью и иттрием / М. Лабакки, Ж. Ф. Ламонье, С. Сифферт [и др.] // Кинетика и катализ. — 2004. — Т. 45, № 2/3. — С. 245–251.
9. **Labaki, M.** Total oxidation of propene and toluene on copper/yttrium doped zirconia / M. Labaki, J.-F. Lamonnier, S. Siffert [et al.] // Kinetics and catalysis. — 2004. — Vol. 45, № 2. — P. 227–233.
10. **Орлик, С. Н.** Влияние состава и структурно-размерных характеристик композитов на основе стабилизированного диоксида циркония и оксидов переходных металлов (Cu, Co, Ni) на их каталитические свойства в реакциях окисления метана / С. Н. Орлик, Т. К. Шашкова // Кинетика и катализ. — 2014. — Т. 55, № 5. — С. 628–641.
11. **Orlyk, S. N.** Effect of the composition and structural and size characteristics of composites based on stabilized zirconia and transition metal (Cu, Co, Ni) oxides on their catalytic properties in methane oxidation reactions / S. N. Orlyk, T. K. Shashkova // Kinetics and catalysis. — 2014. — Vol. 55, № 5. — P. 599–610.
12. **Бокков, А. А.** Механизм образования моноклинного ZrO<sub>2</sub> при контакте YSZ и CuO / А. А. Бокков, А. В. Никонов // Неорганические материалы. — 2015. — Т. 51, № 6. — С. 614–619.

13. **Bokov, A. A.** Formation mechanism of monoclinic ZrO<sub>2</sub> at the contact of YSZ with CuO / А. А. Бокков, А. В. Никонов // Inorganic materials. — 2015. — Vol. 51, № 6. — P. 553–558.
14. **Анциферов, В. Н.** Влияние добавок водорастворимых полимеров на фазовый состав и размеры частиц диоксида циркония при осаждении из растворов солей / В. Н. Анциферов, С. Е. Порозова, В. Б. Кульметьева // Физика и химия стекла. — 2012. — Т. 38, № 3. — С. 402–408.
15. **Antsiferov, V. N.** Effect of water soluble polymer additives on the phase composition and size of zirconia particles during precipitation from salt solutions / V. N. Antsiferov, S. E. Porozova, V. B. Kul'met'eva // Glass Physics and Chemistry. — 2012. — Vol. 38, № 3. — P. 322–326.
16. **Ziganshin, I. R.** Titania powder activation and rutile ceramics structure formation / I. R. Ziganshin, S. E. Porozova, A. E. Stolina [et al.] // Science of Sintering. — 2009. — Vol. 41. — P. 27–33.
17. **Ghosh, A.** Nanocrystalline zirconia-yttria system—a Raman study / A. Ghosh, A. K. Suri, M. Pandey [et al.] // Materials Letters. — 2006. — Vol. 60. — P. 1170–1173.
18. **Kumari, L.** Syntesis, microstructure and optical characterization of zirconium oxide nanostructures / L. Kumari, G. H. Du, W. Z. Li [et al.] // Ceram. Intern. — 2009. — Vol. 35. — P. 2401–2408.
19. **Порозова, С. Е.** Термомеханический анализ как инструмент оптимизации режимов спекания керамических материалов на основе диоксида циркония / С. Е. Порозова, В. Б. Кульметьева, А. А. Гуров [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 8. — С. 15–19.
20. **Porozova, S. E.** Thermomechanical analysis as a tool for optimizing sintering regimes for ceramic materials based on zirconium dioxide / S. E. Porozova, V. B. Kul'met'eva, A. A. Gurov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 4. — P. 307–311.
21. **Порозова, С. Е.** Влияние добавки CuO на характеристики порошка ZrO<sub>2</sub>–3 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / С. Е. Порозова, И. В. Солнышков, В. О. Шоков [и др.] // Современные проблемы науки и образования. — 2015. — № 1 ; URL: [www.science-education.ru/121-17672](http://www.science-education.ru/121-17672) (дата обращения: 08.03.2015).
22. **Wei, Zhang.** Phase diagram of Cu<sub>2</sub>O–CuO–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system in air / Wei Zhang, Kozo Osamura // Metallurgical Transactions A. August. — 1990. — Vol. 21, № 8. — P. 2245–2248. DOI: 10.1007/BF02647886.
23. **Gadalla, Ahmed M.** Compatible phases of the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CuO–Cu<sub>2</sub>O system in air / Ahmed M. Gadalla, Paisan Kongkachuichay // J. Mat. Res. — 1991. — Vol. 6, № 3. — P. 450–454. DOI: 10.1557/JMR.1991.0450. ■

Получено 14.12.15  
© С. Е. Порозова, Л. Д. Сиротенко,  
В. О. Шоков, А. А. Гуров, 2016 г.

К. т. н. **А. Б. Гольцов**, д. т. н. **К. И. Логачёв** (✉), к. т. н. **О. А. Аверкова**

ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова», г. Белгород, Россия

УДК 533.6:628.5

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЫЛЕВОЗДУШНЫХ ТЕЧЕНИЙ В АСПИРИРУЕМОМ УКРЫТИИ

В рамках модели вязкой сжимаемой жидкости проведено изучение пространственного пылевоздушного потока в аспирационном укрытии, снабженном вращающимся цилиндром-отсосом. Были определены конструктивные и режимные параметры вращающегося цилиндра-отсоса, существенно влияющие на снижение пылеуноса в аспирационную сеть.

**Ключевые слова:** обеспыливающая вентиляция, аспирируемое укрытие, пылевые частицы, вращающийся цилиндр-отсос.

**И**спользование аспирируемых укрытий является наиболее надежным способом локализации пылевых выбросов [1, 2]. Представляет значительный практический интерес уменьшение уноса пылевых частиц в аспирационный канал, т. е. использование укрытия в качестве ступени очистки воздуха от пыли. Для этого в работах [3, 4] предложено использовать вращающийся цилиндр-отсос (ЦО) в аспирационном укрытии для снижения пылеуноса в аспирационную сеть. При этом поле скоростей в укрытии строилось в рамках модели идеальной несжимаемой жидкости в плоском приближении методами граничных интегральных уравнений либо дискретных вихрей [5–7]. Цель настоящей работы — выявление закономерности движения пылегазового потока в аспирационном укрытии (рис. 1) с вращающимся цилиндром-отсосом и определение факторов, способствующих снижению пылеуноса в аспирационную сеть при использовании пространственной модели вязкой сжимаемой жидкости.

### ОСНОВНЫЕ РАСЧЕТНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

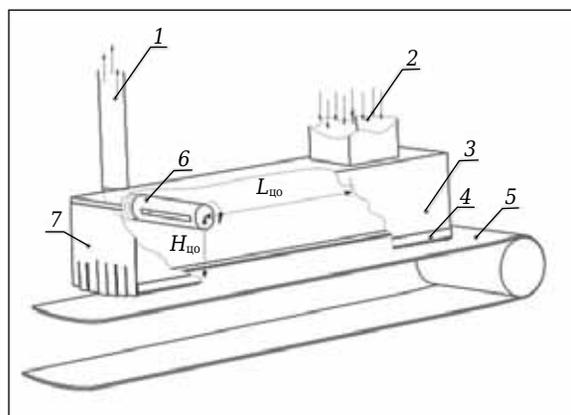
Для моделирования использовали [8]:

– уравнение неразрывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i}{\partial x_i} = 0,$$

где  $\rho$  — плотность среды;  $t$  — время;  $u_i$  —  $i$ -я компонента скорости;  $x_i$  —  $i$ -я координата;

– уравнение Навье – Стокса при постоянной вязкости во вращающейся с угловой скоростью  $\Omega$  декартовой системе координат ( $x_i, i = 1, 2, 3$ ):



**Рис. 1.** Общий вид исследуемой конструкции укрытия: 1 — аспирационный воздуховод; 2 — загрузочный желоб; 3 — аспирационное укрытие; 4 — уплотнения; 5 — конвейерная лента; 6 — вращающийся цилиндр-отсос

$$\frac{\partial \rho u_i}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i u_j}{\partial x_j} = -\frac{\partial p^*}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + f_i^*,$$

