



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

▲ Огнеупоры в тепловых агрегатах

▲ Сырьевые материалы

▲ Производство и оборудование

▲ Теплотехника

▲ Научные исследования и разработки

▲ Качество и сертификация

▲ Экономика и рынок

▲ Изобретения

9

СЕНТЯБРЬ 2013

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Шатохин И. М., Зиятдинов М. Х., Манашева Э. М. СВС-нитрид ферросилиция NITRO-FESIL® TL — новый огнеупорный компонент леточных масс для доменных печей. 3

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Соколов В. А. Перспективы использования вторичного цирконий-содержащего сырья при производстве огнеупоров 8

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Кузнецов С. Н. Рециклинг огнеупорных материалов в процессе производства стали в ОМЗ-Спецсталь. 12

Красовицкий Ю. В., Архангельская Е. В. Применение квази-виртуального импактора для дисперсионного анализа промышленных пылей. 14

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Белогурова О. А., Саварина М. А., Шарай Т. В. Термостойкие огнеупоры из кианитовой руды Кейвского месторождения. . . 19

Рунгос В., Анезерис С. Г., Берек Х., Скиера Э., Томсер С. Положительное влияние нанодобавок на термомеханические свойства огнеупоров $Al_2O_3 - C$ и $MgO - C$ 24

Инновационные технологии получения керамики

Омаров А. Ю., Трифонов Ю. Г. Структура и фазовый состав новых керамических материалов, полученных из порошков гидроксида алюминия методом химического диспергирования алюминиево-магниевого сплава. 37

Андреев Д. В., Захаров А. И. Комплексный метод исследования и прогнозирования деформации керамических изделий при обжиге. 41

Кузин В. В., Григорьев С. Н., Волосова М. А. Влияние покрытия TiC на напряженно-деформированное состояние пластины из высокоплотной нитридной керамики в условиях нестационарной термоупругости. 52

Турнаев С. К., Кийко В. С., Кильговатов Г. М. Влияние пропитки растворами карбоната натрия на свойства оксидной бериллиевой керамики. 58

Мосина Т. В. Электроискровое легирование композиционного материала систем $TiN - AlN$ и $TiN - AlN - (Ni - Cr)$ как метод нанесения износостойких покрытий. 61

ЭКОНОМИКА И РЫНОК

Статистика

Производство отдельных видов продукции черной металлургии в России в феврале 2013 г. 65

Производство отдельных видов прочих неметаллических минеральных продуктов в России в феврале 2013 г. 65

Мировое производство чугуна в январе — феврале 2013 г. 66

Мировая выплавка стали в январе — феврале 2013 г. 67

Цены на некоторые виды огнеупорного сырья. 69

ИЗОБРЕТЕНИЯ

Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам 70

Abstracts 73

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Shatokhin I. M., Ziatdinov M. Kh., Manasheva E. M. Ferrosilicon nitride NITRO-FESIL® TL on base of self-propagating high-temperature synthesis is a new tap-hole mixtures refractory component for blast furnaces 3

RAW MATERIALS

Sokolov V. A. Application potential of secondary zirconium-containing raw material in the refractories' production 8

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Kuznetsov S. N. Refractory materials' recycling in course of steelmaking at Combined Machinery Works «Spezstal». 12

Krasovitskii Yu. V., Arkhangel'skaya E. V. Quasi-virtual impactor's application for the dispersion analysis of industrial dust. 14

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Belogurova O. A., Savarina M. A., Sharai T. V. Heat-resisting refractories produced out of Keivskii deposit's cyanite minerals. . . 19

Rungos V., Aneziris C. G., Berek H., Skiera E., Thomser C. Advances of nanoscaled additives on the thermo-mechanical performance of $Al_2O_3 - C$ and $MgO - C$ refractories 24

Innovative technologies for ceramics production

Omarov A. Yu., Trifonov Yu. G. The structure and phase composition of the new ceramic materials produced out of aluminum hydroxide powder by means of aluminum-magnesium alloys' chemical dispersion 37

Andreev D. V., Zakharov A. I. Companion method of analysis and forecasting method applied for ceramic products' deforming when burning. 41

Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Volosova M. A. The influence of TiC covering on the stress-strain behavior of the high-density nitride ceramic plate at non-steady thermoelastic conditions. 52

Turnaev S. K., Kiiko V. S., Kil'govatov G. M. The influence of the sodium carbonate solution impregnation on the beryllium-oxide ceramics' properties 58

Mosina T. V. Electrospray doping for the composite material of both $TiN - AlN$ and $TiN - AlN - (Ni - Cr)$ systems as the method of wear-resistant coating application 61

ECONOMICS AND MARKET

Statistics

The manufacturing of specific groups of ferrous metallurgy products in Russia in February 2013 65

The manufacturing of specific groups of other nonmetallic mineral product in Russia in February 2013 65

World production of iron in January — February 2013 66

World production of steel in January — February 2013 67

Price-list for variety of refractory raw materials. 69

INVENTIONS

Review of patents of the Russian Federation for inventions in refractories. 70

Abstracts 73

И. М. Шатохин¹, к. т. н. М. Х. Зиятдинов¹, Э. М. Манашева²¹ ООО НТПФ «Эталон», г. Магнитогорск, Россия² ФГБОУ ВПО МГТУ им. Г. И. Носова, г. Магнитогорск, Россия

УДК 666.762.93:669.162.216.4

СВС-НИТРИД ФЕРРОСИЛИЦИЯ NITRO-FESIL® TL — НОВЫЙ ОГНЕУПОРНЫЙ КОМПОНЕНТ ЛЕТОЧНЫХ МАСС ДЛЯ ДОМЕННЫХ ПЕЧЕЙ*

Научно-техническая производственная фирма «Эталон» разработала и освоила промышленную технологию производства СВС-нитрида ферросилиция NITRO-FESIL® TL, который представляет собой композицию, состоящую из нитрида кремния, силицидов железа и свободного железа. В промышленном масштабе совместно с ОАО ММК и ЗАО «Металлургремонт» были проведены испытания леточных масс, содержащих нитрид ферросилиция NITRO-FESIL® TL. Леточные массы с новым огнеупорным компонентом показали более высокие коррозионную и эрозионную стойкость и стойкость против окисления, а также лучшие характеристики спекаемости. Благодаря этому были обеспечены надежное закрытие чугунных леток, спокойный, более длительный режим истечения чугуна и шлака при стабильных параметрах выпуска. Масса рекомендована к внедрению.

Ключевые слова: чугунная летка, леточная масса, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, нитрид ферросилиция, β -нитрид кремния.

Чугунная летка — наиболее уязвимое место доменной печи. Она периодически нагревается до высоких температур, а затем резко охлаждается до температуры леточной массы, подаваемой в ее канал. Во время выпуска чугунная летка подвергается механическому и тепловому воздействиям жидких продуктов плавки и газов, а также подвергается абразивному износу раскаленным коксом. При эксплуатации леток доменных печей [1] могут возникнуть следующие проблемы: самопроизвольное вскрытие летки после отвода пушки, сильный разгар при выпуске чугуна и шлака, выбросы во время выпуска, укорачивание длины летки. Эти проблемы в основном связаны с условиями работы печи (температурой выпуска, химическим составом чугуна и шлака) и материалами, входящими в состав леточных масс.

Многих проблем при эксплуатации летки можно избежать, если обеспечить постоянство геометрических размеров канала (длины и диаметра) во время выпуска, что положительно повлияет на работу доменной печи и безопасность работы персонала. В свою очередь, стойкость канала чугунной летки главным образом зависит от применяемых леточных масс. Леточная масса должна выполнять три основные функции:

— надежно закрывать летку для создания условий безопасной работы;

— обеспечивать возможность проведения после вскрытия управляемого выпуска продуктов плавки (сохранность длины и диаметра канала летки);

— защищать околлеточное пространство футеровки горна: распространяться при закрытии на рабочий слой огнеупорной футеровки горна в районе чугунной летки, что увеличит стойкость футеровки этого напряженного участка, а следовательно, будет способствовать продлению межремонтного периода эксплуатации доменной печи.

При разработке современных леточных масс необходимо удовлетворять двум важнейшим критериям. С одной стороны, для достижения постоянства длины и диаметра летки необходимо повышать ее высокотемпературную прочность, трещиностойкость, а также коррозионное и эрозионное сопротивление. С другой стороны, для оперативного вскрытия летки огнеупорная масса должна легко поддаваться бурению с использованием существующего оборудования. Кроме того, в исходном состоянии леточная масса должна иметь достаточный уровень пластичности для надежного закрытия летки и образования защитного слоя на внутренней поверхности футеровки в виде так называемого леточного гриба.

Развитие леточных масс шло вслед за развитием доменных печей и технологии выплавки чугуна. Чем становились больше размеры печей и совершеннее их конструкция, чем более интенсивным становился процесс плавки,

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (14 – 15 марта 2013 г., Москва).

тем более высокие требования предъявлялись к качеству леточных масс [2]. Если совсем недавно основу леточных масс составляли кокс, шамот, огнеупорная глина и каменноугольная смола, то в настоящее время обязательными компонентами являются оксид алюминия и карбид кремния. Новейшим этапом развития леточных масс становится дополнительное введение в их состав нитрида кремния, а также металлического кремния и (или) алюминия [3 – 6].

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), или синтез горением, впервые был предложен в России для получения различных тугоплавких неорганических соединений [7]. При традиционном СВС-синтезе смесь порошков загорается путем локального нагрева для возбуждения экзотермической реакции образования карбидов, боридов, сульфидов и других высокотемпературных соединений. Далее их синтез происходит в режиме горения. От места зажигания послойно распространяется ярко светящийся очаг, в котором и происходит формирование заданного соединения. Горение заканчивается после полного превращения исходной шихты в целевой продукт. В процессах СВС кислород не участвует, а в продуктах горения отсутствуют шлаки.

В традиционном СВС-методе в качестве исходной шихты используют смеси порошков металлов и неметаллов. Однако такие порошки дороги, и применение их в металлургии экономически невыгодно. Поэтому для получения СВС-продуктов для металлургии в НТПФ «ЭТАЛОН» был предложен новый вариант СВС-метода, названный «металлургическим» [8]. Отличительной особенностью такого варианта СВС является использование в качестве основного сырья различных ферросплавов.

В разработанном СВС-процессе реализуются обменные экзотермические реакции без участия кислорода. В результате протекания таких реакций формируется композиционный сплав на основе тугоплавкого неорганического соединения (нитрида, бориды, сульфида и т. д.), связкой для которого служит железо или сплав на его основе. «Металлургический» СВС, так же как и классический синтез горением, является бесшлаковым. В табл. 1 приведены примеры реакций «металлургического» СВС для случая полного завершения обменной реакции с образованием стехиометрического тугоплавкого соединения и свободного железа. В то же время при практическом осуществлении синтеза обычно образуются многокомпонентные композиции. Например, при азотировании

Таблица 1. Типичные реакции ($\text{FeX} + \text{Y} \rightarrow \text{XY} + \text{Fe}$) «металлургического» СВС

Исходная шихта		Продукты синтеза $\text{XY} + \text{Fe}$
ферросплавы FeX	дополнительный компонент Y	
FeTi	C	$\text{TiC} + \text{Fe}$
FeV	N_2	$\text{VN} + \text{Fe}$
FeSi_2	N_2	$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Fe}$
FeB	Ti	$\text{TiB}_2 + \text{Fe}$
FeS	Mn	$\text{MnS} + \text{Fe}$
Fe_2N	Ti	$\text{TiN} + \text{Fe}$

феррованадия чаще всего синтезируется сложный сплав, состоящий из железа и нескольких нитридов ванадия ($\delta\text{-VN}$, $\gamma\text{-V}_3\text{N}_2$, $\beta\text{-V}_3\text{N}$ и др.), а в результате реакции ферробора с титаном наряду с целевым диборидом титана TiB_2 и железом образуется моноборид титана TiB и остается некоторое количество боридов железа Fe_3B и FeB . Такая неполнота превращения может быть обусловлена как диффузионными и фильтрационными затруднениями, так и особенностями строения диаграмм состояния синтезируемых систем.

Как известно, основой для реализации синтеза горением материалов на основе нитридов и других тугоплавких неорганических соединений является высокая экзотермичность реакций их образования. Для оценки принципиальной возможности осуществления СВС пользуются расчетом адиабатических температур горения по известным теплотам образования и их теплофизическим свойствам [9]:

$$\mu[H(T_r) - H(T_o)]_{\text{Si}_3\text{N}_4} + (1 - \mu)[H(T_r) - H(T_o)]_{\text{Fe}} = \mu Q,$$

где μ — доля нитрида кремния в продукте; T_r — адиабатическая температура горения; $H(T_r)$ и $H(T_o)$ — энтальпии продуктов горения при T_r и T_o ; Q — тепловой эффект образования Si_3N_4 ;



Для практически важных нитридов эти температуры достаточно высоки (рис. 1). Однако в эксперименте они оказались недостижимыми. Во-первых, из-за наличия теплотер, во-вторых, вследствие неполного превращения металла в нитрид в результате горения. При использовании в качестве реагентов ферросплавов экзотермичность реакций снижается, так как при образовании нитридов железа тепло не выделяется. Поэтому чем выше концентрация железа в ферросплаве, тем меньшая температура может развиваться при его азотировании (рис. 2).

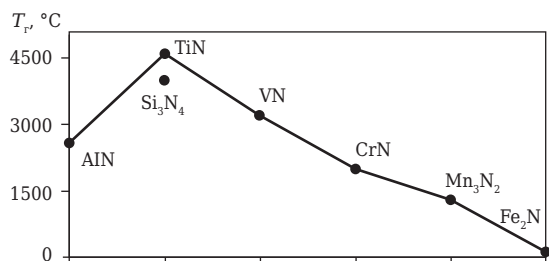


Рис. 1. Расчетная температура горения некоторых нитридов

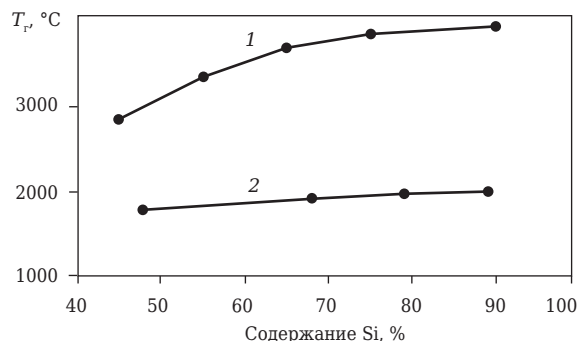


Рис. 2. Влияние концентрации кремния на температуру горения: 1 — расчетная кривая; 2 — экспериментальная

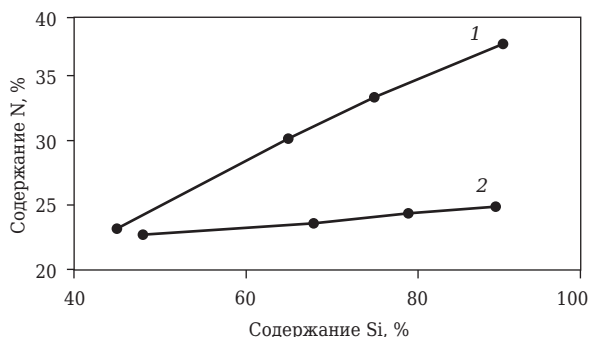


Рис. 3. Влияние концентрации кремния на степень азотирования: 1 — расчетная (максимальная) кривая; 2 — экспериментальная (парциальное давление азота P_{N_2} 6 МПа)

Из рис. 2 видно, что для ферросилиция, содержащего более 45 % Si, расчетная температура горения оказалась выше 2500 °C. На практике эта температура никогда не достигается. Причина этого в неполном превращении кремния в нитрид (рис. 3).