где давление  $p^* = p - 0,5\rho(x_i x_i)(\Omega_k \Omega_k) + 0,5\rho(\Omega_i x_i)(\Omega_k x_k)$ ; массовые силы с кориолисовым ускорением  $f_i^* = f_i - 2\rho e_{ijk} \Omega_j u_k$ ;  $e_{ijk}$  — перестановочный оператор:

$$e_{ijk} = \begin{cases} 1 & \text{для } ijk = 123, 231, 312; \\ -1 & \text{для } ijk = 132, 213, 321; \\ 0 & \text{другое;} \end{cases}$$

– тензор напряжений  $\tau_{ij} = \mu \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right) - \frac{2}{3} k \rho \delta_{ij}$ ,

где  $\mu = \mu_l + \mu_t$ ,  $\mu_l$  — коэффициент динамической вязкости;  $\mu_t$  — коэффициент турбулентной диффузии;  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера ( $i = j \rightarrow \delta_{ij} = 1, i \neq j \rightarrow \delta_{ij} = 0$ );

– уравнение энергии нестационарного пространственного течения:

$$\frac{\partial (\rho E)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} ((\rho E + p)u_k + q_k - \tau_{ij} u_i) = S_k u_k + Q_H,$$

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

где  $E$  — полная энергия единичной массы текущей среды;  $u_k$  —  $k$ -я компонента скорости;  $q_k$  — диффузионный тепловой поток (нижние индексы обозначают суммирование по трем координатным направлениям);  $S_k$  — внешние массовые силы, действующие на единичную массу текущей среды;  $Q_H$  — тепло, выделяемое тепловым источником в единичном объеме текущей среды.

В соответствии с  $k - \varepsilon$  моделью турбулентности коэффициент турбулентной диффузии определяется следующим образом:

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon},$$

где  $k$  — турбулентная кинетическая энергия;  $\varepsilon$  — скорость диссипации турбулентной кинетической энергии, определяемые в результате решения двух уравнений:

$$\rho \frac{\partial k}{\partial t} + \rho \bar{u}_j \frac{\partial k}{\partial x_j} = \tau_{ij} \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} - \rho \varepsilon + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu_t + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right],$$

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \rho \bar{u}_j \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} = c_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} \tau_{ij} \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} - c_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu_t + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right];$$

модельные константы:  $c_{\varepsilon 1} = 1,44$ ;  $c_{\varepsilon 2} = 1,92$ ;  $C_\mu = 0,09$ ;  $\sigma_k = 1$ ;  $\sigma_\varepsilon = 1,3$ .

Динамика пылевых частиц описывалась дифференциальным уравнением их движения, коэффициент сопротивления  $C_d$  определялся по формуле Хендерсона [8]:

$$C_d = \frac{24}{Re} + \frac{4,12}{1 + 0,03Re + 0,48\sqrt{Re}} + 0,38,$$

где  $Re$  — число Рейнольдса при обтекании частицы.

На основании изложенных моделей строили траектории движения среды и пылевых частиц, определяли максимальный диаметр пылевой частицы, уносимой в аспирационную сеть.

### ВЫЯВЛЕНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ПЫЛЕУНОС

Исследуемым параметром является максимальный диаметр уносимых частиц, а значит, и пылеунос в аспирационную сеть. Эти параметры зависят от многих конструктивных и режимных факторов (табл. 1).

Наряду с отмеченными в табл. 1 конструктивными и режимными факторами большое

Таблица 1. Факторы, влияющие на пылеунос при использовании цилиндра-отсоса

Фактор	Переменная величина (наименование фактора)	Результат анализа информации
1	Расход аспирируемого воздуха $Q_a$ , м <sup>3</sup> /с	0,08–0,42
2	Диаметр отсоса $D_{отс}$ , м	0,1–0,2
3	Лопатки с наружной стороны ЦО $N_{л}$ , шт.	0–8
4	Высота всасывающей щели $h_{щ}$ , м	0,01–0,025
5	Длина всасывающей щели $l_{щ}$ , м	0,1–0,45
6	Частота вращения ЦО $n$ , об/мин	100–8000
7	Количество всасывающих щелей $N_{щ}$	1–8
8	Расстояние от места загрузки до ЦО $L_{ц0}$ , м	0,5–1,2
9	Расстояние от конвейерной ленты до ЦО $H_{ц0}$ , м	0,3–0,55

влияние на эффективность пылеулавливания оказывают плотность пыли и ее дисперсный состав. Неуправляемые факторы (вязкость, влажность, атмосферное давление воздуха) были исключены из рассмотрения. Их значения в ходе вычислительного эксперимента задавались постоянными.

Для решения задачи были приняты начальные (физические параметры среды, характерные для нормальных условий) и граничные условия исследуемой модели. В качестве граничных условий были приняты проникаемые (1 — поверхность атмосферного давления и 3 — всасывающий проем аспирационного цилиндра) и непроницаемые (поверхности твердых тел 2) плоскости, которые фактически определяют связь физических процессов в расчетной области с физическими процессами вне ее (рис. 2) при разных конструкциях вращающегося цилиндра-отсоса (рис. 3). В расчетах полагалось, что желоб имеет размеры  $0,3 \times 0,3$  м, длина укрытия 2, ширина 0,55 и высота 0,7 м. Несущая среда — воздух при стандартных условиях.

Выделение факторов, существенно влияющих на пылеунос в аспирационную сеть, было проведено при помощи планов Плакетта – Бермана. Полученные результаты легко обрабатывать, а эффекты определяются независимо.

Для того чтобы применить план типа  $N = 16$  для 15 факторов ( $N - 1$ ), к 9 действительным фак-

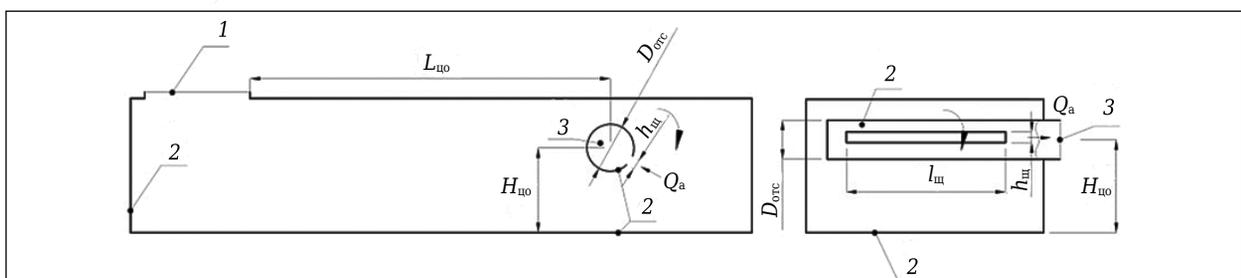


Рис. 2. Параметры аспирационного укрытия

торам (табл. 2) было добавлено еще 6 фиктивных, позволяющих оценить дисперсию ошибок наблюдений. Матрица планирования эксперимента с результатами его реализации представлена в табл. 3. В соответствии с работами [10, 11] для каждого из факторов, включенных в план эксперимента, были определены оценки эффектов и соответствующие им значения коэффициентов (рис. 4).

Данная серия экспериментов позволила установить, что на снижение пылеуноса преобладающее воздействие оказывают расход аспирируемого ЦО воздуха  $Q_a$ , диаметр цилиндра-отсоса  $D_{отс}$  и частота его вращения  $n$ . Это наглядно демонстрирует диаграмма Парето (см. рис. 4), где оценки эффектов расположены по абсолютной величине значений: от наибольших к наименьшим. Величина каждого эффекта представлена столбиком. Столбики, пересеченные линией, демонстрируют статистически значимые величины.

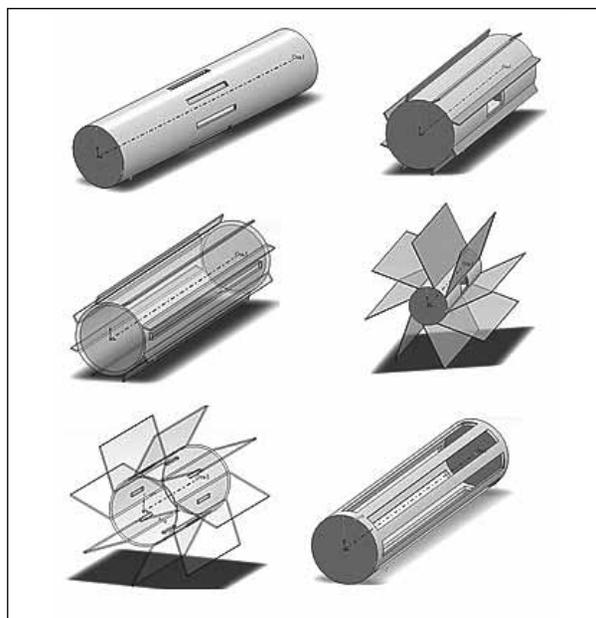


Рис. 3. Конструкции исследуемых цилиндров-отсосов

Таблица 2. Таблица уровней факторов и эффектов

Номер фактора	Переменная величина (фактор)	Уровень фактора			$p^*$
		+	0	-	
1	Расход аспирируемого воздуха $Q_a$ , м <sup>3</sup> /с	0,08	0,25	0,42	0,037900
2	Диаметр отсоса $D_{отс}$ , м	0,1	0,15	0,2	0,276496
3	Лопатки с наружной стороны ЦО $N_l$ , шт.	0	4	8	0,581593
4	Высота всасывающей щели $h_{щ}$ , м	0,01	0,0175	0,025	0,602231
5	Длина всасывающей щели $l_{щ}$ , м	0,1	0,275	0,45	0,804451
6	Частота вращения ЦО $n$ , об/мин	100	4050	8000	0,179235
7	Количество всасывающих щелей $N_{щ}$	1	4,5	8	0,828380
8	Расстояние от места загрузки до ЦО $L_{ц0}$ , м	0,5	0,85	1,2	0,925852
9	Расстояние от конвейерной ленты до ЦО $H_{ц0}$ , м	0,3	0,425	0,55	0,484981

\*  $p$  — вероятность ошибки при отклонении нулевой гипотезы.

Таблица 3. Результаты проведенного численного эксперимента

Номер эксперимента	Факторы									Отклики*, мкм		
	$Q_a$ , м <sup>3</sup> /с	$D_{отс}$ , м	$N_l$ , шт.	$h_{щ}$ , м	$l_{щ}$ , м	$n$ , об/мин	$N_{щ}$ , шт.	$L_{ц0}$ , м	$H_{ц0}$ , м	$d_{max1}$	$d_{max2}$	$d_{max3}$
1	0,42	0,1	0	0,01	0,10	100	8	1,2	0,55	55	55	75
2	0,08	0,2	0	0,01	0,45	100	1	0,5	0,55	50	50	50
3	0,08	0,1	8	0,025	0,10	8000	1	0,5	0,55	35	35	40
4	0,08	0,1	8	0,025	0,10	100	1	1,2	0,55	30	30	45
5	0,42	0,1	8	0,01	0,45	8000	1	1,2	0,30	45	45	100
6	0,42	0,2	8	0,025	0,45	8000	8	1,2	0,55	50	50	100
7	0,42	0,1	8	0,01	0,45	100	1	0,5	0,30	45	45	70
8	0,08	0,2	0	0,01	0,45	8000	1	1,2	0,55	0	0	0
9	0,42	0,1	0	0,01	0,10	8000	8	0,5	0,55	55	55	70
10	0,08	0,1	0	0,025	0,45	100	8	0,5	0,30	35	35	35
11	0,42	0,2	0	0,025	0,10	100	1	1,2	0,30	55	55	55
12	0,08	0,2	8	0,01	0,10	100	8	1,2	0,30	30	30	40
13	0,08	0,1	0	0,025	0,45	8000	8	1,2	0,30	35	35	40
14	0,42	0,2	0	0,025	0,10	8000	1	0,5	0,30	30	80	100
15	0,42	0,2	8	0,025	0,45	100	8	0,5	0,55	45	45	55
16	0,08	0,2	8	0,01	0,10	8000	8	0,5	0,30	0	0	0

\*  $d_{max1}$  — максимальный диаметр частиц, уносящихся в аспирационную сеть, при граничном условии на стенке «поглощение»;  $d_{max2}$  — при граничном условии на стенке «неидеальное отражение»;  $d_{max3}$  — при граничном условии на стенке «идеальное отражение».

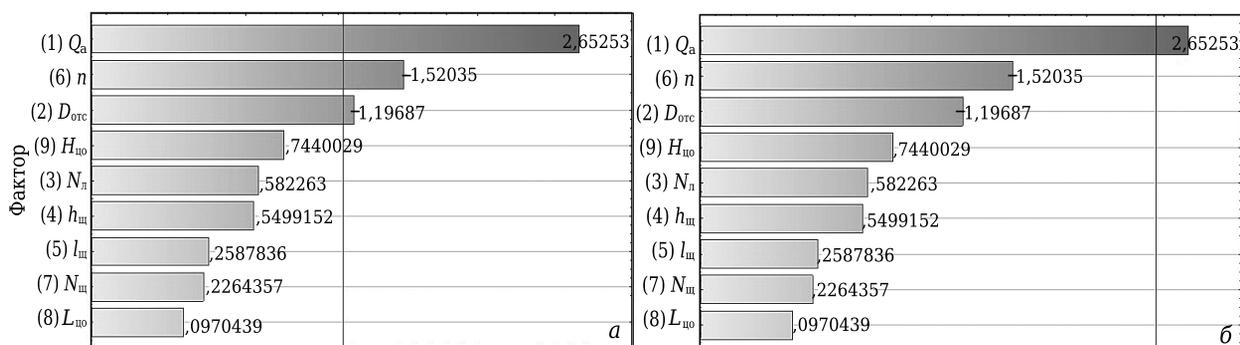


Рис. 4. Диаграмма Парето при  $p = 0,3$  (а) и  $p = 0,05$  (б);  $p$  — вероятность ошибки при отклонении нулевой гипотезы. В скобках указан номер фактора (см. табл. 2)

Для  $D_{отс}$  и  $d_{max}$  коэффициент корреляции  $r = -0,28$ , что означает, что с увеличением значений одной переменной значения другой убывают. Для  $n$  и  $d_{max}$  коэффициент корреляции  $r = 0,36$ , т. е. с увеличением одной величины другая будет возрастать.

В ходе проведенного дисперсионного анализа (ANOVA — Analysis of Variation) установлена значи-

мость различия между средними значениями исследуемых факторов с помощью сравнения их дисперсий. Результаты дисперсионного анализа и оценки эффектов представлены в табл. 4, оценки значимости факторов эксперимента — в табл. 5. На основании полученных результатов и данных вычислительного эксперимента построены графики (рис. 5).

Таблица 4. Результаты дисперсионного анализа\*1

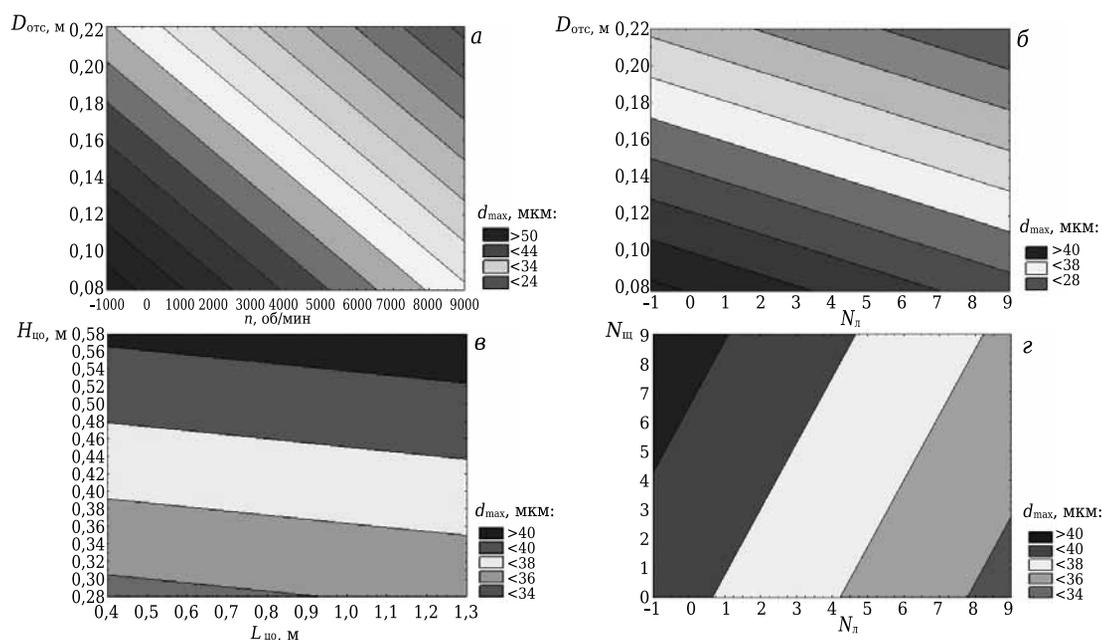
Фактор*2	SS	df	MS	F	p
(1) $Q_a$	1681,00	1	1681,00	7,035926	0,037900
(2) $D_{отс}$	342,250	1	342,250	1,432508	0,276496
(3) $N_l$	81,000	1	81,000	0,339030	0,581593
(4) $h_{щ}$	71,250	1	72,250	0,302407	0,602231
(5) $l_{щ}$	16,000	1	16,000	0,066960	0,804451
(6) $n$	552,250	1	552,250	2,311475	0,179235
(7) $N_{щ}$	12,250	1	12,250	0,051273	0,828380
(8) $L_{цю}$	2,250	1	2,250	0,009418	0,925852
(9) $H_{цю}$	132,250	1	132,250	0,553540	0,484981
Ошибка	1433,500	6	238,917		
Итого	4325,000	15			

\*1 SS — сумма квадратов; df — степень свободы; MS — средние величины квадратов; F — распределение нулевой гипотезы; p — вероятность ошибки при отклонении нулевой гипотезы; величина достоверности аппроксимации R-sqr = 0,66855.  
\*2 В скобках указан номер фактора (см. табл. 2).