Традиционно нитрид кремния получают многочасовой выдержкой порошка кремния в высокотемпературных вакуумных печах в азотсодержащей атмосфере. Нитрид кремния, обладая высокими огнеупорными свойствами, является рекорсменом по стойкости к тепловым ударам [10]. СВС-нитрид ферросилиция представляет собой композицию, состоящую из нитрида кремния, силицидов железа и

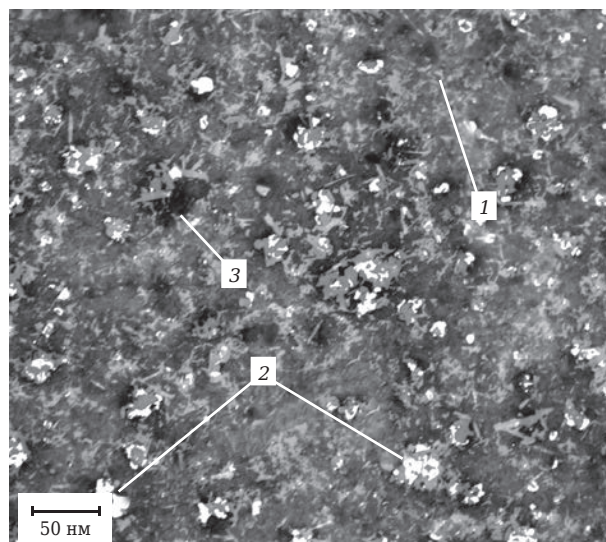


Рис. 4. Типичная микроструктура СВС-нитрида ферросилиция: 1 — β -Si₃N₄; 2 — FeSi₂, FeSi, Fe; 3 — поры

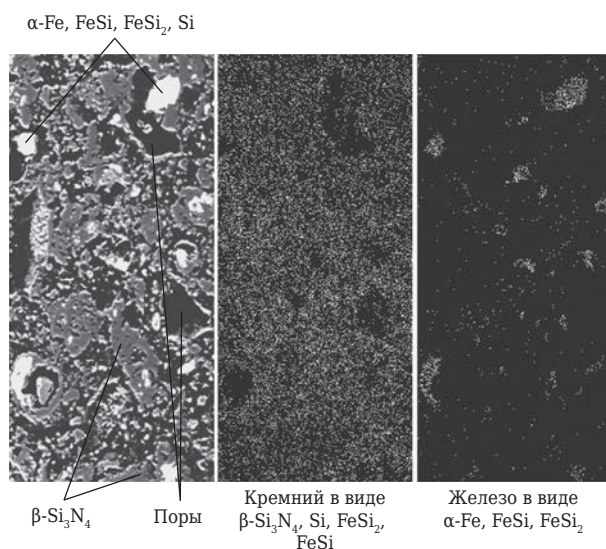


Рис. 5. Микроанализ СВС-нитрида ферросилиция

свободного железа. Вследствие большой разницы в плотности образующихся фаз объемная доля нитрида кремния превышает 90 % (рис. 4).

Результаты микроанализа показали, что если кремний, а следовательно, и нитрид кремния равномерно распределены по объему продукта, то железо в виде его силицидов и свободного железа располагается как отдельные включения (рис. 5). Такое расслоение происходит в результате плавления металлических фаз и их последующей коагуляции вследствие плохого смачивания нитрида кремния образовавшимися расплавом.

Основной фазой азотированного горением ферросилиция является β -нитрид. Из-за высокой температуры горения α -нитрид кремния не об-

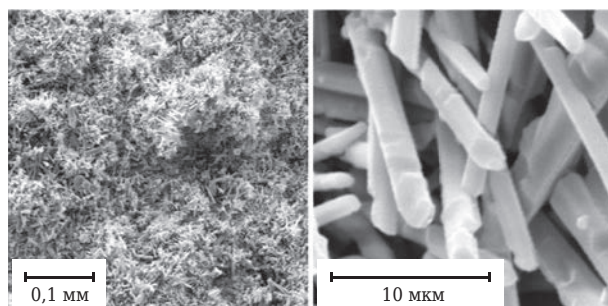


Рис. 6. Растровая микрофотография нитрида ферросилиция

разуется. В то время как в печном нитриде ферросилиция образуются оба нитрида кремния.

На рис. 6 представлена микрофотография СВС-нитрида ферросилиция, прошедшего кислотное обогащение, т. е. после полного удаления металлических фаз. Такой материал представляет собой однофазный продукт, состоящий из крупных кристаллов β -нитрида кремния. Известно, что β -фаза обладает более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с α -нитридом кремния.

Важнейшая особенность СВС-нитрида ферросилиция заключается в том, что он полностью состоит из β -нитрида кремния. Другим отличием нового огнеупора является его высокая чистота по примесям кислорода и водорода (табл. 2).

Положительное упрочняющее воздействие нитрида ферросилиция базируется не только на высоких огнеупорных свойствах собственно нитрида кремния, но и на том, что в результате его взаимодействия с другими компонентами леточной массы образуются либо новые огнеупорные соединения (SiC , AN), либо легкоплавкие спекающие соединения (Fe_3Si , FeSi , Fe), либо газообразные компоненты (N_2 , CO), создающие нейтральную атмосферу. Все они благоприятно влияют на качество леточной массы (табл. 3).

Промышленное освоение новых леточных масс, содержащих нитрид ферросилиция марки NITRO-FESIL® TL, было осуществлено со-

Таблица 2. Типичный химический состав нитрида ферросилиция

Элемент	Способ получения	
	печной	СВС (НТПФ «Эталон»)
Азот	30,1	30,5
Кислород	2,78	1,03
Водород	0,032	0,018
Железо	16,3	12,9
Кремний	47,6	49,5
Нитрид кремния	α - и β - Si_3N_4	β - Si_3N_4

Таблица 3. Механизм влияния нитрида ферросилиция [9]

Температура начала реакции, °C	Реакция
< 1000	$4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} 2\text{Fe}_2\text{O}_3$
1100	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}$
1200	$\text{Si}_3\text{N}_4 + 9\text{Fe} \rightarrow 3\text{Fe}_3\text{Si} + 2\text{N}_2$
1300	$\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{Fe} \rightarrow 3\text{FeSi} + 2\text{N}_2$; $\text{FeSi} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{SiC}$
1400	$\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{Fe} + 2\text{C} \rightarrow \text{Fe}_3\text{Si} + 2\text{N}_2 + 2\text{SiC}$; $\text{Si}_3\text{N}_4 + 9\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{AlN} + 3\text{Fe}_3\text{Si} + 2\text{N}_2 + 3\text{CO}$

вместными усилиями ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат», ООО «НТПФ «Эталон» и ЗАО «Металлургремонт». Серией специальных экспериментов, проведенных совместно с огнеупорной лабораторией комбината, было определено, что для условий эксплуатации в доменном цехе ОАО ММК оптимальная концентрация нитрида ферросилиция марки NITRO-FESIL® TL в леточной массе должна быть 6,5 %. Свойства, достигаемые при этом после термообработки в восстановительной среде при 1100 °C: усадка 1,8 – 2,7 %, кажущаяся плотность 1,4 – 1,5 г/см³, пористость 38,0 – 39,8 %, предел прочности при сжатии 8,6 – 12,2 МПа.

Леточная масса с нитридом ферросилиция марки NITRO-FESIL® TL прошла специальные испытания на доменной печи №9 объемом 2000 м³ ОАО ММК. На 23 проконтролированных выпусках в широких пределах варьировались количество налитого чугуна и шлаковых чаш, скорость и продолжительность выпуска, а также другие параметры. Условия и результаты испытания леточной массы с нитридом ферросилиция марки NITRO-FESIL® TL: давление в печи 0,27 МПа, диаметр бура 70 мм, продолжительность выпуска 45 – 95 мин, количество налитого чугуна 199 – 509 т, скорость выпуска 2,7 – 9,2 т/мин, количество шлаковых чаш 2,5 – 6,0, содержание Si в чугуне 0,5 – 0,6 %, соотношение CaO/SiO_2 0,98 – 1,07, длина летки постоянная и равна 2,2 м.

По результатам испытаний новый состав леточной массы, содержащей нитрид ферросилиция марки NITRO-FESIL® TL, был рекомендован к внедрению. В течение последних пяти лет ОАО ММК использует исключительно леточную массу с нитридом ферросилиция марки NITRO-FESIL® TL. Техничко-экономические результаты использования безводной леточной массы марки МЛБ-6, содержащей 6,5 % нитрида ферросилиция, в доменном цехе ОАО ММК за 2011 г.: произведено 9496,34 тыс. т чугуна,

расход леточной массы составил 4888 т, средняя продолжительность выпуска 53,5 мин, произведено 40,715 выпуска при средней скорости выпуска 4,36 т/мин, удельный расход леточной массы 0,462 кг/т, цена за 1 т леточной массы 33,85 тыс. руб., удельные затраты 15,64 руб./т чугуна. Обращают на себя внимание низкие удельные затраты при применении новой леточной массы.

Нитрид ферросилиция марки NITRO-FESIL® TL успешно используется не только в составе леточных масс. Такую добавку вводят также в состав набивных желобных масс. Благодаря этому расход набивных желобных масс снизился в несколько раз.

В настоящее время начаты работы по применению нового материала на основе нитрида кремния Нитрокарбид в заливных желобных массах. Нитрокарбид представляет собой безжелезистую композицию нитрида и карбида кремния, синтезированную в режиме самоподдерживающегося горения. Первые испытания материала Нитрокарбид показали, что его добавка в огнеупорный бетон значительно повышает стойкость к коррозии и увеличивает срок эксплуатации бетонной футеровки.

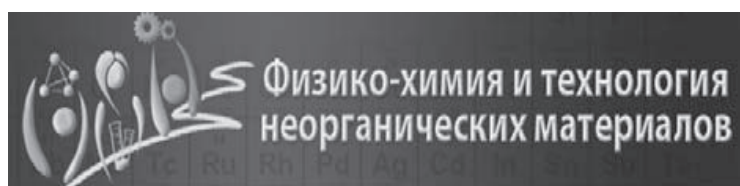
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Огнеупоры и их применение : пер. с японского / под ред. Я. Инамуры. — М. : Металлургия, 1984. — 448 с.
2. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
3. **Kometani, K.** Behavior of Ferro-Si₃N₄ in Blast Furnace Tap Hole Mud / K. Kometani, K. Lizuka, T. Kaga // Taikabutsu. — 1998. — Vol. 50, № 6. — P. 326 – 330.
4. **Muroi, N.** New Taphole Mud for Blast Furnaces / N. Muroi // Taikabutsu. — 1999. — Vol. 51, № 4. — P. 192 – 196.
5. **Lopes, A. B.** The influence of ferro silicon nitride on the performance of the modern taphole mud for blast furnace / A. B. Lopes // Refractories Applications and News. — 2002. — Vol. 7, № 5. — P. 26 – 30.
6. **Охибубо, Ю.** Разработка высокоэффективной леточной массы для доменной печи / Ю. Охибубо, Ю. Китазава, М. Сурава [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2007. — № 8. — С. 46 – 50.
7. **Мержанов, А. Г.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких соединений / А. Г. Мержанов // Вестник АН СССР. — 1976. — № 10. — С. 76 – 84.
8. **Новиков, Н. П.** Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Н. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов // Процессы горения в химической технологии и металлургии : сб. — Черноголовка, 1975. — С. 174 – 188.
9. **Зиатдинов, М. Х.** Опыт разработки, производства и применения СВС-материалов для металлургии / М. Х. Зиатдинов, И. М. Шатохин // Труды X Конгресса сталеплавателей : Магнитогорск, 13 – 17 октября 2008 г. — Москва, 2009. — С. 407 – 416.
10. **Андреевский, Р. А.** Нитрид кремния и материалы на его основе / Р. А. Андреевский, И. И. Спивак. — М. : Металлургия, 1984. — 136 с. ■

Получено 22.03.13

© И. М. Шатохин, М. Х. Зиатдинов,
Э. М. Манашева, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



26—29 ноября 2013 г.

Москва, ФГБУН «Институт металлургии
и материаловедения им. А. А. Байкова РАН»

V международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов»

На конференции планируется обсудить и обобщить весь спектр результатов исследований в области прочности, деформации и разрушения материалов и наноматериалов. В рамках проведения конференции будут проведены семинары и выставка, знакомящие участников и гостей конференции с новейшими образцами оборудования для исследования структуры, процессов деформации и разрушения материалов и наноматериалов. К открытию конференции будет выпущен сборник трудов.

Сайт конференции: <http://www.dfmn.imetran.ru>. E-mail: dfmn@imetran.ru

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 49

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВТОРИЧНОГО ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ОГНЕУПОРОВ

Показано, что кусковой лом остеклованных бакоровых огнеупоров, образующийся при замене футеровки стекловаренных печей, является важным вторичным цирконийсодержащим ресурсом. Приведена технологическая схема переработки бакорового лома с получением бакорового концентрата фракции 1 – 8 мм, который может быть использован в производстве огнеупоров различных типов.

Ключевые слова: цирконий, бадделеитокорундовые огнеупоры, стекловаренная печь, бакоровый лом, дробление, бакоровый концентрат.

Важнейшие минералы циркония — циркон и бадделеит являются сырьем для металлургической, огнеупорной, литейной и других отраслей промышленности. Россия, занимающая третье место в мире по запасам циркония, тем не менее испытывает острейшую потребность в этих видах сырья. Так, в России производится менее 10 тыс. т бадделеитового порошка на Ковдорском ГОКе при полном отсутствии собственного производства цирконового концентрата. Потребности важнейших отраслей отечественной промышленности в указанных видах сырья удовлетворяются зарубежными поставками. Высокие цены и дефицитность цирконийсодержащего сырья сдерживают развитие отраслей, традиционно применяющих его, и препятствуют применению его в новых технологиях. В этих условиях особенно важным является осуществление рециклинга циркония и вовлечение в производство новых источников, являющихся промышленными отходами.