Таблица 5. Оценка значимости факторов эксперимента\*1

Фактор*2	Оценка эффекта	Стандартная ошибка	Наблюдаемое значение критерия Стьюдента*3	Уровень значимости p	Интервал коэффициентов, %		Коэффициент для кодированной модели	Стандартная ошибка оценок параметров
					-95	+95		
Среднее и свободное значение переменных	37,25	3,864232	9,63969	0,000071	27,7946	46,70544	37,25	3,864232
(1) $Q_a$	20,5	7,728465	2,65253	0,0379	1,5891	39,41087	10,25	3,864232
(2) $D_{отс}$	-9,25	7,728465	-1,19687	0,276496	-28,1609	9,66087	-4,625	3,864232
(3) $N_l$	-4,5	7,728465	-0,58226	0,581593	-23,4109	14,41087	-2,25	3,864232
(4) $h_{щ}$	4,25	7,728465	0,54992	0,602231	-14,6609	23,16087	2,125	3,864232
(5) $l_{щ}$	2,0	7,728465	0,25878	0,804451	-16,9109	20,91087	1,0	3,864232
(6) $n$	-11,75	7,728465	-1,52035	0,179235	-30,6609	7,16087	-5,875	3,864232
(7) $N_{щ}$	1,75	7,728465	0,22644	0,828380	-17,1609	20,66087	0,875	3,864232
(8) $L_{цю}$	0,75	7,728465	0,09704	0,925852	-18,1609	19,66087	0,375	3,864232
(9) $H_{цю}$	5,75	7,728465	0,74400	0,484981	-13,1609	24,66087	2,875	3,864232

\*1 Величина достоверности аппроксимации R-sqr = 0,66855 (значение коэффициента детерминации умеренное); остаток среднего квадрата MS Residual = 238,9167.  
\*2 В скобках указан номер фактора (см. табл. 2).  
\*3 В скобках указано число степеней свободы.



**Рис. 5.** Зависимость максимального диаметра уносимых частиц  $d_{\max}$  от числа оборотов вращения ЦО  $n$  и его диаметра  $D_{\text{отс}}$  (а), количества лопаток  $N_{\text{л}}$  и диаметра ЦО  $D_{\text{отс}}$  (б),  $H_{\text{цo}}$  и  $L_{\text{цo}}$  (в),  $N_{\text{л}}$  и  $N_{\text{ш}}$  (г)

Увеличение диаметра ЦО оказывает влияние на снижение  $d_{\max}$  (см. рис. 5), что объясняется усилением действия центробежной силы с увеличением радиуса вращения, за счет воздействия которой повышается сепарация частиц из пылевоздушного потока.

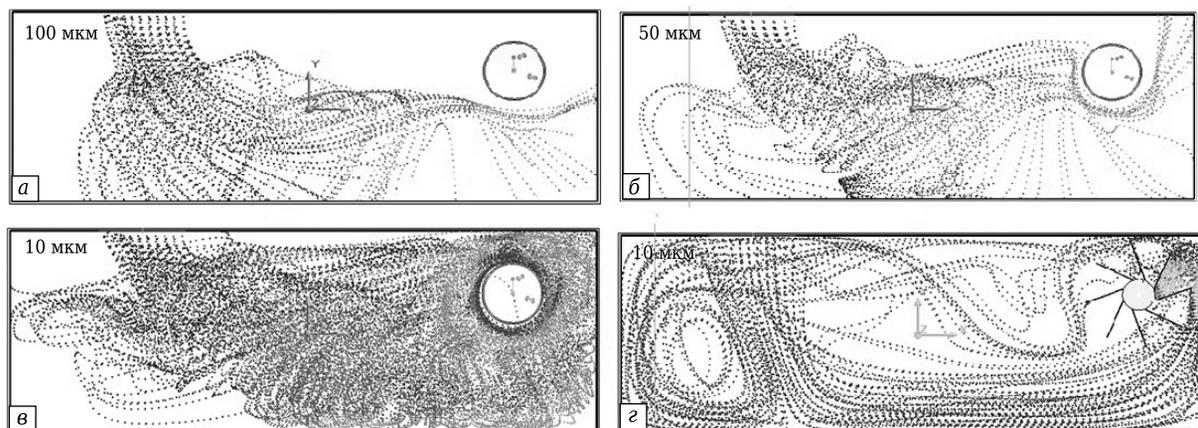
Увеличение числа оборотов вращения ЦО, так же как и его диаметра, приводит к снижению  $d_{\max}$  (см. рис. 5, а). Данное явление можно объяснить увеличением скорости вращения воздушного потока за счет взаимодействия с ЦО и, как следствие, увеличением центробежных сил, действующих на частицы пыли.

Увеличение количества лопаток (см. рис. 5, б) приводит к незначительному снижению  $d_{\max}$ . Наличие лопаток увеличивает центробежные силы, однако за лопатками возникают зоны разрежения, что приводит к увлечению пылевых частиц в межлопаточное пространство, а затем и в ЦО.

Положение ЦО в полости укрытия при использовании предложенной схемы компоновки аспи-

рационного укрытия оказывает незначительное влияние на  $d_{\max}$  (см. рис. 5, в). Минимальные значения  $d_{\max}$  характерны для частиц, приближенных к желобу и к приконвейерной области. Это объясняется формированием устойчивого вращения воздушного потока, увеличением расстояния полета частиц и попадания частиц в пристенные области, в которых они оседают. Цилиндр-отсос находится в вихревой зоне, формируемой течением эжекционного воздуха, что способствует большому закручиванию воздушного потока.

Увеличение количества всасывающих щелей (см. рис. 5, г) в ЦО не оказывает существенного влияния на процесс сепарации пыли из воздушного потока, что подтверждается данными табл. 3 и 4, но в то же время повышает  $d_{\max}$ . Это может быть обусловлено увеличением площади всасывания и, как следствие, повышением вероятности попадания частиц пыли в ЦО. Некоторые расчетные картины движения пылевых частиц показаны на рис. 6.



**Рис. 6.** Траектории пылевых частиц (диаметр указан на рисунке): а-в — граничное условие на стенках — поглощение (см. табл. 3, № 8); г — граничное условие на стенках — идеальное отражение (см. табл. 3, № 4)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено компьютерное моделирование пылевоздушного потока в аспирируемом укрытии, снабженном вращающимся цилиндром-отсосом. Были использованы трехмерная модель течения вязкой сжимаемой среды и дифференциальные уравнения динамики пылевых частиц. Планирование вычислительного эксперимента осуществлялось при помощи плана Плакетта – Бермана. Анализ результатов вычислительных экспериментов позволил выделить три основных фактора, оказывающих значимое влияние на максимальный диаметр частиц, уносящихся в аспирационную сеть, соответственно, и на пылеунос в аспирационную воронку:

- объем аспирируемого воздуха,
- диаметр цилиндра-отсоса,
- частота вращения цилиндра-отсоса.

Максимальный диаметр пылевой частицы, уносимой в аспирационную сеть, снижается при уменьшении первого фактора и при увеличении остальных. При высоких оборотах вращения цилиндра-отсоса можно добиться полного осаждения пылевых частиц на дно аспирационного укрытия. Несущественного снижения

максимального диаметра пылевой частицы можно добиться за счет увеличения количества лопаток на внешней стороне цилиндра-отсоса, а также при его смещении к загрузочному желобу и при приближении к конвейерной ленте, но это чревато выбиванием пыли через неплотности аспирируемого укрытия. Таким образом, цилиндр-отсос предлагается размещать в области центрального вихря, образующегося в аспирационном укрытии.

Проведенные ранее исследования пылевоздушных течений в аспирируемых укрытиях в рамках двумерной модели идеальной несжимаемой жидкости, реализованной методами граничных интегральных уравнений и дискретных вихрей, не вступают в противоречия с приведенными в данной статье, за исключением рекомендуемого места расположения цилиндра-отсоса. Заметим, что ряд факторов ранее не учитывали: количество щелей и лопаток, длину и ширину щели, хотя, как выяснилось, они несущественно влияют на пылеунос в аспирационную сеть.

\* \* \*

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-08-00074а) и стипендии президента РФ СП-121.2016.1.*

## Библиографический список

1. **Киреев, В. М.** Расчет и разработка аспирационных укрытий / В. М. Киреев, А. Б. Гольцов, В. А. Минко // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2010. — № 3. — С. 143–146.
2. **Гольцов, А. Б.** Исследование конструкции аспирационного укрытия для применения в стесненных условиях / А. Б. Гольцов, В. М. Киреев, А. Ю. Феоктистов // Экология промышленного производства. — 2013. — № 1 (81). — С. 2–5.
3. **Логачёв, И. Н.** Методы снижения энергоёмкости систем аспирации. Часть 4. Теоретические предпосылки создания пылелокализирующих устройств с закрученными воздушными потоками / И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 8. — С. 53–58.
- Logachev, I. N.** Methods of reducing the power requirements of ventilation systems. Part 4. Theoretical prerequisites for the creation of dust localizing devices with swirling air flows / I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 365–370.
4. **Logachev, I. N.** Local exhaust ventilation: aerodynamic processes and calculations of dust emissions / I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova. — Boca Raton : CRC Press, 2015. — 576 p.
5. **Аверкова, О. А.** Моделирование воздушных течений на входе в местные вентиляционные отсосы в виде раструба / О. А. Аверкова, А. Э. Канар, Е. И. Тол-

- мачёва* // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2015. — № 1. — С. 175–181.
6. **Аверкова, О. А.** Имитационное моделирование эжекции воздуха в круглой трубе с байпасной камерой / О. А. Аверкова, А. Э. Канар, Е. И. Толмачёва // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2015. — № 2. — С. 207–211.
7. **Аверкова, О. А.** О воздушном экранировании местного вентиляционного отсоса-раструба в неограниченном пространстве / О. А. Аверкова, А. Э. Канар, Е. И. Толмачёва // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2015. — № 3. — С. 173–178.
8. **Алямовский, А. А.** Компьютерное моделирование в инженерной практике (Solid Works 2007/2008) / А. А. Алямовский, А. А. Собачкин, Е. В. Одинцов [и др.]. — СПб. : БХВ-Петербург, 2008. — 1040 с.
9. **Henderson, C. B.** Drag coefficients of spheres in continuum and rarefied flows / C. B. Henderson // AIAA Journal. — 1976. — Vol. 14, № 6. — P. 103–112.
10. **Хартман, К.** Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов / К. Хартман, Э. Лецкий, В. Шефер [и др.]. — М. : Мир, 1977. — 552 с.
11. **Халафян, А. А.** Статистический анализ данных (Statistica 6) / А. А. Халафян. — М. : Бинوم-Пресс, 2007. — 512 с. ■

Получено 12.01.16

© А. Б. Гольцов, К. И. Логачёв,  
О. А. Аверкова, 2016 г.

К. т. н. М. А. Вартанян<sup>1</sup> (✉), Р. И. Герасимов<sup>1</sup>, О. В. Пыренкин<sup>2</sup>,  
К. т. н. И. Б. Долбилова<sup>2</sup>, А. В. Ойстрах<sup>3</sup>, А. А. Сомов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет  
имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

<sup>2</sup> ООО «ПКФ «Цемогнеупор», г. Подольск Московской обл., Россия

<sup>3</sup> ООО «Теплопромпроект», Москва, Россия

УДК 666.762.1.043.2:536.21

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕЙ ПРОВОЛОКИ

Рассмотрена возможность применения метода горячей проволоки (метода крестовины) для определения теплопроводности теплоизоляционных материалов при высоких температурах. Проведенные испытания показали, что различие показателей, полученных методом горячей проволоки и стационарным стандартным, не превышает 12–15 %.

**Ключевые слова:** теплопроводность, метод горячей проволоки, теплоизоляционные материалы.

**В** последние годы взамен стационарных методов исследования теплофизических свойств (в частности, теплопроводности) керамических огнеупорных материалов различного назначения все чаще применяют нестационарные методы — метод зонда (нагретой нити), метод монотонного нагрева и метод температурных волн. Метод горячей проволоки, представляющий собой один из вариантов метода зонда, получил наиболее широкое распространение для определения теплофизических свойств огнеупоров в значительном интервале температур.

Метод горячей проволоки основан на закономерностях прогрева неограниченной среды, внутри которой помещена тонкая нить, разогреваемая электрическим током постоянной мощности. Преимуществами метода при определении теплопроводности огнеупоров являются простая форма образца (кирпич или его части в виде параллелепипеда), отсутствие ограничений на минимальную теплопроводность испытываемых материалов, возможность ограничиться одним датчиком температуры. Важно также, что в опыте рабочее изменение температуры мало и измеряется теплопроводность материала в условиях, близких к таковым при эксплуатации огнеупорного изделия в печи. Погрешность измерений при этом невелика (5–10 % для теплоизоляционных материалов) и зависит от качества регулирования температуры образца, его теплопроводности, точности измерений. Методом горячей проволоки можно с удовлетво-

рительной точностью определять теплопроводность при малых ее значениях — от 0,05 до 2,5 Вт/(м·К); по методике ГОСТ 12170 нижний предел определения теплопроводности огнеупоров составляет 0,18 Вт/(м·К). Данный метод удобен для определения теплопроводности зернистых и порошкообразных огнеупоров. Недостатками метода, ограничивающими его применение, являются значительная (до 15–20 %) погрешность измерений при испытаниях плотных огнеупоров с повышенной теплопроводностью (более 2,5 Вт/(м·К)), повышенные требования к квалификации оператора, а также сложность аппаратуры, обусловленная необходимостью точного регулирования температуры образца в процессе изотермической выдержки. Затруднено применение этого метода для определения теплопроводности анизотропных материалов [1]. Вместе с тем достоинства метода обусловили его широкое применение при испытании теплоизоляционных огнеупоров и позволили рекомендовать его в качестве международного стандарта (ISO 8894).

На кафедре химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева разработан испытательный стенд, на котором реализуется один из вариантов метода горячей проволоки — метод крестовины с возможностью проведения испытаний до 1200 °С. Ранее с помощью данного стенда были выполнены исследования теплоизоляционных шамотных огнеупоров [2]. При этом получена убедительная сходимость значений эффективной теплопроводности с показателями материалов этого типа, определенными в стационарном режиме, погрешность измерений не более 10 %. В настоящей работе метод крестовины применили для определения эффективной теплопроводности



М. А. Вартанян  
E-mail: mariavartanyan@mail.ru

сти теплоизоляционных материалов двух различных видов: волокнистых, на основе муллитокремнеземистого волокна, и неформованной теплоизоляции (керамзитобетон) плотностью 96–300 и 600–1000 кг/м<sup>3</sup> соответственно.

Подготовку образцов теплоизоляционных материалов и проведение испытаний осуществляли, как описано в статье [2]; испытания проводили в интервале 300–1200 °С. Результаты определения температурной зависимости эффективной теплопроводности исследуемых материалов приведены в табл. 1 и 2.

Различие экспериментальных результатов и имеющихся данных о теплопроводности исследуемых материалов, полученных при указанных температурах стационарным методом, не превышает 12–15 %, что делает метод горячей проволоки перспективным для определения теплопроводности теплоизоляционных материалов при высоких (до 1200 °С) температурах.