Основными потребителями цирконового концентрата и диоксида циркония в России являются производители плавлено-литых бадделеитокорундовых огнеупоров — ОАО «Щербинский завод электроплавляемых огнеупоров», ООО «Домодедовский завод электроплавляемых изделий» и ОАО «Подольскоогнеупор». При годовой потребности стекольной промышленности в плавлено-литых бадделеитокорундовых огнеупорах, составляющей около 15 тыс. т, более 50 % этого объема удовлетворяется импортными поставками. В большой степени это объясняется отсутствием цирконового и дефицитом бадделеитового сырья в России.

При производстве плавлено-литых бадделеитокорундовых огнеупоров (марок Бк-33, Бк-37 и Бк-41) на 1 т огнеупора Бк-33 расходуется 520 кг цирконового концентрата и 79 кг

диоксида циркония, на 1 т огнеупора Бк-41 — 550 кг цирконового концентрата и 184 кг диоксида циркония [1]. Вместе с тем ежегодно на отечественных стекольных заводах, являющихся потребителями плавлено-литых бадделеитокорундовых огнеупоров, после ремонта стекловаренных печей накапливаются значительное количество отработанных огнеупоров, представляющих бакоровый лом (рис. 1). Бакоровый лом является важнейшим вторичным цирконийсодержащим ресурсом. Об экономической и экологической важности рециклинга циркония и использования бакорового лома указано в статьях [1 – 3].

Бакоровый лом представляет собой куски бадделеитокорундовых огнеупоров марок Бк-33, Бк-37 и Бк-41 размерами 50 – 800 мм с механически неотделимым слоем стекла толщиной 2 – 5 мм на поверхности. По данным [4], усредненный химический состав лома, %: ZrO_2 30 – 40, SiO_2 15 – 18, $(RO + R_2O)$ 2,2 – 2,6, $(Fe_2O_3 + TiO_2) \leq 0,5$, Al_2O_3 — остальное. Осте-



Рис. 1. Брусня бадделеитокорундовых огнеупоров в огнеупорной кладке стекловаренной печи, остановленной на ремонт

клованность лома является главным препятствием для его непосредственного использования в качестве добавок к традиционной шихте, которое приводит к увеличению в огнеупоре содержания кремнезема и оксидов щелочных и щелочноземельных металлов с соответствующим снижением его коррозионной стойкости. Кроме того, возможность непосредственного использования лома ограничивается из-за крупных габаритных размеров (до 800 мм) и большой массы (до 400 кг) отдельных кусков огнеупоров. Также высокая абразивность лома при обязательном его дроблении до мелких фракций может привести к загрязнению аппаратурным железом и ухудшению качества полуфабриката.

Для удаления остеклованной части плавлено-литых бадделеитокорундовых огнеупоров предложен химический способ обработки плавиковой кислотой [5], позволяющий снизить содержание стекловидной фазы до требуемого и использовать отработанный лом огнеупора непосредственно в действующем технологическом процессе. Исследования автора настоящей статьи также показали возможность достижения высокой степени обескремнивания бакорового лома при обработке его 10 %-ной кислотой HF (см. таблицу). Даже после кислотной обработки в течение 15 мин полученные материалы, содержащие 8 – 9 % SiO₂, являются привлекательными для производства различных типов огнеупоров. При более низком содержании кремнезема в материалах после выщелачивания они могут быть также использованы в производстве циркониевого электрокорунда. Однако гидromеталлургическую обработку лома следует признать достаточно дорогой и сложной в аппаратурном и экологическом отношении. Кроме того, для реализации этого способа требуется измельчение лома до мелких фракций.

Исследованиями качественного состава и дробимости остеклованного бакорового лома

показано, что при его дроблении остеклованная часть лома концентрируется во фракции мельче 1 мм, в ней также накапливается аппаратурное железо. После отделения этой фракции от основной массы дробленого материала можно получить полуфабрикат, удовлетворяющий требованиям производства огнеупоров. Рациональная технологическая схема переработки бакорового лома показана на рис. 2 [4].

Технология подготовки и переработки бакорового лома с рекомендованным оборудованием включает следующие операции.

1. Доставка и складирование лома на приемной площадке, где осуществляются первичная разбраковка лома, очистка от засора, промывка водой и естественная сушка на воздухе.

2. Первичное (крупное) дробление в щековой дробилке СМД-110 (ЩДС-6×9). Максимальная крупность загружаемых кусков лома 510 мм, крупность дробленого продукта 75 – 125 мм. После крупного дробления куски лома подаются в расходный бункер емкостью

Содержание SiO₂ и ZrO₂ в измельченных продуктах бакорового лома после выщелачивания 10 %-ной HF

Компонент лома	Продолжительность выщелачивания лома, мин				
	исходное состояние	15	30	60	75
<i>Фракция 0,5 – 1,0 мм</i>					
SiO ₂	18,0	9,3	7,2	5,6	5,3
ZrO ₂	32,1	38,7	42,5	44,6	44,8
<i>Фракция ≤ 0,1 мм</i>					
SiO ₂	21,0	8,6	6,3	4,3	3,2
ZrO ₂	33,4	43,3	45,2	46,4	46,9

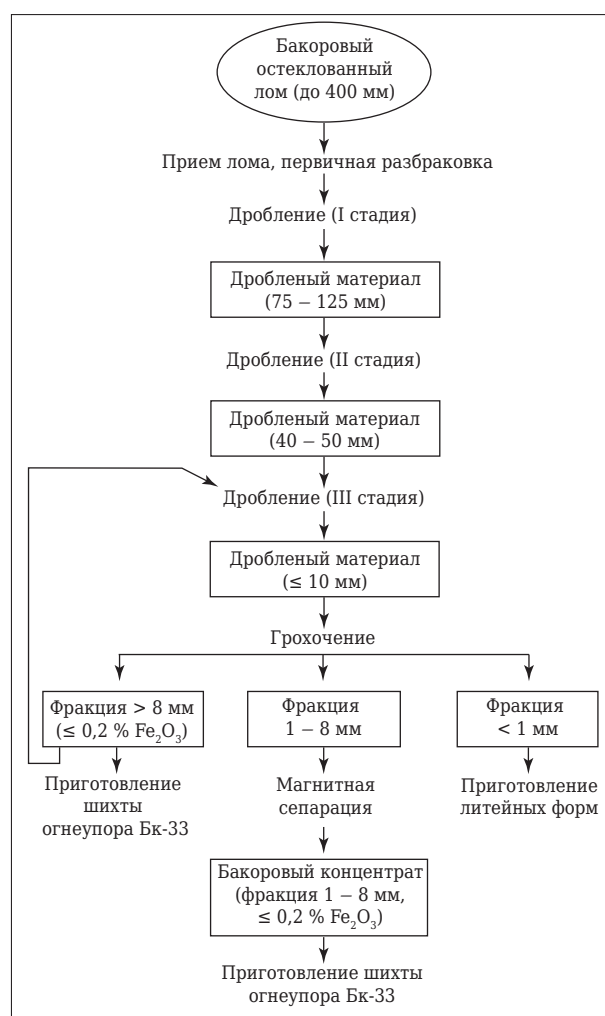


Рис. 2. Технологическая схема переработки лома остеклованных бакоровых огнеупоров

15 м³ с колосниковыми решетками 300×300 мм, который располагается над дробилкой среднего дробления.

3. Среднее дробление в щековой дробилке СМД-109 (ЩДС-400×900). Максимальная крупность загружаемых кусков 300 мм, номинальный размер дробленого материала 40 – 50 мм.

4. Мелкое дробление в конусной инерционной дробилке КИД-600. Максимальная крупность загружаемого материала 50 мм, дробленого материала 8 мм. Для работы под завалом над дробилкой устанавливают расходный бункер.

5. Дробленый материал после дробилки КИД-600 для отсева фракции мельче 1 мм подвергают грохочению на самобалансном грохоте типа ГСС32 (ГОСТ 23788) с двумя сетками диаметром 8 и 1 мм. Фракцию крупнее 8 мм возвращают обратно в КИД-600, фракцию 1 – 8 мм собирают в накопительном бункере и направляют на магнитную сепарацию от примесей железа (сепаратор СМТ 11.10.03). После магнитной сепарации пробы дробленого продукта — бакорового концентрата подвергают анализу для определения его химического состава и пригодности для использования в качестве шихтового материала для производства бадделеитокорундовых огнеупоров. Отсевы (фракция < 1 мм) могут быть использованы в литейном производстве в качестве противопригарных смесей, добавок в формовочную массу, а также для приготовления мертелей.

Эффективная реализация представленной схемы может быть осуществлена при организации достаточно больших объемов переработки бакорового лома (~ 5000 т в год) и при наличии устойчивых потребителей продуктов переработки. Основным потребителем бакорового концентрата следует считать предприятия по производству плавнено-литых огнеупоров. Однако следует отметить, что эти производители из-за отсутствия гибких технологий ориентированы главным образом на потребителей с высокими требованиями к показателям качества огнеупоров. Так, огнеупоры Бк-33, Бк-37 и Бк-41 по ГОСТ 23053, в которых строго лимитировано содержание Fe₂O₃ не более 0,2 %, должны изготавливаться из высококачественного и дорогостоящего сырья и использоваться в стекловаренных печах производств, в которых к качеству продукции предъявляются повышенные требования (листовое стекло, sortовая посуда, автомобильное стекло, оптические, электровакуумные, светотехнические стекла и др.). В то же время в ряде производств (тарное стекло, флюсы, минеральная вата, стеклово-

локно, остекловывание радиоактивных отходов и др.) требования к чистоте цирконийсодержащего сырья, из которого изготовлен огнеупор, значительно ниже. Кроме того, огнеупоры из вторичного сырья могут быть использованы в кладке простенков и влетов, насадок регенераторов стекловаренных печей. Расчеты показывают, что применение вторичного сырья в технологии получения плавнено-литых огнеупоров позволит увеличить объем их производства при существенном снижении затрат. Для решения этой задачи требуются гибкие технологии, т. е. разграничение производства по виду перерабатываемого сырья с использованием разных плавильных установок. Кроме того, такие огнеупоры должны выпускаться по техническим условиям, согласованным с потребителем.

При производстве плавнено-литых огнеупоров в процессе плавки шихты с использованием вторичного сырья необходимо учитывать его фракционный состав и количество в загружаемой шихте. В ряде случаев при плавлении шихты допускается использование и более крупных фракций лома (до 40 – 50 мм), но при этом его содержание в составе шихты снижается до 15 – 20 %. Однако конкретные технологические параметры плавки определяются типом плавильного агрегата и его энергетическими возможностями.

При производстве формованных огнеупоров, получаемых различными методами прессования, с использованием бакорового концентрата необходимо проведение дополнительных операций по получению нужных фракций. Представленная на рис. 2 схема является базовой для технологии переработки бакорового лома, в конкретных условиях она может изменяться с учетом приоритетного получения кусковых или зернистых материалов. Важным условием для организации специализированного производства по переработке бакорового лома является его сбор после остановки стекловаренных печей на ремонт. При этом очевидно, что вовлечение вторичного цирконийсодержащего сырья в производство огнеупоров позволит улучшить его экономические показатели и расширить номенклатуру продукции.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Соколов, В. А.** Рациональное применение цирконийсодержащего сырья и отходов в производстве плавненолитых огнеупоров : тезисы докладов Международной конференции огнеупорщиков и металлургов / В. А. Соколов // Новые огнеупоры. — 2006. — № 4. — С. 53, 54.

2. **Колобов, Г. А.** Вторичное сырье, содержащее цирконий и гафний / Г. А. Колобов, А. В. Елютин, А. Г. Колобова // Вторичные металлы. — 2011. — № 5. — С. 54 – 57.

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

4. **Соколов, В. А.** О переработке лома баковорых огнеупоров / В. А. Соколов, С. Н. Никаноров, В. И. Оханов // Огнеупоры. — 1988. — № 6. — С. 19 – 21.

5. **Пат. 122667 ГДР.** Способ химической обработки лома плавнелитых цирконокорундовых огнеупоров ; опубл. 20.10.76.

6. **Соколов, В. А.** Цирконийсодержащие отходы и их переработка / В. А. Соколов // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы». — М. : МИСиС, 2009. — С. 318 – 319. ■

Получено 25.05.13
© В. А. Соколов, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



2 – 4 октября 2013 г.
Крым, г. Алушта,
пансионат «Море»

IX международная конференция «Рынки металлургического сырья СНГ»

Ключевые вопросы конференции:

- Оценка состояния мировой экономики и тенденции спроса на сталь
- Состояние рынков металлургического сырья СНГ: баланс и ценообразование
- Влияние себестоимости на загрузку сталеплавильных мощностей
- Транспортировка металлургического сырья морским и ж/д транспортом

За информацией обращаться:

Елена Воевода
e.voevoda@b-forum.ru
+38 056 794 33 94 (вн. 213)
+7 499 346 20 40 (вн. 213)

Ольга Жила
o.zhila@b-forum.ru
+38 056 794 33 94 (вн. 224)
+7 499 346 20 40 (вн. 224)

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



7 – 11 октября 2013 г.

г. Киев, Украина

Национальная академия наук Украины (НАНУ)
Украинское материаловедческое общество (УМО)
Национальный технический университет Украины «КПИ»
Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ
Национальный информационный центр по РП7 в Украине
ООО «ИНТЕМ» (Украина)

4-Я МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «HighMatTech»

Тематика конференции

- Фундаментальные основы современного материаловедения. Моделирование технологических процессов получения материалов и их свойств.
- Металлические материалы и технологии их получения и обработки. Высокоэнтропийные сплавы.
- Порошковая металлургия: современное состояние науки и производства; новейшие материалы на основе дисперсных частиц (порошков, волокон и др.), свойства, технологии.
- Наноматериаловедение: технологии и материалы.
- Керамика функционального и конструкционного назначения. Высокотемпературные и жаростойкие материалы.
- Новейшие разработки в области создания полимерных материалов с улучшенными характеристиками.
- Композиционные материалы: специальные свойства и перспективы практического использования.
- Инженерия поверхности.
- Современные технологии соединения материалов.
- Оборудование и методики для характеристики свойств материалов.
- Научно-организационная и коммерческая поддержка исследований в современном материаловедении: международное сотрудничество, разработка прогнозов, информационное обеспечение работ, практическая реализация результатов, инновационная политика и др.

Тел./факс: +38 (044) 424-20-73

Моб. тел.: +38-050-358-94-75

E-mail: chern@ipms.kiev.ua



УДК 666.76.017:620.28

ООО «ОМЗ-Спецсталь», Санкт-Петербург, Россия

С. Н. Кузнецов

РЕЦИКЛИНГ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ В ОМЗ-СПЕЦСТАЛЬ*

Представлено ООО «ОМЗ-Спецсталь» — крупнейший российский производитель металлургических заготовок для различных отраслей промышленности. Описаны основные материалы, производимые из вторичных ресурсов в ООО «ОМЗ-Спецсталь»: флюс, мертель № 3 и 6, стопорная и прибыльная масса. Приведена основная технологическая схема рециклига огнеупорных материалов.