**Библиографический список**

1. **Lienhard IV, J. H.** A Heat Transfer Textbook. 4th ed. / J. H. Lienhard IV, J. H. Lienhard V. — Cambridge : Phlogiston Press, 2012. — 766 p.  
 2. **Скидан, Б. С.** Высокотемпературные испытания теплоизоляционных огнеупорных материалов на тепло-

**Таблица 1. Зависимость теплопроводности волокнистой теплоизоляции от температуры**

Температура испытания, °С	Эффективная теплопроводность, Вт/(м·К), образцов плотностью, кг/м <sup>3</sup>		
	96	128	300
600	0,11	0,11	0,10
800	0,11	0,12	0,11
1000	0,19	0,12	0,12
1200	0,25	0,14	0,11

**Таблица 2. Зависимость теплопроводности керамзитобетона от температуры**

Температура испытания, °С	Эффективная теплопроводность, Вт/(м·К), образцов плотностью, кг/м <sup>3</sup>		
	580	830	1010
20	0,11	0,21	0,21
300	0,08	0,19	0,14
600	0,10	0,11	0,15
900	0,08	0,13	0,16

проводность / Б. С. Скидан, С. А. Борисов // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 4. — С. 38–41. ■

*Получено 23.05.16*

© М. А. Вартамян, Р. И. Герасимов, О. В. Пыренькин, И. Б. Долбилова, А. В. Ойстрах, А. А. Сомов, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**Shaping VI – Sixth International Conference on Shaping of Advanced Ceramics**



**Шейпинг VI – 6-я Международная конференция по получению высокотемпературной керамики**

18–20 июля 2016 г.  
г. Монпелье, Франция





**Тематика:**

- ◆ Порошковая технология (сверхтонкое дробление, гранулирование)
- ◆ Аддитивные технологии производства
- ◆ Формование из порошков (шликерное литье, замораживающее литье, гель-литье, сушка, горячее прессование, микроволновое спекание, SPS-спекание)
- ◆ Технологии быстрого прототипирования (стереолитография, струйная печать, применение лазера для формования, 3D печать)
- ◆ Пластическое формование (экструзия, литье под давлением)
- ◆ (Нано)волоконно-пряжильная технология (формование из расплава, электроформование)
- ◆ Пленкообразующие технологии (окунение, пленочное литье, покрытие распылением)
- ◆ Распыление (спрей-пиролиз, литье распылением)
- ◆ Электрофоретическое формование
- ◆ Процесс репликации, вспенивание, шаблонные методы (сублимационное литье с применением льда, мягкий шаблон)
- ◆ Численное моделирование / реология
- ◆ Керамические мембранные технологии
- ◆ Полимерные производные керамики

[www.shaping6.org](http://www.shaping6.org)



УДК 666.76:608.3

## **ОБЗОР ПАТЕНТОВ РФ НА ИЗОБРЕТЕНИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ**

### **СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КЕРАМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА**

*Синани И. Л., Бушуев В. М.*

Патент RU 2546216

МПК C04B35/573, C04B35/577, C04B35/80

Изобретение относится к области композиционных материалов с керамической матрицей, предназначенных для работы в условиях окислительной среды и механического нагружения при высоких температурах. Технический результат изобретения — обеспечение возможности изготовления крупногабаритных тонкостенных изделий без механической обработки, а также повышение надежности их работы в окислительных средах при высоких температурах.

1. Способ изготовления тонкостенных изделий из керамоматричного композиционного материала включает изготовление каркаса из термостойких волокон, заполнение его дисперсным наполнителем, пропитку каркаса коксополимерным связующим, формование заготовки, термообработку и силицирование. Способ отличается тем, что в качестве дисперсного наполнителя используют нитриды тугоплавких металлов, например, таких как кремний и титан, при химическом взаимодействии которых с углеродом образуются тугоплавкие карбиды и/или карбонитриды металлов. Термообработку пластиковой заготовки проводят при 1300–1400 °С — температуре начала образования карбидов и/или карбонитридов металлов, а силицирование заготовки — парожидкофазным методом при первоначальном введении кремния в поры материала путем капиллярной конденсации его паров при температуре заготовки не выше 1500 °С и температуре паров кремния, превышающей температуру заготовки, с последующим нагревом до 1700–1850 °С, выдержкой в этом интервале температур в течение 1–2 ч и охлаждением.

2. Способ по п. 1 отличается тем, что в качестве дисперсного наполнителя используют нитрид кремния.

3. Способ по п. 1 отличается тем, что пластиковую заготовку формируют на основе связующего, представляющего собой смесь коксообразующего и силоксанового связующих.

*Бюллетень «Изобретения. Полезные модели»\*. — 2015. — № 10.*

\* В дальнейшем приводится сокращенное название «Бюллетень».

### **ОГНЕУПОРНАЯ БЕСЦЕМЕНТНАЯ БЕТОННАЯ МАССА**

*Суворов С. А., Застрожных М. Н.*

Патент RU 2546692

МПК C04B35/66

Бетонная масса содержит, мас. %: реактивный глинозем 6,5–13,0, активный глинозем 2,0–5,0, микрокремнезем 2,0–5,0, электрокорунд фракции <63 мкм 4,0–7,0, смесь диспергирующих глиноземов в соотношении 1 : 1 0,5–1,0 сверх 100 мас. %, смесь фракций карбида кремния 10,0–17,0, остальное — электрокорунд фракции 5000–0 мкм, вода-затворитель 3,75–4,3 сверх 100 %. Карбид кремния представлен в виде смеси, мас. %: фракция <63 мкм 27,5–37,0; 160–125 мкм 16,0–20,5; 400–315 мкм — 47,0–52,0.

Технический результат заключается в повышении плотности, термостойкости, прочности, в устранении разупрочнения при термоциклировании, в снижении пористости.

Изобретение относится к огнеупорной промышленности, а именно к составу огнеупорной бесцементной бетонной массы для изготовления как безобжиговых, так и обжиговых огнеупорных изделий, выполнения монолитных футеровок, высокотемпературных агрегатов в черной и цветной металлургии и других отраслях промышленности.

*«Бюллетень». — 2015. — № 10.*

### **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННОЙ АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ**

*Иванов А. В., Иванов Д. А., Кошкин В. И.,  
Омаров А. Ю., Шляпин А. Д., Шляпин С. Д.*

Патент RU 2547852

МПК C04B35/111, C04B35/626, C01F7/42

Для получения керамики водным раствором едкого натра обрабатывают совместно сплавы Al–Si (10–14 мас. %) и Al–Mg (4–8 мас. %), взятые в виде опилок с размерами частиц 0,05–0,5 мм при отношении массы Al–Si сплава к массе Al–Mg сплава от 0,5 до 1,5. Из маточного раствора выделяют осадок и промывают его водой до pH среды 8,5–9,5. Осадок высушивают и подвергают термообработке на воздухе при 1350–1450 °С в течение 30–60 мин. Из полученного спека готовят шихту, прессуют заготовки под давлением 200–500 МПа и спекают на воздухе при

1500–1550 °С в течение 10–30 мин. Фазовый состав керамики, об. %:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 45–50, Al<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub> 30–40, NaAlSiO<sub>4</sub> 15–20. Открытая пористость полученного материала 0,5–3,0 %, плотность 3,30–3,50 г/см<sup>3</sup>, микротвердость по Виккерсу 32–47 ГПа (нагрузка на индентор 1 Н), интенсивность износа в условиях сухого трения скольжением 10<sup>-5</sup>–5 · 10<sup>-5</sup> г/м. Технический результат изобретения — увеличение износостойкости, плотности и твердости материала.

Изобретение относится к технологии керамических материалов конструкционного назначения и может быть использовано для изготовления износостойких изделий.

«Бюллетень». — 2015. — № 10.

### **ОГНЕУПОРНЫЙ ВОССТАНОВЛЕННЫЙ ГРАНУЛЯТ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ**

*Кессельхайм Б., Шталь С.*

Патент RU 2549941

МПК C04B18/16, C04B41/82, C04B35/66

Изобретение относится к огнеупорному восстановленному грануляту и может применяться в производстве огнеупорных бетонов и пластичных масс, например для заделки лётков, для литья под давлением или в составе огнеупорных строительных растворов. Огнеупорный восстановленный гранулят из механически обработанного материала сколов и (или) материала износа представляет собой зерна, имеющие на поверхности средство покрытия. Покрытие является водоотталкивающим и состоит из гидрофобизатора или комбинации из фенольной смолы и ее отвердителя. Причем гранулят имеет pH от 6 до 8,5 у высокоглиноземистых материалов и от 9 до 12 у магнезитовых материалов в водной среде; предел прочности зерен при сжатии по DIN 4226 ч. 3, или EN 13055-1/2002 от 8 до 150 МПа. Технический результат изобретения — исключение влияния химических загрязнений и избыточной удельной поверхности материала сколов на затвердевание огнеупорной массы и механические свойства футеровок.