Ключевые слова: рециклинг, вторичные ресурсы, флюс, мертель, огнеупорная масса.

ОМЗ-Спецсталь специализируется на производстве металлургических полуфабрикатов из сталей со специальными свойствами. Продукцией предприятия являются стальные поковки (массой до 230 т) и горячекатаные листы и плиты (толщиной до 450 мм) из различных марок стали собственного производства — от простых углеродистых до нержавеющей специального назначения. Диапазон выплавляемых марок стали превышает 300 наименований. ОМЗ-Спецсталь имеет опыт производства и поставки продукции по стандартам ASTM, JIS, DIN, NFA, BS и др. Экспорт металлургической продукции осуществляется в Испанию, Нидерланды, Германию, Францию, Италию, Ирландию, Финляндию, Чехию, Австрию, Эстонию, Казахстан, Украину и в другие страны.

Основу сталеплавильного производства ОМЗ-Спецсталь составляет электропечь ДСП-120, производящая порядка 120 тыс. т стали в год. Качество стали гарантировано применением внепечной обработки в установках вакуумирования и рафинирования стали ASEA-SKF и LF + VD/VOD. Участок разлива занимается производством слитков массой от 3,5 до 420,0 т. Разливка стали производится тремя способами: в вакууме, сифоном и сверху. Возможности ОМЗ-Спецсталь позволяют выплавлять слитки электрошлакового переплава массой до 62 т.

Ковка заготовок производится на гидравлических прессах (1250, 3200 и 6000 т), и в том числе на одном из крупнейших в Европе автоматизированном ковочном комплексе (12000 т). На этом оборудовании имеется возможность получать поковки методом свободной ковки массой от 250 кг до 260 т из специ-

альных марок стали с использованием слитков массой от 3,0 до 500 т.

Термическое оборудование позволяет получать структуру металла, обеспечивающую высокие эксплуатационные характеристики продукции. Термообработка заготовок производится в термических газопламенных камерных печах с выдвижным подом грузоподъемностью до 800 т. Закалка производится как в воду, так и в масло.

ОМЗ-Спецсталь является достаточно крупным потребителем огнеупорной продукции, что ведет к большому образованию отработанного сырья — отработанной огнеупорной продукции. Основными видами отработанных огнеупорных материалов являются переклазоуглеродистые изделия, образовавшиеся в сталеплавильном производстве, и шамотные изделия, образованные в кузнечном и термическом переделах соответствующих цехов. Существующие мощности по помолу, сушке, рассеву материалов позволяют организовать в условиях ОМЗ-Спецсталь участок по производству материалов, необходимых для нужд собственного производства. Имеется также возможность производства материалов для реализации другим предприятиям, в том числе внутри группы ОМЗ.

Основными материалами, производимыми на данном участке, являются флюс, мертель № 3 и 6, стопорная и прибыльная масса. Флюс используется для поддержания содержания MgO в электропечном шлаке на уровне 10–12 %. Основное назначение флюса — снижение износа огнеупорных материалов на 5–10 кг/т стали. Основные требования к флюсу: обеспечение заданных гранулометрического и химического составов, растворимость материала в шлаке. Мертель № 3 и 6 используется при разливке стали для кладки промежуточных ковшей с шамотной футеровкой и для ва-

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (14–15 марта 2013 г., Москва).

куумной разливки, промежуточных устройств, прибыльных надставок, наборки поддонов для сифонной разливки стали. Основные требования к мертелю — обеспечение заданных granulометрического и химического составов, однородная консистенция и соблюдение технологических параметров смеси.

Прибыльная и стопорная масса используются для наборки стопоров, горячего ремонта (подмазка) ковшей, промежуточных приспособлений, прибыльных надставок и горячего ремонта прибыльных надставок. Основные требования к прибыльной и стопорной массе такие же, как и к мертелю.

Основная схема технологического процесса состоит из следующих технологических операций:

— раздельное складирование отработанных ресурсов;

— сортировка и очистка материала от посторонних включений (металл, шлак);
— дробление на щековой дробилке;
— помол в бегунах сухого помола;
— смешение компонентов в смесительных бегунах;

— отгрузка потребителю.

Рециклинг огнеупорной продукции позволяет получить:

— снижение себестоимости производимой продукции за счет использования дешевого материала;

— оперативность производства материалов в количестве, необходимом производству;

— развитие и загрузку существующих мощностей участка ДПУ цеха № 36. ■

Получено 01.04.13

© С. Н. Кузнецов, 2013 г.

Представительство Promat GmbH

Департамент «Высокотемпературная изоляция»
Россия, 115477, Москва, ул. Кантемировская, 58
телефон: + 7 495 411 6007, факс: + 7 495 231 7977
Интернет: www.promat.ru, E-mail: hpi@promat.ru

Promat
High Performance Insulation

РЕКЛАМА

УНИКАЛЬНЫЕ МИКРОПОРИСТЫЕ ПЛИТЫ STEELFLEX ДЛЯ ИЗОЛЯЦИИ СТАЛРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ



Достоинства применения в сталковшах:

- Обладает теплопроводностью в 5 раз меньшей любых известных теплоизоляционных материалов;
- Не выгорает и не даёт усадку на всём интервале применения;
- Постоянство теплофизических свойств на всём интервале работы сталковша, т.е. температура на обечайке ковша 1-й и последней плавки будут одинаковые;
- Бережно сохраняет электроэнергию и минимизирует затраты;
- Увеличивает объём сталковша;
- Значительно снижает температуру оболочки сталковша;
- Снижает температуру поступающего расплава;
- Увеличивает стойкость рабочего и арматурного слоя;
- Снижает скорость остывания стали;
- Уменьшение времени на ремонты;
- Является защитным барьером в случае прохода металла.

Выпускаемая продукция:

- Микропористая теплоизоляция;
- Керамоволокнистые и поликристаллические плиты, картон, маты, модули и бумага;
- Плиты из силиката кальция;
- Огнеупорный легковесный кирпич;
- Огнеупорный клей для склеивания любых поверхностей;
- Высокотемпературные крепежные системы;
- Жаропрочные бетоны, ткани, ленты, шнуры;
- Фасонные изделия по чертежам заказчика;
- Отвердители и различного рода покрытия;
- Теплоизоляционные материалы для алюминиевой и стекольной промышленности;
- Подготовка проектов теплоизоляции агрегатов;
- Бесплатная доставка каталогов и образцов.

Приглашаем Вас оценить все достоинства эффективного применения продукции PROMAT:

Виртуальный калькулятор расчёта температуры на холодной стенке
<http://www.microthermgroup.com/high/EXEN/site/calculator.aspx>

Ищем партнеров для развития дистрибуторской сети в регионах.



Д. Т. Н. Ю. В. Красовицкий, к. т. н. Е. В. Архангельская

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
г. Воронеж, Россия

УДК 621.928.9:666.76.002

ПРИМЕНЕНИЕ КВАЗИВИРТУАЛЬНОГО ИМПАКТОРА ДЛЯ ДИСПЕРСИОННОГО АНАЛИЗА ПРОМЫШЛЕННОЙ ПЫЛИ

Для объективной оценки дисперсного состава пыли, образующейся при производстве огнеупоров, керамики, асфальто-бетонных покрытий, в черной и цветной металлургии, а также в химической промышленности, рекомендовано применение квазивируального импактора НИИОГАЗа, сочетающего в одном приборе достоинства обычных (компактность, простота эксплуатации) и виртуальных (отсутствие вторичного уноса осажженных в каскадах частиц) импакторов. Приведены расчетные формулы для оценки характеристик дисперсного состава пыли в логарифмически-нормальном распределении. Даны технические характеристики наиболее перспективного квазивируального импактора модели V, а также, в качестве примера, дисперсный состав углеродистого периклаза. Рекомендованы условия отбора проб пылегазового потока: изокритериальность отбираемых пылегазовых проб в устье заборной трубки и вокруг нее, поддержание температуры отбираемой пробы выше точки росы, достаточная навеска пыли на ячеистых подложках импактора, расположение импактора на прямолинейных участках газотока. Рекомендации подтверждены экспериментально.

Ключевые слова: дисперсный состав пыли, квазивируальный импактор НИИОГАЗа, дисперсионный анализ, микроскопический анализ.

Важное значение для объективной оценки и прогнозирования эффективности пылеуловителей имеет анализ дисперсного состава пыли. Наиболее представительным является проведение измерений непосредственно в пылегазовом потоке с использованием квазивируального импактора НИИОГАЗа [1 – 3]. Принцип действия квазивируального каскадного импактора НИИОГАЗа основан на избирательной инерционной сепарации частиц при пропускании пробы воздуха через ряд последовательно установленных сопел уменьшающегося диаметра, под которыми расположены осаждающие подложки с пористой структурой. Анализируемые частицы оказываются разделенными на фракции, число которых равно числу ступеней импактора. Анализ заключается в определении доли размеров частиц, осевших на каждой ступени, и основан на четкой зависимости между размером частиц и эффективностью их осаждения.

Квазивируальный каскадный импактор НИИОГАЗа позволяет проводить замеры при температуре газов до 300 °С и массовой концентрации частиц до 40 г/м³. По результатам дисперсионного анализа были получены интегральные функции распределения частиц по размерам в вероятностно-логарифмической системе координат. Эти данные авторы настоящей статьи использовали для расчетов фильтров, газотоков, бункеров, вспомогательных устройств пылегазового и пылевого трактов,

а также для оценки экономического эффекта утилизации уловленной пыли [2].

Анализ дисперсного состава пыли имеет важное значение для оценки и прогнозирования эффективности пылеуловителей в различных отраслях — в производстве огнеупоров и строительных материалов, в черной и цветной металлургии, электронике, в общем и специальном машиностроении и, в частности при проведении вагоноремонтных работ. Как показали исследования [4, 5], в качестве наиболее представительного способа можно рекомендовать одновременное использование квазивируального импактора НИИОГАЗа в различном сочетании с микроскопическим методом исследования, применяемым для качественной оценки дисперсного состава. На рис. 1 показан квазивируальный каскадный импактор НИИОГАЗа (модель V) [2]. Использование подложек с ячеистой структурой поверхности позволило объединить в одном приборе достоинства обычных (компактность, простота эксплуатации) и виртуальных (отсутствие вторичного уноса осажженных в каскадах частиц) импакторов.

Дисперсионный анализ заключается в определении доли и размеров частиц, осевших в каждой ступени, и основан на четкой зависимости между размером частиц и эффективностью их осаждения. Это позволяет принимать за границу разделения на фракции значения d_{50} , под которыми понимают размеры частиц,

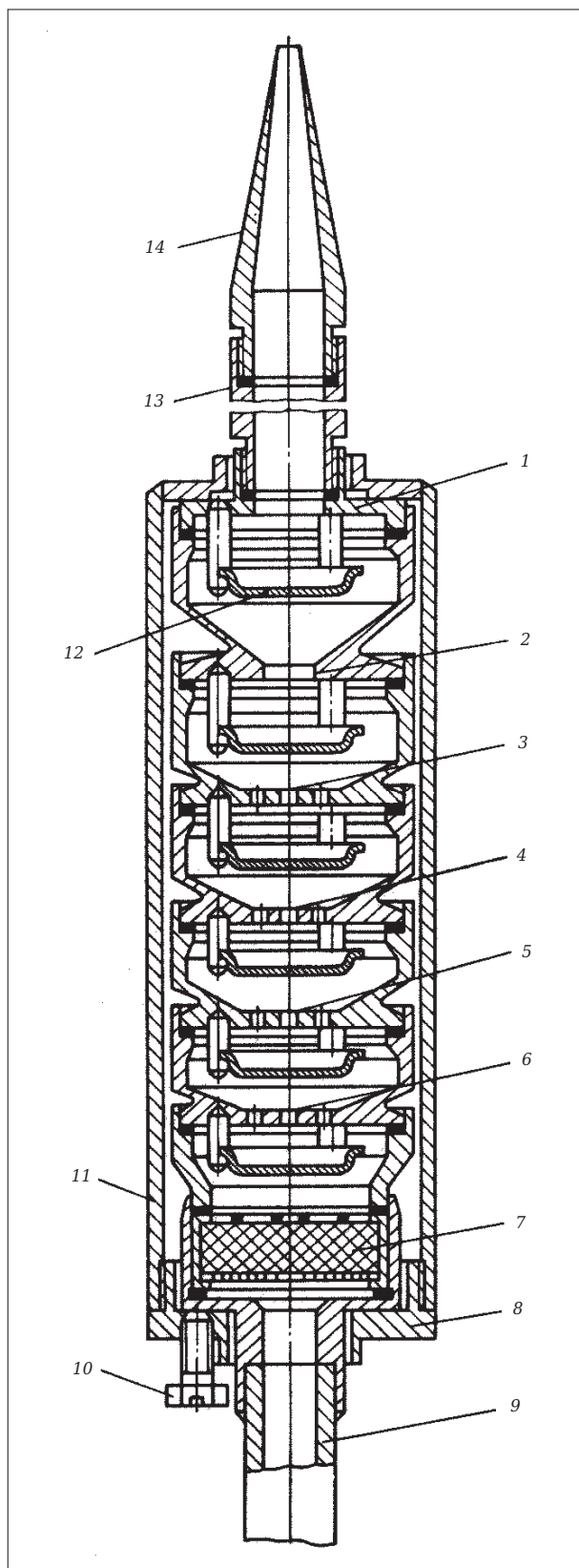


Рис. 1. Квазивиртуальный каскадный импактор НИИ-ОГАЗа (модель V): 1 и 2 — одиночные сопла; 3–6 — сопловые решетки; 7 — фильтр; 8 — крышка; 9 — отсосная труба; 10 — поджимной болт; 11 — корпус; 12 — сменная тарельчатая подложка; 13 — пробоотборный носик со сменным наконечником; 14 — сменный наконечник

осаждающихся в соответствующих каскадах с эффективностью 50 %. При этом

$$d_{50} = A(\mu/Q\rho_p)^{0.5} c' - 0,5, \quad (1)$$

где $A = \text{const}$ для каждого из каскадов прибора; μ — динамическая вязкость газа; Q — расход газа через прибор; ρ_p — плотность частиц; c' — поправка Кенингема – Милликена.

Значения d_{50} , вычисленные по уравнению (1) или найденные по номограмме, наносят в вероятностно-логарифмической системе координат как абсциссы точек, координаты которых соответствуют доле частиц R_n , осажденных в данном и во всех последующих каскадах.

Техническая характеристика квазивиртуального импактора (модель V) приведена ниже:

Рекомендуемый расход газов при отборе	
пробы, л/мин	2,5 – 10
Диаметр, мм	50
Длина (без пылезаборного наконечника	
и отсосной трубки), мм	155
Масса прибора (из стали 12X18H10T), кг	1,150

Функции распределения размеров частиц пыли, представленные в логарифмически-нормальном распределении, имеют вид

$$D(d) = F(t) = E[(\lg d - \lg d_{50})/\lg \sigma] = \\ = 100\sqrt{2\pi} \int_{-\infty}^t e^{-t^2/2} dt, \quad (2)$$

где $\lg d$ — стандартное отклонение логарифмов от среднего значения; t — аргумент (нормированная нормально-распределенная величина), $t = (\lg d - \lg d_{50})/\lg \sigma$. Значения нормальной функции распределения приведены в публикации [2].

Геометрической интерпретацией зависимости (2) в логарифмически-нормальном распределении, которое характеризуется всего двумя величинами (медианным диаметром d_{50} и среднеквадратичным отклонением логарифмов диаметров $\lg \sigma$), является прямая.

Импакторы НИИОГАЗа модели V_m отличаются простотой конструкции. Они позволяют проводить экспресс-анализ и определять не только дисперсный состав, но и массовую концентрацию пыли. При использовании каскадных импакторов для оценки общей и фракционной эффективности пылеуловителей необходимо соблюдать следующие условия: количество отобранной пыли должно быть не меньше навески, требуемой для анализа ее дисперсного состава; импактор должен обеспечивать не только определение массы отобранной пробы, но и полное извлечение уловленной пыли из пылегазового потока. Выбор места отбора пробы в газопроводе также весьма ва-

Таблица 1. Физико-механические свойства некоторых видов пыли, образующейся при производстве огнеупоров

Пыль	Содержание фракции, %, при размере частиц пыли $1 \cdot 10^{-6}$ м					Аутогезионная прочность слоя пыли, мг/см ² (группа слипаемости)
	< 4	4 – 8	8 – 16	16 – 32	> 32	
Магнезитовая	28	13	16	10	33	3400 – 4960 (III)
Доломитовая	6	7	13	15	59	207 (II)
Известняковая	20	15	10	15	40	408 (II)
Шамотная	20	10	10	15	45	266 – 320 (II)

Таблица 2. Дисперсный состав пыли производства Воронежского керамического завода

Материал пыли	Медианный размер частиц d_m , 10^{-6} м	Среднеквадратичное отклонение логарифма диаметров частиц $\lg \sigma_{\chi}$	Вид технологической операции
Доломит	28	0,506	Загрузка в бункер (производство фритт)
Гипс	56	0,970	Пересыпание в шаровые мельницы (производство майоликовых изделий)
Каолин	17	0,302	Пересыпание в стругач (производство плиток для облицовки стен)
Мел кусковой	20	0,652	Пересыпание из стругача на конвейер (производство плиток для пола)
Пресс-порошок	32	0,816	Пересыпание в бункера над прессами (производство керамических подставок для обжига плиток)
Нефелин	19	0,620	Пересыпание в бункер (производство плиток для пола)

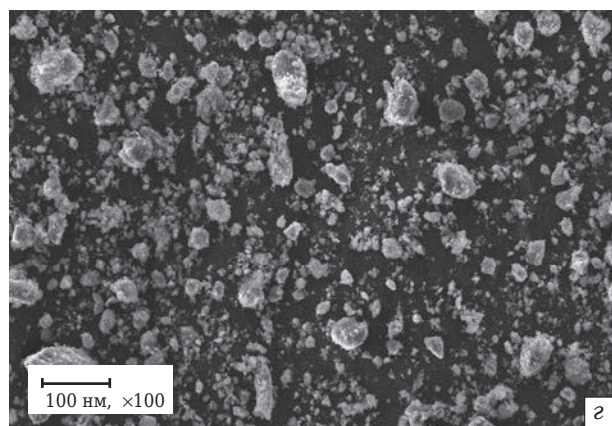
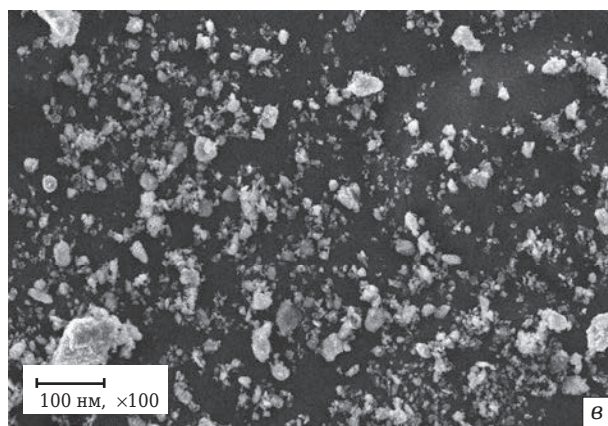
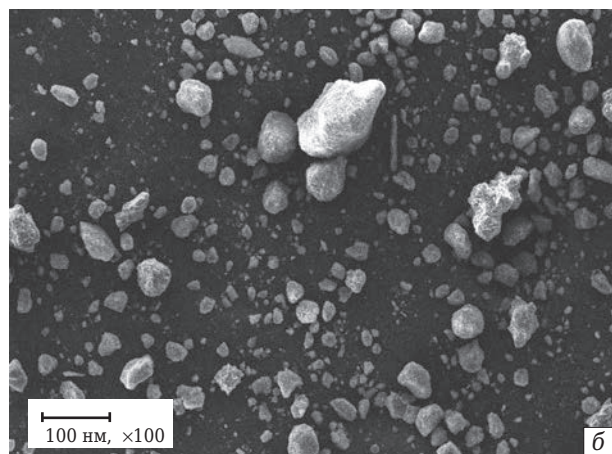
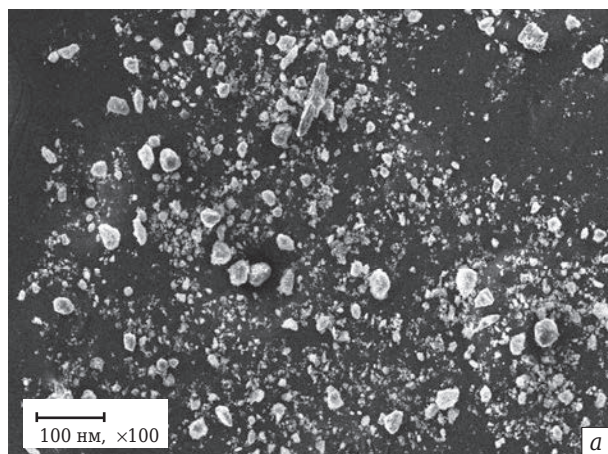


Рис. 2. Микрофотографии частиц пыли огнеупорного производства: а — магнезитовая; б — доломитовая; в — известняковая; г — шамотная

жен для получения представительной навески пыли. Импактор необходимо устанавливать на прямом участке канала. Не следует отбирать пробы непосредственно после поворота газотока или резкого изменения его сечения. Соблюдение требований изокритериальности и ориентации отверстий пылезаборных трубок навстречу основному потоку в канале обеспечивает правильный отбор пылевых проб.

Для качественной характеристики дисперсности пыли и определения формы частиц используют микроскопический метод исследования, позволяющий анализировать пробы без нарушения степени агрегирования частиц. Фрагментарные, но достаточно представительные сведения, характеризующие пылегазовые потоки и существующие условия на ряде предприятий строительных материалов, приведены в табл. 1, 2. Проведение микроскопического анализа пыли огнеупорного производства с помощью растрового электронного микроскопа позволило не только оценить дисперсность пыли, но и определить ее качественные характеристики (форму частиц, степень диспергации). На рис. 2 показаны микрофотографии частиц пыли огнеупорного производства. Частицы пыли по форме аналогичны осколкам с острыми гранями; при большом увеличении на их поверхности видны слоистые сколы. Такая структура частиц характерна для продуктов измельчения механическими методами. Частицы немоналитны, наблюдаются агрегаты.

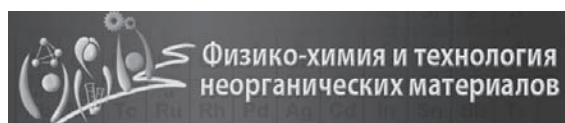
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Маньков, А. А.** Экспериментальная оценка общей и фракционной эффективности зернистых фильтров-пылеуловителей при производстве огнеупоров / А. А. Маньков, Ю. В. Красовицкий, Е. В. Архангельская [и др.] // Новые огнеупоры. — 2008. — № 4. — С. 64 – 67.
2. **Горемыкин, В. А.** Энергосберегающее пылеулавливание при производстве керамических пигментов / В. А. Горемыкин, Ю. В. Красовицкий, С. Ю. Панов, А. В. Логин. — Воронеж : Воронежский государственный университет. — 296 с.
3. **Энтин, С. В.** Особенности процесса фильтрации промышленных пылегазовых потоков при производстве строительных материалов / С. В. Энтин, Н. М. Анжеуров, Ю. В. Красовицкий, С. Ю. Панов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2002. — № 5. — С. 35, 36.
4. **Горемыкин, В. А.** Комплексный метод определения дисперсности пыли в пылегазовом потоке / В. А. Горемыкин, Ю. В. Красовицкий, С. Ю. Панов [и др.] // Инженерная защита окружающей среды : сб. науч. тр. междунар. конф. — М. : МГУИЭ, 1999. — С. 97, 98.
5. **Горемыкин, В. А.** Определение дисперсности пыли керамических пигментов в пылегазовом потоке / В. А. Горемыкин, С. Ю. Панов, Ю. В. Красовицкий [и др.] // Химическое и нефтегазовое машиностроение. — 1999. — № 5. — С. 28 – 30. ■

Получено 11.06.13

© Ю. В. Красовицкий, Е. В. Архангельская,
2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов

приглашает принять участие в конференции молодых научных сотрудников и аспирантов академических институтов, государственных научных центров, предприятий, занимающихся проблемами металлургии и материаловедения, а также студентов старших курсов и молодых научных сотрудников высших учебных заведений.

Дата проведения — 22–25 октября 2013 г.

Место проведения — Москва, ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН»

Сайт конференции: <http://www.m.imetran.ru>

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 49, комната № 306 основного корпуса ИМЕТ РАН

Тел.: (499) 135-94-84

E-mail: info@imetran.ru

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

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

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

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

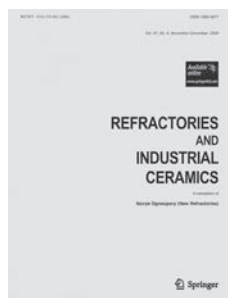
Технические требования к рекламе внутри журнала «Новые огнеупоры» (для каждой страницы)

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

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

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

ВНИМАНИЕ!



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

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

www.springerlink.com/content/1083-4877.

Редакция

К. Т. Н. О. А. Белогурова, М. А. Саварина, Т. В. Шарай

ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук», г. Апатиты Мурманской обл., Россия

УДК 666.762.14.017:536.496

ТЕРМОСТОЙКИЕ ОГНЕУПОРЫ ИЗ КИАНИТОВОЙ РУДЫ КЕЙВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Получены муллитографитовые, муллитокарбидкремниевые, муллитокордиеритовые огнеупоры из кианитовой руды Кейвского месторождения. Приведены результаты исследования влияния структурирующих добавок на термостойкость этих огнеупоров.

Ключевые слова: кианитовые сланцы, карбидизация алюмосиликатной матрицы, псевдозакрывающая система, структурирующие добавки, отход производства ферросилиция (ОПФ).

Особенность современной отечественной сырьевой базы огнеупорной промышленности — истощение общих запасов высококачественных глин и каолинов, что обуславливает вовлечение в производство силлиманитовых минералов.

Ранее было показано, что повышения термостойкости муллитосодержащих огнеупоров из кианитового концентрата можно добиться различными методами:

- введением в шихту углерода, который увеличивает теплопроводность и создает пластичную матрицу вокруг зерен муллита, позволяя ему деформироваться под воздействием меняющихся температур, не разрушая окружающий материал. На термостойкость влияют соотношение антиоксидант : графит и активность исходных порошков;

- использованием карбида кремния с более высокой теплопроводностью, низким ТКЛР и отсутствием анизотропии по сравнению с муллитом;

- применением специальных добавок. Например, в процессе формирования структуры огнеупорного материала воздействие карбида кремния усиливается при его совместном введении с отходом производства ферросилиция (ОПФ), основной составляющей которого является кремний. Последний при обжиге взаимодействует с СО восстановительной среды, и в качестве продукта реакции получается карбид кремния, упрочняющий матрицу [1 – 3].

Любые воздействия на составляющую сырьевых материалов предполагают, с одной стороны, перевод химических элементов, отдельных фаз в то состояние, при котором реализуются и доминируют их полезные свойства, с другой — максимальное уменьшение вредного влияния отдельных фаз на макроха-

рактеристики продукта. Большое значение приобретает изучение химических превращений веществ в системе компонентов, физико-химических закономерностей процессов фазообразования, происходящих в рамках традиционных или новых способов переработки сырья.

Природное сырье — гетерофазная система, часто требующая изучения не только взаимодействия основных компонентов, но и влияния на нее структурирующих добавок. Их использование обеспечивает не только формирование микроструктуры, которое позволяет добиться требуемых технических характеристик, но и процесс распределения примесей по структурообразующим фазам огнеупора, в результате чего достигается задаваемый уровень стабильности получаемых параметров.

В настоящей работе исследованы влияние неравновесных процессов на формирование структуры муллитосодержащих огнеупоров на основе кейвской кианитовой руды, роль структурирующих добавок и состава шихты на термостойкость огнеупоров. Были опробованы составы для получения муллитографитовых, муллитокарбидкремниевых и модифицированных муллитокордиеритовых материалов. Физико-технические свойства некоторых составов шихты приведены в таблице.