Изобретение относится к гранулятам из огнеупорных восстановленных материалов, а также к способу их получения из материала сколов

или материала износа огнеупорных футеровок. Изобретение относится также к применению гранулята.

«Бюллетень». — 2015. — № 13.

### **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ**

*Задорожная О. Ю., Тиунова О. В., Непочатов Ю. К., Медведко О. В., Богаев А. А., Авакумов Е. Г., Винокурова О. Б.*

Патент RU 2549945

МПК C04B35/119, C04B35/622, B82Y30/00

Изобретение относится к области производства керамических конструкционных и функциональных материалов. Для получения керамического композитного материала на основе оксидов алюминия и циркония проводят стабилизацию в тетрагональной фазе диоксида циркония механическим способом: смешивают в активаторе соль циркония и стабилизатор, которым служит соль редкоземельного элемента, затем смесь термообработывают при 500–600 °С в течение 1–3 ч. Содержание оксида редкоземельного элемента 3–10 мол. % от содержания диоксида циркония в пересчете на оксиды. В активаторе по отдельности измельчают полученный стабилизированный диоксид циркония и оксид алюминия с добавкой карбоната магния, затем их смешивают. Изделия формуют методом осевого прессования под давлением 190–300 МПа, обжиг проводят при 1550–1600 °С в течение 1–3 ч. Измельчение и смешивание всех компонентов выполняют в высокоскоростном активаторе при ускорении мельющих тел не менее 10g. Мокрое измельчение смеси оксида алюминия и карбоната магния проводят до размера частиц менее 100 нм. Технический результат изобретения — получение керамики с повышенным коэффициентом трещиностойкости.

«Бюллетень». — 2015. — № 13.

*Обзор подготовлен редакцией журнала «Новые огнеупоры»*

## ABSTRACTS

UDC 666.762.3:621.746.328.3.047

### **The experience in application of single stopper with magnesium head**

Korostelev A. A., C'emshchikov N. S., Chernyshev A. A., Semin A. E., Bel'maz K. N., Bozheskov A. N., Kazakov V. V., Kosonogov A. V. // *New Refractories*. — 2016. — No 6. — P. 3–7.

The different quality single stoppers service behavior at various metallurgical enterprises are analyzed in the article and it is shown how the stopper's material influences the continuous casting stability. Ill. 4. Ref. 9. Tab. 1.

**Key words:** castability of steel, channel skulling, single stopper, non-metallic inclusions, metal level in the continue casting mold.

UDC 622.7.017.2:666.762.3

### **Satkin's magnesite concentration by means of X-Ray Transmission method**

Aksel'rod L. M., Turchin M. Yu., Nazmiev M. I., Manuilova E. V., Galikhanov I. I. // *New Refractories*. — 2016. — No 6. — P. 8–12.

JSC «Magnesite Works» carried out the production technique pilot testing for Stkin's magnesite separation with using the X-Ray Transmission separator XSS(T) 100. The dry separation method gave positive results. The procedure is completed for the various quality magnesia ores enrichment to obtain magnesite which satisfies the requirements of the ordinary brand basic rocks production (SiO content no more than 1,1 %, CaO no more than 2,1 %). Ill. 2. Ref. 6. Tab. 3.

**Key words:** magnesite, enrichment, X-Ray Transmission method, concentrate, refuse ore.

UDC 622.367.8:66.041.3-65

### **The investigation of the physical analogue for the vermiculite burning electric kiln with «zero» module**

Nizhegorodov A. I., Zvezdin A. V. // *New Refractories*. — 2016. — No 6. — P. 13–18.

The experimental investigating results are regarded in the article for the pilot plant kiln which was used to proof the vermiculite grains capability to complete both the thermal absorption and structure formation at the expense of the vermiculite's exergia transformation into the mechanical energy taking place in so called «zero» module when the energy consumption is reduced. The dependencies were deduced from the experiments of the bloated product's density both at the entrance into the «zero» module and at its exit on the heater's surfaces temperature at the electric modules of the kiln. The time was defined the vermiculite grains took to move through the «zero» module, and the heat absorption completeness coefficient was determined which corrects the analytical model of the process. The analytical expression was given for the vermiculite heat absorption description in case of unfinished heat absorbing inside the electric modules given the correcting heat absorption completeness coefficient. It was shown that the «zero» module application can reduce by 10–20 % the energy consumption and the burning power capacity depending on the «zero» module mounting location. Ill. 5. Ref. 6. Tab. 3.

**Key words:** bloated product, electric kiln, heat absorption, exergia, burning module, power capacity.

UDC 666.762.81-494:[666.762.32:621.746.329

### **Carbon reinforcing of periclase-carbon refractories**

Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G., Pomortsev S. A., Valuev A. G., Borisova Yu. A. // *New Refractories*. — 2016. — No 6. — P. 19–22.

The possibility is regarded to apply carbon fiber as the reinforcing material in the periclase-carbon refractory structure. The results of laboratory and of the experimental-industrial tests are given in the article. Ill. 3. Ref. 14. Tab. 3.

**Key words:** carbon fiber, reinforcement, periclase-carbon refractories, ultimate strength in bending, ultimate strength in tension.

UDC 669.713

### **Carbide forming on the aluminum-wetted lining's graphitized carbon cathode surface**

Gorlanov E. S., Bazhin V. Yu., Fedorov S. N. // *New Refractories*. — 2016. — No 6. — P. 23–27.

To protect the electrolyzer's cathode blocks and lining it is proposed in the article to use the boron and titanium compounds as the active substrate forming out of the own carbides (TiC or B<sub>4</sub>C) which create the aluminum wetted layer under the successive electro-deposition conditions when transformation and reaction transition take place. The combined processes of the wetted coatings synthesis and of the carbide forming mechanism in the carbon cathode surface layers are investigated. The various aluminum carbide forming mechanisms under its transformation into the carbide-oxide near-surface products are proposed for consideration. Ill. 5. Ref. 6. Tab. 1.

**Key words:** aluminum carbide, carbide-oxide suspension, titanium diboride, aluminum, cathode lining, wetted coating, electro chemical borating.

UDC 666.762.2:666.7

### **Clinkerless complex binder out of refractory wastes and products on its base**

Sokov V. N., Sokov V. V. // *New Refractories*. — 2016. — No 6. — P. 28–30.

The investigation of the hardened chamotte brick structure with the using of petrographic, X-Ray diffraction, differential thermal and electron-microscopic analysis is carried out in the article. Ill. 3. Tab. 1.

**Key words:** structure, X-Ray diffraction patterns, differential thermal analysis, refraction of light, high-sulphated form, diffracted lines, peak intensity, immersion specimen.

UDC 666.762.11.046.4

### **The investigation of shaped and non-shaped refractories formation on base of high-alumina HCBS. Part 6. About the mullitization and temperature expansion of the materials based on composite HCBS**

Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. // *New Refractories*. — 2016. — No 6. — P. 31–38.

The sintering and mullitization are investigated in the article for the samples on base of composite HCBS in the bauxite–finely dispersed glass suspension (FDGS) system, as well as with the fire clay additions. The nature of the sintering and mullitization is defined mostly by the SiO<sub>2</sub>

content in the initial composition (FDGS + fire clay). Dilatometric study for the prebaked at 1600 °C samples showed that within 20–1000 °C they have the thermal expansion values between 0,5–0,6 % depending on the composition, which is close or comparable with the similar data for the pure mullite. Ill. 7. Tab. 19.

**Key words:** bauxite, corundum, mullite, mullitization, HCBS, FDGS, fire clay, sintering, thermal expansion.

UDC 666.762.32+662.749.38]:66.063.5

### **The kinetics of fused periclase wetting with coal-tar pitches**

Lysova G. A., Borovik S. I. // *New Refractories*. — 2016. — No 6. — P. 39–42.

The investigating results are given for the periclase wetting with the coal-tar pitches. The features are determined for the coal-tar pitches interaction with periclase surface governed by the differences both in the coal-tar pitches chemical compositions and in the components transformations under the thermal action. Ill. 3. Ref. 4. Tab. 2.

**Key words:** coal-tar pitch, kinetics, wetting, periclase, adhesion.

UDC 621.778.1.073:666.3]:669.018.25

### **Stressed state of the ceramics–coating interface under the influence of combined load**

Kuzin V. V., Fedorov M. Yu. // *New Refractories*. — 2016. — No 6. — P. 43–48.

The main regularities of the ceramics–coating interface stressed state are identified under the simultaneous action of the heat flow and of concentrated and distributed forces. The influence of the ceramics grain material on the ceramics–coating interface stressed state is defined. Ill. 4. Ref. 22. Tab. 2.

**Key words:** ceramics, coating, interface, boundary layer, stressed state, structure inhomogeneity of stress, heat flow, combined load.

UDC 666.762.11:666.3-127

### **Structure quantitative analysis for the permeable ceramics obtained out of both the narrow-graded electrocorundum powder and hollow corundum microspheres**

Tarasovskii V. P., Krasnii B. L., Koshkin V. I., Borovin Yu. M., Vasin A. A., Smirnov A. D., Kudryash M. N. // *New Refractories*. — 2016. — No 6. — P. 49–52.

The structure of permeable ceramics formed from both narrow-graded F 240 electrocorundum and hollow corundum microspheres is investigated by means of the scanning electron microscope computer vision analysis. The quantitative values such as the pores shape, pore shape distribution, and pore sinuosity coefficient were defined. It is shown that the pore shape exerts a decisive influence on the sample's permeability. Ill. 5. Ref. 4. Tab. 4.

**Key words:** ceramics, structure, pores, form factor, sinuosity, permeability, electrocorundum, hollow microspheres.

UDC 669.782.641.315.592

### **Physical and chemical investigation of alumina-chrome-contained refractories derived by means of self-propagating high-temperature synthesis**

Satbaev B. N., Koketaev A. I., Aimbetova E. O., Shalabaev N. T., Satbaev S. B. // *New Refractories*. — 2016. — No 6. — P. 53–56.

The investigating results are given in the article for the physical and chemical properties of the new derived by the self-propagating high-temperature synthesis method alumino-chrome-containing refractories. These chemically resistant refractory materials are based on the production wastes namely on the ferrochrome slag and chrome concentrate. Their high chemical stability, refractoriness, mechanical strength, hardness and wear resistance define the possibility of their application to make the corrosion-resistant refractory products, castable refractories and concretes. Ill. 2. Ref. 5. Tab. 2.

**Key words:** ferrochrome slag, chrome concentrate, chemically resistant refractories, wastes, metallurgical production.

UDC 546.824-31:546.562-31

### **On the interaction between cuprum oxide and yttrium-stabilized zirconium dioxide**

Porozova S. E., Sirotenko L. D., Shokov V. O., Gurov A. A. // *New Refractories*. — 2016. — No 6. — P. 57–60.

The influence is investigated of the 0,9 % by weight of cuprum oxide additions on the sintering, microstructure and phase composition of the materials based on yttrium stabilized zirconium dioxide. The studied powder was obtained by the ammonia reversal deposition out of water solutions. It is shown that in the cuprum oxide environment the following processes take place: the formation of the monoclinic zirconium dioxide, the liquid phase appearing between 1120–1200 °C and the porous material's color changing. Ill. 5. Ref. 18.

**Key words:** zirconium dioxide, yttrium oxide, cuprum oxide, liquid phase, monoclinic modification.

UDC 533.6:628.5

### **The dust-and-air flows simulation in the ventilated hood**

Gol'tsov A. B., Logachev K. I., Averkova O. A. // *New Refractories*. — 2016. — No 6. — P. 61–66.

Within the viscous compressible liquid model the dust-and-air flow space distribution was studied for the aspiration hood provided with the rotating cylindrical exhaust. The design and operational parameters were defined for the rotating cylindrical exhaust which exerts substantial influence on the decreasing of the dust carry-out in the aspiration system. Ill. 6. Ref. 11. Tab. 5.

**Key words:** dust-removing ventilation, ventilated hood, dust particle, rotating cylindrical exhausted.

UDC 666.762.1.043.2:536.21

### **The investigation of thermal conductivity for heat-insulating materials by means of hot wire method**

Vartanyan M. A., Gerasimov R. I., Pyren'kin O. V., Dolbilova I. B., Oistrach A. V., Somov A. A. // *New Refractories*. — 2016. — No 6. — P. 67, 68.

The possibility is regarded for the hot wire method (cross-wire method) application to define the heat-insulating materials thermal conductivity under the high temperatures. The carried out tests showed that the values obtained by both the hot wire method and stationary standard method differ by 12–15 %. Ref. 2. Tab. 2.

**Key words:** thermal conductivity, hot wire method, heat-insulating materials.

РЕКЛАМА

# Огонь и пламя...

... для Вашего проекта! Более 50 лет  
Чиммер & Шварц находится на Вашей стороне.

**Чиммер & Шварц это Ваш первоочередной выбор**

- ▶ для всех сфер огнеупорной промышленности
- ▶ для индивидуальной поддержки  
Вашей исследовательской работы
- ▶ для долгосрочного стабильного качества

Мы реализуем Ваш проект как свой!

[keramik@zschimmer-schwarz.com](mailto:keramik@zschimmer-schwarz.com)

[www.zschimmer-schwarz.com](http://www.zschimmer-schwarz.com)

Наш представитель в России:

[www.cofermin.de](http://www.cofermin.de)



**ZSCHIMMER & SCHWARZ**

# 2016



**ПОЛУЧИТЕ  
ПРОФЕССИОНАЛЬНУЮ  
ИНФОРМАЦИЮ!**

**Подписаться на журнал  
можно в издательстве  
(с любого месяца)**

- Цена одного номера журнала без учета пересылки 850 руб
- Заявку на подписку отправлять по e-mail: ognemet@misis.ru

**Адрес издательства:  
119991, Москва,  
Ленинский проспект,  
д.4 (п/я 217)  
Телефоны:  
(495) 955-01-82,  
(495) 955-01-83**

**Подписку можно также оформить  
через агентство ООО «Урал-Пресс»:  
тел. (495) 961-23-62, 789-86-36(37)**

РЕКЛАМА



ALMATIS

PREMIUM ALUMINA



# BSA 96

S I N T E R E D   A G G R E G A T E



BSA 96 – это принципиально новый материал на основе оксида алюминия для производства неформованных огнеупоров и изделий. Химически однородный спеченный наполнитель BSA 96 представляет собой альтернативу коричневому (белому) электрокорунду и бокситу. Наличие производства в Германии гарантирует бесперебойные и оперативные поставки.

[www.almatis.com](http://www.almatis.com)

Наш представитель в России: [www.cofermin.de](http://www.cofermin.de)

# Изготовить бесцементный бетон просто!

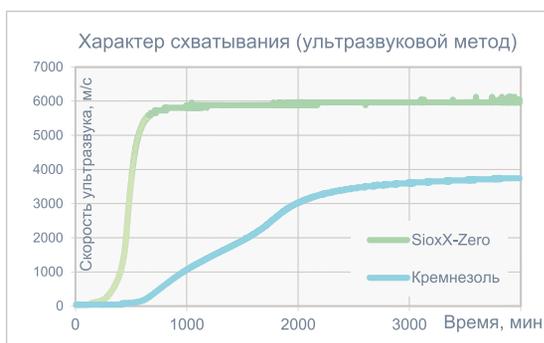


## SioxX<sup>®</sup>-Zero

SioxX-Zero – это многофункциональная добавка, позволяющая изготовить бесцементный бетон на микрокремнезем-коллоидной связке по принципу «все в одном мешке»\* и обеспечивающая хорошую текучесть, контролируемое твердение, повышенную начальную прочность, ускоренный режим сушки и разогрева, а также высокие термомеханические показатели.

SioxX-Zero предназначена и оптимизирована для производства бесцементных бетонов на микрокремнезем-коллоидной связке, содержащих в своем составе высококачественный микрокремнезем Elkem Microsilica<sup>®</sup>.

\* Все сырьевые компоненты смешиваются непосредственно у изготовителя бетонной смеси. Для приготовления бетона у потребителя необходимо добавить только воду.



SioxX<sup>®</sup> and Elkem Microsilica<sup>®</sup> являются зарегистрированными торговыми марками, принадлежащими Elkem AS.

### Наш представитель в России:

Cofermin Rohstoffe GmbH & Co. KG, офис в Москве  
Тел./факс: +7 499 1571920  
Мобильн.: +7 985 7639833  
oganolv@cofermin.ru; www.cofermin.de

Менеджер по продажам  
направления «Огнеупорная керамика»  
ingo.stinnessen@elkem.no

 **Elkem**  
A Bluestar Company

РЕКЛАМА