Кейвские сланцы — крупнейшие в мире области концентрации кианита. Они представлены несколькими разновидностями. Продуктивными являются кианитовые, кварц-кианитовые и ставролит-кианитовые сланцы, образующие горизонт мощностью от 80 до 150 м, прослеженный на протяжении 140 км. В районе Кейв оценены 28 месторождений кианита, из числа которых более детально изучены Новая Шуурурта, Тяпш-Манюк, Червурта. Балансовые

Свойства составов шихты на основе кейвской кианитовой руды для получения огнеупоров

Состав	Состав шихты, мас. %	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, кг/м ³	Пористость, %	Термостойкость (1300 °С — вода), теплосмены
<i>Брикет из кианитовой руды и углерода</i>					
1	85 брикет (3 – 1 и < 0,063 мм) + 15 алюминиевая пудра	12	2020	24	54
<i>Брикет из кианитовой руды, Al₂O₃ (из гидроксида, прокаленного при 800 °С) и углерода</i>					
2	90 брикет (3 – 1 и < 0,063 мм) + 10 ОПФ	13	1980	26	47
<i>Брикет из кианитовой руды и алюминиевой пудры</i>					
3	55 брикет (3 – 1 и < 0,063 мм) + 20 SiC (3 – 1 мм) + 10 ОПФ + 15 MgO (из гидроксида, прокаленного при 800 °С)	12	2150	26	50
<i>Брикет из кианитовой руды и Al₂O₃ (из гидроксида, прокаленного при 800 °С)</i>					
4	70 брикет (3 – 1 и < 0,063 мм) + 20 SiC (3 – 1 мм) + 10 ОПФ	10	2160	22	29
5	55 брикет (3 – 1 и < 0,063 мм) + 20 SiC (3 – 1 мм) + 10 ОПФ + 15 MgO (из гидроксида, прокаленного при 800 °С)	12	2040	24	51

запасы кианитовых руд составляют 2,4 млрд т, прогнозные до глубины 200 м определены 10 млрд т [4]. Наиболее крупным является месторождение Новая Шуурурта, запасы руды в котором составляют около 1 млрд т (при глубине подсчета запасов до 300 м). Среднее содержание кианита в руде 41,5 %. Минеральный состав сланцев: кианит 30 – 40 % (колебания от 10 – 15 до 75 – 80 %), мусковит, кварц, ставролит. Во вмещающих комплексах в больших скоплениях находятся гранат, жильный кварц, амазонит, циркон. Это алюмосиликатное сырье отличается от аналогов из других регионов мира по химическому и фазовому составам. Следовательно, его освоение требует рассмотрения особенностей физико-химических процессов при получении как известных продуктов со стандартными параметрами, так и новых материалов с превосходящими характеристиками, а также научных подходов, которые позволяют оптимизировать существующие технологии. Химический состав руды, мас. %: Al₂O₃ 40,58, SiO₂ 52,53, K₂O 1,30, CaO 1,54, TiO₂ 1,15, Fe₂O₃ 0,57, C 2,33. Руду подвергали предварительному обжигу на брикет с добавками углерода и/или активного оксида алюминия, связка — лигносульфонат.

В предыдущих исследованиях нами рассмотрена термодинамика процессов, протекающих в системе Al₂O₃ – SiO₂ – C, для продуктов муллитизации кианита: 3(Al₂O₃·SiO₂) → 3Al₂O₃·2SiO₂ + SiO₂. Экспериментально показано, что изучаемая система ведет себя, как две формально независимые подсистемы SiO₂ – C и Al₂O₃ – C [5 – 7]. Для углерода в составе шихты наиболее вероятны реакции C + CO₂ → 2CO,

CO + 0,5O₂ → CO₂, C + 0,5O₂ → CO. Карботермическое восстановление кианитовой руды предусматривает в качестве источника SiO₂ как кварц, присутствующий в руде в качестве примеси, так и кристобалит, получающийся в процессе муллитизации. Сложный комплекс реакций протекает как в конденсированных, так и в газовых фазах. В псевдозакрытой системе Al₂O₃ – SiO₂ – C термодинамически наиболее вероятными являются реакции, приводящие к образованию карбида кремния [6].

Образование карбида кремния в восстановительных условиях обжига происходит в результате как прямого контакта SiO₂ с углеродом (SiO₂ + 3C → SiC + 2CO), так и в результате взаимодействия паров SiO с углеродом (SiO₂ + CO → SiO + CO₂, SiO + 2C = SiC + CO, C + CO₂ → 2CO). Первоначально скрытокристаллический карбид кремния образуется вокруг углеродистых зерен и по трещинам в них. Затем в результате диффузии силицирующего агента процесс перерождения углеродистого материала идет дальше [8 – 13]. На этот процесс влияют размер частиц, наличие тесного контакта и тип углеродного восстановителя. Так как улавливание SiO и связывание его в карбид происходит на поверхности углеродных частиц, при высоком содержании последних общая площадь поверхности становится больше и доля кремния, задерживаемого в системе, возрастает.

Углерод в составы шихты для получения брикета был введен в виде вибромолотого боя электродов и жидкого лигносульфоната, обжиг осуществляли при 1350 – 1450 °С в засыпке из коксика. Далее в измельченный брикет из кар-

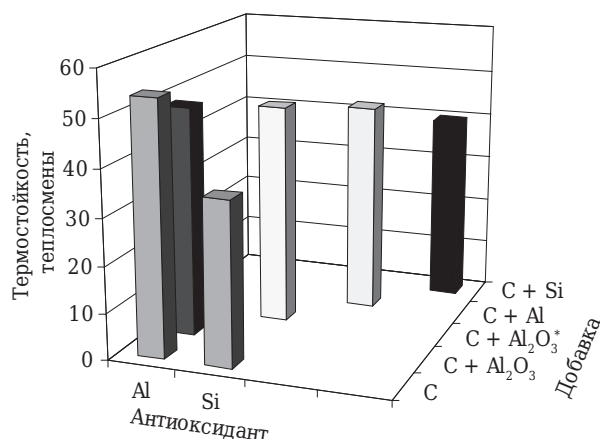


Рис. 1. Зависимость термостойкости муллитографитовых материалов от вида и количества структурирующих добавок и антиоксиданта: С — графит; Al₂O₃ и Al₂O₃* — сульфат и гидроксид алюминия, прокаленные при 800 °С; Al — алюминиевая пудра; Si — ОПФ

бидизированного муллита и углерода в качестве антиоксидантов вводили добавки алюминиевой пудры и ОПФ, основной составляющей которого является кремний. На рис. 1 показана зависимость термостойкости муллитографитовых материалов от состава брикета и вида антиоксиданта. Получены карбидизированные муллитографитовые огнеупоры (составы 1 и 2, см. таблицу) с термостойкостью до 50 теплосмен (1300 °С — вода).

Исследованы муллитокарбидкремниевые материалы на основе руды с добавками алюминиевой пудры и оксида алюминия. Важное место в процессах формирования структуры принадлежит структурирующим добавкам, например SiC. Эффект обусловлен более высоким значением теплопроводности, а также более низким ТКЛР и отсутствием анизотропии ($\lambda = 30$ Вт/(м·К), $\alpha = 3,6 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹) по сравнению с муллитом ($\lambda = 3,0 \div 3,5$ Вт/(м·К), $\alpha_a = 5,2 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, $\alpha_b = 7,1 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, $\alpha_c = 2,4 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ при 298 – 1098 К), что создает предпосылки к уменьшению температурного градиента и напряжений внутри изделия при нагреве и охлаждении.

Эффективность структурирующего воздействия карбида кремния увеличивается при его совместном введении с ОПФ. Введение ОПФ в шихту на основе брикета из руды способствует образованию в поровом пространстве SiC в результате реакционного спекания ($2\text{Si} + \text{CO} \rightarrow \text{SiC} + \text{SiO}$); экзотермический эффект реакции способствует дополнительной активации процесса (рис. 2). В реакции одна молекула SiC образуется вместо двух атомов Si, так как другой атом кремния удаляется из системы вместе с газом SiO. Это должно приводить к появле-

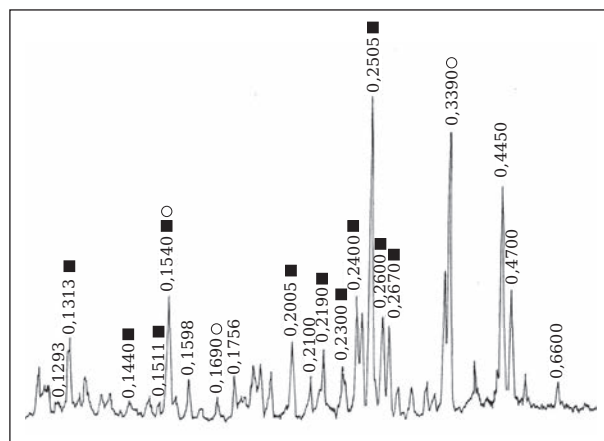


Рис. 2. Рентгенограмма ОПФ после восстановительного обжига: ■ — карбид кремния; ○ — углерод

нию большого числа вакансий и пор в кремнии рядом с границей раздела кремний – карбид кремния. Общий объем пустот должен быть примерно равен объему выросшей пленки. Таким образом, приповерхностный слой кремния будет пористым за счет того, что газообразный SiO покидает систему. Реакция отличается тем, что молекулы CO и SiO исключительно хорошо диффундируют через кристаллический SiC, что позволяет вести реакцию в твердой фазе. В результате реакционного спекания кремний, как основной компонент ОПФ, образует с монооксидом углерода в замкнутом объеме насыщающей среды карбид кремния в виде мелких частиц, которые армируют структуру муллитокарбидкремниевых огнеупоров, являясь более активным компонентом, чем вибромолотый SiC. В поровом пространстве и на контактах зернистого заполнителя с матричной составляющей образование сверхтонких частиц SiC обеспечивает дополнительные прямые связи в огнеупоре и способствует увеличению его термостойкости.

Муллитокарбидкремниевый материал (состав 4, см. таблицу) имеет термостойкость до 30 теплосмен (1300 °С — вода). Зависимость термостойкости огнеупорных материалов на основе брикета из кианитовой руды и активного оксида алюминия от вида, количества и гранулометрии добавок SiC и ОПФ показана на рис. 3.

Исследованы составы с добавкой активного оксида магния (каустического магнезита или прокаленного Mg(OH)₂). В структуре огнеупора синтезируется кордиерит. Его присутствие в микроструктуре огнеупора с низким значением ТКЛР ($\alpha = 0,5 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹) и отсутствием анизотропии по сравнению с муллитом ($\alpha_a = 5,2 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, $\alpha_b = 7,1 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, $\alpha_c = 2,4 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹) создает предпосылки к умень-

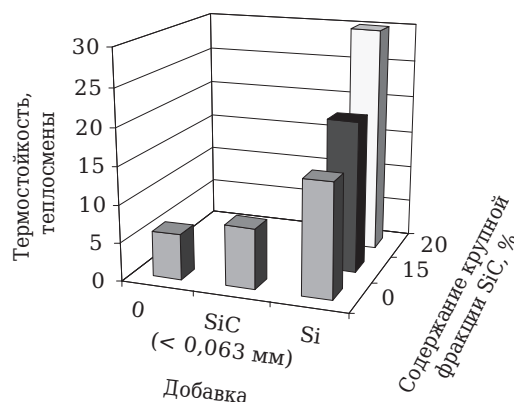


Рис. 3. Зависимость термостойкости муллитокарбидкремниевых материалов на основе брикета из кианитовой руды и алюминиевой пудры от вида и количества структурирующих добавок

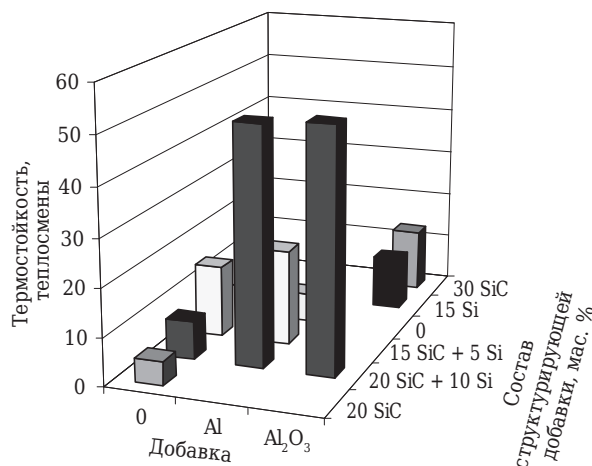


Рис. 4. Зависимость термостойкости муллитокордиеритовых материалов на основе брикета из кианитовой руды, оксида алюминия и алюминиевой пудры от вида и количества структурирующих добавок

шению температурного градиента и напряжений внутри изделия при нагреве и охлаждении. Муллит с высокими механическими характеристиками обеспечивает прочность изделий (предел прочности при сжатии 400–500 МПа, при изгибе 60–80 МПа, модуль упругости 1,0–1,1 ГПа). На рис. 4 показана зависимость термостойкости муллитокордиеритовых материалов от состава структурирующей добавки на основе крупной фракции карбида кремния и ОПФ.

Использование MgO, полученного из $Mg(OH)_2$ при 800 °С, в брикете из кианитовой руды и алюминиевой пудры увеличивает термостойкость образцов, содержащих крупную фракцию карбида кремния и ОПФ. Возможно, это связано с тем, что кордиерит реагирует с продуктами окисления SiC и повышает объемную стабильность материала в целом. Термостойкость муллитокордиеритовых огнеупоров

(составы 3 и 5, см. таблицу) до 50 теплосмен (1300 °С — вода).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В качестве сырья для разработанных технологий муллитографитовых, муллитокордиеритовых огнеупоров можно использовать кианитовую руду или полупродукты, которые образуются при обогащении.

Термостойкость огнеупоров с добавками углерода, карбида кремния различных фракций, ОПФ, химически активных оксидов алюминия и/или магния: муллитографитовых до 55, муллитокордиеритовых до 30, модифицированных муллитокордиеритовых до 50 теплосмен (1300 °С — вода).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Белогурова, О. А. Высокотермостойкие муллитографитовые материалы / О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2008. — № 9. — С. 35–39.
2. Белогурова, О. А. Высокотермостойкие муллитокордиеритовые материалы / О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин // Новые огнеупоры. — 2008. — № 11. — С. 44–46.
3. Belogurova, O. A. Highly heat-resistant mullite-silicon carbide materials / O. A. Belogurova, N. N. Grishin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2008. — Vol. 49, № 6. — P. 466–468.
4. Белогурова, О. А. Модифицированные муллитокордиеритовые материалы / О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин // Новые огнеупоры. — 2009. — № 10. — С. 29–32.
5. Belogurova, O. A. Modified mullite-cordierite materials / O. A. Belogurova, N. N. Grishin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 5. — P. 368–371.
6. Коровкин, В. А. Недр Севера-Запада Российской Федерации / В. А. Коровкин, Л. В. Турылева, Д. Г. Руденко. — Санкт-Петербург : Изд. Санкт-Петербургской картографической фабрики ВСЕГЕИ, 2003. — 500 с.
7. Белогурова, О. А. Фазообразование в муллитографитовых огнеупорах / О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 7/8. — С. 48–55.
8. Гришин, Н. Н. Особенности поведения кианита в псевдозакрывной и псевдооткрытой системе $Al_2O_3 - SiO_2 - C$ / О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин, А. Г. Иванова [и др.] // Цветные металлы. — 2011. — № 11. — С. 9–13.
9. Белогурова, О. А. Карбидизированные теплоизоляционные материалы из кианитовой руды / О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин // Новые огнеупоры. — 2012. — № 1. — С. 31–36.

Belogurova, O. A. Carbidized heat insulation materials from kyanite ore / O. A. Belogurova, N. N. Grishin // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2012. — Vol. 53, № 1. — P. 26 – 30.

8. **Lee, J. G.** Formation of silicon carbide from rice hulls / J. G. Lee, I. B. Cutler // *Amer. Ceram. Soc. Bull.* — 1975. — Vol. 54, № 2. — P. 195 – 198.

9. **Biernacki, J. J.** Stoichiometry of the C + SiO₂ reaction / J. J. Biernacki, G. P. Wotzak // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1989. — Vol. 72, № 1. — P. 122 – 129.

10. **Shimoo, T.** Mechanism of formation of SiC by reaction of SiO with graphite and CO / T. Shimoo, F. Mizutaki, S. Ando, H. Kimura // *J. Japan Inst. Metals*. — 1988. — Vol. 52, № 10. — P. 945 – 953.

11. **Krstic, V. D.** Production of fine, high purity beta silicon carbide powders / V. D. Krstic // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1992. — Vol. 75, № 1. — P. 170 – 174.

12. **Jun-Min, Qian.** Preparation of porous SiC ceramic with a woodlike microstructure by sol-gel and carbothermal reduction processing / Qian Jun-Min, Wang Ji-Ping, Qiao Guan-Jun, Jin Zhi-Hao // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2004. — Vol. 24. — P. 3251 – 3259.

13. **Weimer, A. W.** Kinetics of carbothermal reduction synthesis of beta silicon carbide / A. W. Weimer, K. J. Nilsen, G. A. Cohran, R. P. Roach // *AIChE Journal*. — 1993. — Vol. 39, № 3. — P. 493 – 503.

14. **Ono, K.** Kinetics studies of β -SiC formation from homogeneous precursors / K. Ono, Y. Kurachi // *J. Mater. Sci.* — 1991. — Vol. 26, № 2. — P. 388 – 392. ■

Получено 18.06.13

© О. А. Белогурова, М. А. Саварина,
Т. В. Шарай, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Ассоциация производителей и потребителей огнеупоров
«Санкт-Петербургский научно-технический центр»
Ассоциация «СПб НТЦ»

IV Научно-практическая конференция Актуальные проблемы огнеупорного производства

7 – 8 ноября 2013 г., Санкт-Петербург

Тематика конференции: сырьевая база огнеупоров, современные технологические процессы, технологическое и лабораторное оборудование, обеспечение качества огнеупоров в современных условиях

190013, г. Санкт-Петербург, Загородный пр., д. 66, а/я 44
Т/ф: (812) 315-14-32. E-mail: Aasspbntc@nm.ru, refinco@mail.ru, www.ogneupor-spb.ru

ISIEM2013 — 2-й Международный симпозиум по неорганическим материалам



27—31 октября 2013 г.

Университет Ренна, Франция



В. Рунгос¹, С. Г. Анезерис¹, Х. Берек², Э. Скиера², С. Томсер²

¹ Технический университет Горной академии Фрайберга, г. Фрайберг, Германия

² Исследовательский центр Юлиха, г. Юлих, Германия

УДК 666.762.32:666.368(430)

ПОЛОЖИТЕЛЬНОЕ ВЛИЯНИЕ НАНОДОБАВОК НА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОГНЕУПОРОВ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ И $\text{MgO} - \text{C}^*$

Глиноземистые и магнезиальные огнеупоры на углеродной связке, содержащие после обжига примерно 30 и 10 мас. % остаточного углерода, широко применяются в металлургии. В составы, содержащие меньшее количество остаточного углерода после обжига, вводятся добавки наномagneзиальноглиноземистой шпинели (MgAl_2O_4), пластинки оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), углеродные нанотрубки (CNTs); эти добавки могут вводиться отдельно или в сочетании с другими добавками. Авторы настоящей статьи исследовали эти составы с точки зрения их физических, механических и термомеханических свойств. Что касается состава системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$, то сочетание нанопорошков углеродных нанотрубок и нанопластинок оксида алюминия ведет к улучшению термостойкости материала и уменьшению в нем примерно на 30 % количества остаточного углерода по сравнению с этими показателями материала с обычными добавками после спекания при низкой температуре (1000 °C). Кроме того, исследуемый состав был доведен до функционального состояния благодаря реакции между нанопластинками Al_2O_3 и углеродными трубками CNTs, в результате чего образовалась новая фаза Al_3CON , которая является химически взаимосвязывающей и для углеродного, и для глиноземистого заполнителя. Новая композитная структура продемонстрировала отличные термомеханические свойства несмотря на более низкое содержание углерода, в то время как фаза Al_3CON была обнаружена на поверхности излома обожженных образцов под электронным микроскопом с обратным рассеиванием (EBSD). Что касается системы $\text{MgO} - \text{C}$, то в ней наилучшие термомеханические показатели могут быть достигнуты при введении наномagneзиальноглиноземистой шпинели или нанопластинок Al_2O_3 , т. е. шпинельсодержащих или шпинельобразующих нанодобавок. Оба состава $\text{MgO} - \text{C}$, спеченные при 1000 °C, достигли термомеханического уровня контрольного состава с двойным количеством графита.

Ключевые слова: глиноземистые (магнезиальные) огнеупоры на углеродной связке, нанодобавки, магнезиальноглиноземистая шпинель, углеродные нанотрубки, термомеханические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Углеродсодержащие огнеупоры и огнеупоры на углеродной связке стали играть большую роль в последние 30 лет ввиду возросших требований к их термостойкости в металлургическом производстве (непрерывная разливка стали, комбинированная вторичная металлургия и т. д.). Более 40 % всех выпускаемых огнеупоров содержат углерод, так как это необходимо для того, чтобы соответствовать требованиям по термомеханике и химии. Кроме хорошей термостойкости низкая смачиваемость углеродистых огнеупоров расплавом стали — тоже их большое преимущество, однако низкая стойкость к окислению является значительным недостатком этих огнеупоров.

Огнеупоры систем $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ и $\text{MgO} - \text{C}$ являются двумя основными группами огнеупоров на углеродной связке. Они широко используются при разливке стали (погружаемые стаканы, стопоры-моноблоки, трубы для защиты струи металла) или в качестве изделий для футеровки конвертеров, электродуговых печей или сталеразливочных ковшей. Эти огнеупоры во время службы должны показывать хорошую стойкость к термоудару, обладать низкой смачиваемостью расплавами металла и шлака, высокими стойкостью к коррозии и эрозии, механической прочностью и стойкостью к окислению. Наилучших показателей можно достичь при правильном подборе фазового состава огнеупоров и их микроструктуры.

Применение антиоксидантов в огнеупорных системах на углеродной связке является широко распространенной практикой. Типичными антиоксидантами являются порошки металлов (Si, Al, Mg) и их сплавы, карбиды (SiC , B_4C , Al_4SiC_4 , $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$), а также борсодержащие

* Roungos, V. Advances of Nanoscaled Additives on the Thermo-mechanical Performance of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ and $\text{MgO} - \text{C}$ Refractories / V. Roungos, C. G. Aneziris, H. Berek, E. Skiera, C. Thomser // Refractories WorldForum. — 2012. — Vol. 4, № 1. — P. 91 – 104.

соединения [1 – 8]. Применение антиоксидантов в огнеупорах на углеродной связке улучшает их стойкость к окислению благодаря снижению содержания СО(газ) в окружающей среде и образованию тонкого защитного слоя металла, подавляющего окисление углерода [2, 6]. Более того, расширение объема, которым сопровождаются эти реакции, обеспечивает «запечатывание» пор огнеупора, благодаря чему активные участки еще больше уменьшаются [1, 2, 6]. Такой же результат, базирующийся на том же принципе, применяется при использовании в качестве антиоксидантов борсодержащих соединений: стекловидная фаза «запечатывает» поры огнеупора [2, 3, 8]. Кроме того, использование антиоксиданта (особенно очень тонкомолотых металлических порошков со вторичным углеродом из восстановленного СО(газ) или даже с первичным источником углерода в составе огнеупора) ведет к образованию карбидов (таких, как SiC и Al_4C_3), способствующих механическому и термомеханическому укреплению матрицы огнеупора. Этот процесс зависит от механизма реакций пар – твердое вещество (VS), пар – жидкость (VL) или пар – жидкость – твердое вещество (VLS), причем фазы обычно имеют форму волокон/нитевидных кристаллов. Во многих случаях различные антиоксиданты используют совместно для максимального улучшения свойств огнеупора на углеродной связке, например стойкости к коррозии [4, 8].

Наноматериалы используются во многих областях уже в течение многих лет [9]. Однако их использование в огнеупорах на углеродной связке началось только в 2003 г. *Tamura et al.* [10] и *Aneziris et al.* [11]. Из-за относительно высокой себестоимости использование наноматериалов в огнеупорах на углеродной связке неэкономично. Известно [12 – 19], что небольшие количества нанодобавок могут значительно улучшить качество огнеупоров, но трудности, связанные с достижением равномерного распределения нанопорошка в огнеупорной матрице, не позволяют широко применять их в промышленности. Развитие технологий дает возможность производить наноматериалы по сниженной себестоимости, благодаря чему они стали более широко применяться [18]. Вопрос применения различных наноматериалов в огнеупорах получил большое внимание в последние несколько лет [20 – 23].

Авторы настоящей статьи изменили обычные составы огнеупорных систем на углеродной связке (Al_2O_3 – С и MgO – С), значительно снизив содержание углерода (графита) и применив в качестве добавок наноматериалы. Ре-

зультаты показали, что добавка очень небольшого количества нанопластинок глинозема и нанотрубок углерода обеспечивает улучшение термостойкости Al_2O_3 – С-огнеупора после спекания при низкой температуре (1000 °С), несмотря на значительное снижение содержания в нем углерода. Уменьшение содержания углерода в составе Al_2O_3 – С-огнеупора может привести к появлению нового поколения этих огнеупоров с очень низким захватом углерода из окружающей среды при контакте с расплавом стали, к снижению риска обезуглероживания при службе в диапазоне от 1500 до 1600 °С, а также к уменьшению потерь тепла, улучшению процесса подогрева функциональных компонентов при 800 – 1200 °С. Что касается огнеупора системы MgO – С, то наилучших термомеханических показателей можно достичь при использовании шпинельсодержащих или шпинельобразующих нанодобавок, что подтверждается результатами исследований систем на основе оксида магния, а также на углеродистой связке и без нее [24 – 26]. Добавки нанопорошков магнезиальноглиноземистой шпинели и нанопластинок Al_2O_3 могут снизить предел прочности при изгибе (CMOR) огнеупора после пяти термоударов всего лишь на 35,9 и 30,9 % соответственно. Этот показатель близок к показателю образца, в котором в 2 раза больше графита.

Были проведены также исследования поверхностей излома спеченных образцов с помощью электронного дифрактометра EBSD с обратным рассеиванием. Этот метод применяется для исследования поверхности излома обожженных огнеупорных образцов без какой-либо их дополнительной подготовки. Обзоры по методу EBSD приведены в публикациях [27 – 30].

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Сырье для подготовки исследуемых огнеупоров Al_2O_3 – С: тонкомолотый белый плавленый оксид алюминия (99,70 мас. % Al_2O_3 , 0,16 мас. % Na_2O , $d_{50} = 76,4$ мкм) с максимальным размером зерна 0,20 мм (компания «*Treibacher Schleifmittel*»/AT), крупный табулярный оксид алюминия (99,50 мас. % Al_2O_3), 0,40 мас. % Na_2O , $d_{50} = 0,35$ мм) с максимальным размером зерна 0,60 мм (компания «*Almatis*»/DE), природный тонкомолотый графит (99,5 мас. % < 40 мкм, $d_{50} = 9,7$ мкм) с 96 – 97 мас. % углерода (компания «*Graphit Kropfmuhl*»/DE), крупночешуйчатый графит (95,0 мас. % > 71 мкм, $d_{50} = 140$ мкм) с содержанием углерода 94 – 96 мас. % (компания «*Graphit Kropfmuhl*»/DE),

Таблица 1. Технические данные по нанодобавкам

Нанодобавка	Производитель	Сокращенное обозначение	Чистота, мас. %	Средний размер частиц, нм	Удельная поверхность, м ² /г
Шпинель (MgAl ₂ O ₄)	IBUtec/DE	S10	> 99,0	10 ± 3	100 ± 5
Оксид алюминия (α-Al ₂ O ₃)	IBUtec/DE	A10	> 99,0	10 ± 3	150 ± 10
Оксид алюминия (α-Al ₂ O ₃)	IBUtec/DE	A70	> 99,0	70 ± 5	15 ± 5
Пластины оксида алюминия (α-Al ₂ O ₃)	Sawyer/US	AS	95,0 – 99,8	10 – 250	9 – 40
Углеродные трубки с многослойными стенками	Bayer Material Science/DE	BT	> 95,0	–	> 200
	Timesnano/CN	TN	> 95,0	–	> 200

Таблица 2. Состав огнеупора Al₂O₃ – С, мас. %

Компонент	Образец 1	Образец 2*
Оксид алюминия:		
плавленный	25,3	29,1
табулярный	33,7	38,9
Графит:		
тонкомолотый	14,5	10
крупночешуйчатый	14,5	10
Новолак:		
жидкий	2	2
порошкообразный	4	4
Металлический кремний	6	6
Всего	100	100
Отвердитель	0,6	0,6
Шпинель (S10)	–	0,1
Пластины оксида алюминия (AS)	–	0,1
Углеродные трубки:		
китайские CNTs (TN)	–	0,3
немецкие CNTs (BT)	–	0,3

* В образец 2 вводили также комбинации следующих добавок: S10 (0,1 %) – AS (0,1 %), S10 (0,1 %) – TN (0,3 %) и TN (0,3 %) – AS (0,1 %).

тонкомолотый порошок металлического кремния (компания «Elkem»/NO) высокой степени чистоты (99,5 мас. % < 150 мкм, $d_{50} = 17,3$ мкм) и нанодобавки, приведенные в табл. 1. В качестве связки использовали фенольную новолачную смолу в жидкой и порошкообразной форме (компания «Momentive Specially Chemicals»/DE); тетрамин гексаметилен использовали в качестве отвердителя.

Для изготовления огнеупоров MgO – С использовали высококачественный плавленный оксид магния (не менее 97,0 мас. % MgO) с максимальным размером зерна 4,0 мм, тонкомолотый спеченный оксид магния (не менее 95,0 мас. % MgO) с максимальным размером зерна 45 мкм, мелкий алюминиевый порошок (компания «Hoesch Granules»/DE) высокой степени чистоты (99,7 мас. % < 100 мкм) и с максимальным размером зерна 75 мкм, такой

же крупночешуйчатый графит, как и в составе Al₂O₃ – С, а также нанодобавки (см. табл. 1); в качестве связки брали те же фенольную смолу и отвердитель.

Исследованные огнеупоры составов Al₂O₃ – С и MgO – С приведены в табл. 2 и 3 соответственно. Подготовку составов вели согласно стандартной практике: исходные компоненты были перемешаны при комнатной температуре в смесителе «Айрих» интенсивного типа. В процессе смешивания в несколько приемов добавляли нанопорошки сразу после введения в шихту жидкой связки для наилучшей смачиваемости наноматериалов жидкой смолой и их равномерного распределения по огнеупорной матрице. Что касается выбора добавки материалов в их первоначальной порошкообразной форме (а не в виде дисперсии, например), был выбран следующий метод. Из смеси под давлением 100 МПа были отпрессованы бруски размерами 25 × 25 × 150 мм, выдержаны при 180 °С, а затем обожжены при 1000 и 1400 °С в течение 5 ч в восстановительных условиях (в реторте, наполненной коксовой мелочью). Поскольку согласно стандартной практике MgO – С-изделия поставляют потребителю в виде штучных изделий, составы были обожжены при низкой температуре (1000 °С). Открытую пористость и кажущуюся плотность Al₂O₃ – С-образцов определяли с помощью ртутного метода, MgO – С-образцов — по закону Архимеда. Кристаллографические фазы спеченных образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра (XRD).

Микроструктуру оценивали с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) в комбинации с энергодисперсионным X-гау спектрометром (EDS). Кроме того, для исследования некоторых составов Al₂O₃ – С применяли также электронный дифракционный анализ с обратным рассеиванием (EBSD). Задача состояла в определении незначительных кристаллографических фаз, которые невозможно

Таблица 3. Состав огнеупора MgO – C, мас. %

Компонент	Образец 1	Образец 2
Оксид магния:		
плавленный	72,0	76,0
спеченный	12,7	13,4
Крупночешуйчатый графит	9,4	4,7
Новолак:		
жидкий	2,1	2,1
порошкообразный	0,9	0,9
Алюминиевый порошок	2,8	2,8
Всего	100	100
Отвердитель	0,3	0,3
Шпинель (S10)	–	0,1
Alunox 10 (A10)	–	0,1
Alunox 70 (A70)	–	0,1
Пластины оксида алюми- ния (AS)	–	0,1

обнаружить с помощью рентгеновской дифрактографии XRD. Таким образом, исследовали изменение фаз микроструктуры в зависимости от их термомеханических свойств. Поскольку процесс металлографической подготовки разрушает структуру всех образовавшихся фаз, провели фазовый анализ поверхности излома с помощью EBSD, не проводя при этом никакой дополнительной подготовки.

Фазы, рассмотренные в данном исследовании, представлены в табл. 4 [31]. Исследования были проведены на сканирующих электронных микроскопах «Philips ESEM» и «Philips XL30» с EBSD, оборудованных системой TSL компании «Edax/Ametek». Механические и термомеханические свойства были исследованы по ЕМ 993-6 — предел прочности при изгибе при низкой температуре (CMOR) и по EN 993-7 — предел прочности при изгибе при высокой температуре (HMOR); HMOR был замерен при 1400 °С, выдержка образцов составила 30 мин. Термостойкость (сжатый воздух) измеряли по ENV 993-11. Остаточную прочность CMOR_{TS} определяли после пяти термоударов. Обнаруженные потери прочности дали хорошее представление о термомеханических свойствах огнеупоров в процессе

службы. Предел прочности при сжатии (CCS) измеряли на MgO – C-составах по EN 993-5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Система Al₂O₃ – C

Состав образца 1 сравним с обычными составами, которые имеют примерно 30 мас. % остаточного углерода после спекания. Снижение содержания графита до 20 мас. % (образец 2) без подбора зернового состава дает субоптимальную плотность упаковки частиц в отпрессованном образце. Однако этот недостаток можно устранить применением наноматериалов, частицы которых обладают высокой удельной поверхностью (см. табл. 1). Обычно для достижения высокой плотности упаковки частиц в огнеупоре используют модель Андреасена или Дингера-Фанка. Однако авторы настоящей статьи не использовали эту модель в данном исследовании. Было изучено влияние нанодобавок на свойства Al₂O₃ – C-огнеупоров без изменения зернового состава. Такой подход гарантирует не только необходимую плотность упаковки частиц, но и способствует простому и экономичному применению этого подхода в промышленных условиях. Анализ исследуемых составов с помощью рентгеновского XRD-дифрактометра после обжига не дал достаточной информации по кристаллографическим фазам, так как обнаруженные фазы были во всех составах: оксид алюминия (корунд), графит, кремний и β-глинозем (NaAl₁₁O₁₇). На SEM-микрофотографиях образца 1 с 29 мас. % графита и 6 мас. % кремния видно (см. рис. 1, а – б) образование нестехиометрических кристаллических структур с высоким содержанием кремния и кислорода. Это подтверждается исследованиями на EDS. При отсутствии кристаллическости некоторых фаз, в особенности волокнистых и/или кристаллических структур, как это было отмечено в других работах [32, 33], или в присутствии вторичных фаз в меньших количествах, чем допускает предел чув-

Таблица 4. Фазы, исследуемые при анализе на EBSD

Фаза	Кристаллографическая система	a, нм	b, нм	c, нм	γ, град	Источник
Al ₃ CON	Треугольная	0,5454	0,5454	1,4940	120	ICDD Nr 0481584
α-Al ₂ O ₃	»	0,4760	0,4760	1,2990	120	ICDD Nr 0893072
C (графит)	Шестиугольная	0,2470	0,2470	0,6800	120	ICDD Nr 0010640
SiO ₂	Треугольная	0,4903	0,4903	0,5393	120	ICDD Nr 0020471
SiO	Восьмиугольная	0,5019	1,3710	2,1934	90	ICDD Nr 0570373
α-SiC	Шестиугольная	0,3076	0,3076	0,5048	120	ICDD Nr 0702550
α-SiC	Шестиугольная Hexagonal	0,3081	0,3081	0,5031	120	AMCS Database
β-SiC	Кубическая	0,4349	0,4349	0,4349	90	ICDD Nr 0021050

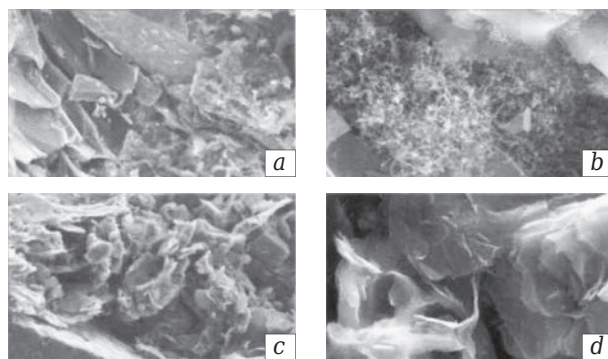


Рис. 1. SEM-микрофотографии поверхности изломов составов $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ после спекания при 1000°C : *a* — образец 1 при 500- (*a*) и 5000-кратном (*b*) увеличении; *c*, *d* — образец 2 при 500- (*c*) и 5000-кратном (*d*) увеличении

ствительности системы XRD, фазы, имеющиеся в небольшом количестве, не обнаруживаются.

В порах огнеупора наблюдается рост нитевидных кристаллов (см. рис. 1, *b*) в процессе спекания. Механизм роста зависит от реакции пар — твердое вещество (VS) или пар — жидкость — твердое вещество (VLS) [34 — 38]. Нитевидные кристаллы имеют диаметр 50 — 100 нм и длину до 1 мкм. Снижение содержания графита от 29 до 20 мас. % несколько ухудшает микроструктуру образца 2 из-за образования нитевидных кристаллических структур (см. рис. 1, *c*, *d*). Образование волокнообразных или нитевидных кристаллических структур в $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ -огнеупорах зависит от многих параметров, таких как температура обжига, химический состав огнеупора, парциальное давление CO (газ) и пористость микроструктуры. Некоторые авторы [5, 39 — 41] сообщают об образовании нитевидных кристаллических структур (особенно нитевидных кристаллов SiC) при различных температурах обжига, в различных атмосферах и при различном содержании углерода и кремния. На рис. 2 показано изменение микроструктуры $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ -огнеупора с нанодобавками (образец 2). Основная характеристика образца 2 — повторное появление нитевидных кристаллов с большим содержанием кремния и кислорода в составах с S10, AS и TN (см. рис. 2, *a* — *f*) в результате снижения размера пор, образовавшихся при введении нанодобавок, и последующего изменения парциального давления и концентрации газообразных фаз. Это подтверждается данными анализа на EDS. Однако состав с BT не продемонстрировал такого изменения микроструктуры (см. рис. 2, *g*, *h*), и этот неожиданный результат требует дальнейшего исследования с учетом очень специфичной удельной поверхности частиц наноматериала (см. табл. 1).

В ходе исследований, проведенных на EBSD, были обнаружены также нитевидные

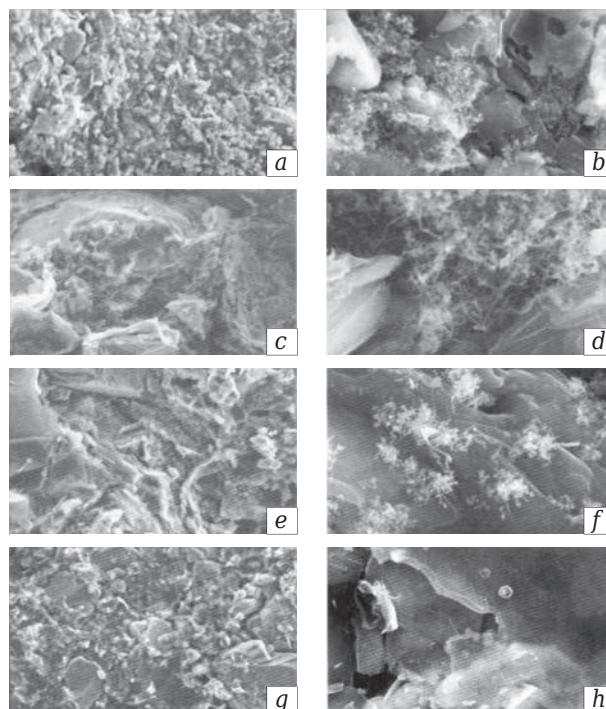


Рис. 2. SEM-микрофотографии поверхности излома $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ -составов, спекенных при 1000°C с одной из нанодобавок: *a* — S10, $\times 500$; *b* — S10, $\times 5000$; *c* — AS, $\times 500$; *d* — AS, $\times 10000$; *e* — TN, $\times 500$; *f* — TN, $\times 10000$; *g* — BT, $\times 500$; *h* — BT, $\times 5000$

структуры. EBSD-исследование поверхности излома образцов, спекенных при 1000°C , показало, что эти нитевидные структуры не являются кристаллическими и, как указано выше, состоят из Si и O. Более того, на поверхности зерен корунда и чешуек графита были обнаружены маленькие частицы, состоящие из тех же элементов (в системе Si — O), что видно из рис. 3. Согласно результатам исследования на EBSD, частица Si — O соприкасается с графитовой подложкой. С учетом аморфной природы этого материала это может быть монооксид кремния (SiO). Многие исследователи сообщают, что твердый SiO не состоит из химически чистого оксида кремния (II). Это смесь аморфного Si и аморфного SiO_2 [42 — 44]. Однако это не макроскопическая смесь Si и SiO_2 , а двойная фаза [42]. В материале имеются области со сосредоточением Si — Si-связей и с большим количеством Si — O-связей. Материал превращается в кремний и оксид кремния довольно быстро выше 1000°C [43]. По данным [44], доля межфазной области (которая не относится ни к Si, ни к SiO_2) в общей массе композитного материала составляет от 20 до 25 % [44].

Для приготовления $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ -составов использовали те же добавки наноматериалов, что и при приготовлении составов $\text{MgO} - \text{C}$, и кроме того, комбинации S10 — AS и S10 — TN, а

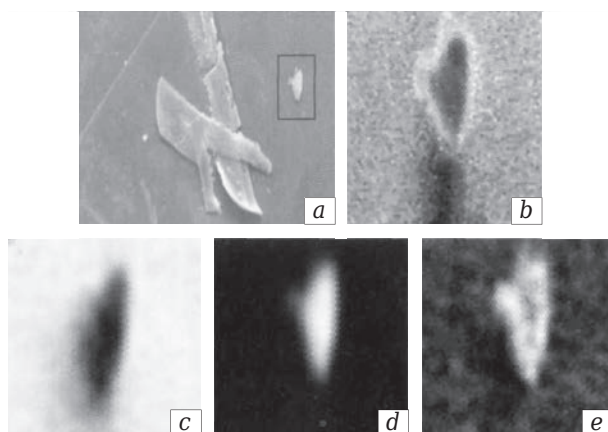


Рис. 3. SEM-микрофотографии некристаллической частицы в системе S – O на основе чешуйчатого графита (a), график качества по EBSD (b) и соответствующее распределение элементов, полученное при исследовании на EDS по C (c), Si (d) и O (e)

также TN – AS, как показано на рис. 2. Микро-структура Al_2O_3 – C-огнеупоров, спеченных при 1000 °C, показана на рис. 4. Неожиданным оказался факт отсутствия образовавшихся волокнисто-нитевидных структур во всех составах. Микрофотографии поверхности излома состава с S10 – AS показаны на рис. 4, a, b; микро-структура типична для Al_2O_3 – C-огнеупоров. Однородное внедрение нанокристаллов магнезиальноглиноземистой шпинели в стекло-видную матрицу углеродной связки состава с S10 – TN показано на рис. 4, c, d. В составе с TN – AS видна сетка пластинок с большим количеством Al – O (см. рис. 4, f).

Свойства Al_2O_3 – C-составов представлены в табл. 5. Открытая пористость и кажущаяся плотность образца 1 ниже, чем у образца 2, в основном из-за низкого содержания углерода в образце 2. Различия в открытой пористости и кажущейся плотности образцов 2 с нанодобавками объясняются изменениями структуры огнеупорных составов за счет образования волокнисто-нитевидных структур, а также химического состава отдельных участков поверхности (см. табл. 1). С учетом этого наиболее заметное воздействие нанодобавок — это снижение пористости структуры огнеупора, как уже сообщалось в публикации [32]. Состав с добавкой немецких CNTs (BT) дал самую низкую открытую пористость (15,5 %) и самый высокий показатель кажущейся плотности (2,55 г/см³). Особенно это заметно в сравнении с составом с TN. Однако хотя низкая кажущаяся плотность состава с TN объясняется очень низкой кажущейся плотностью CNTs, высокая открытая пористость 20,5 % также явилась неожиданностью, при учете очень низкого ТКЛР CNTs. Что

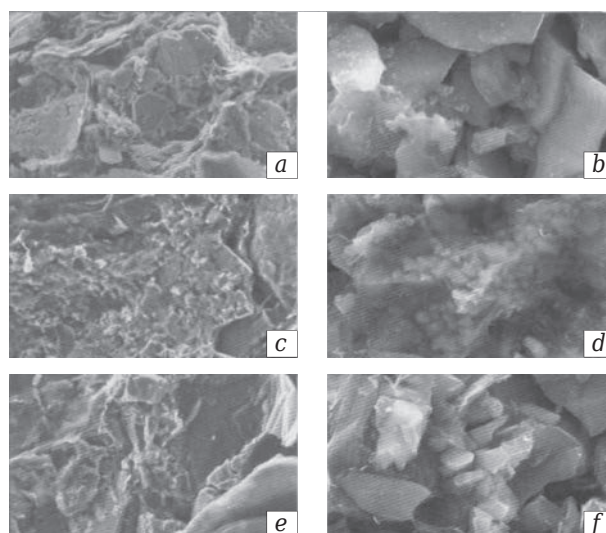


Рис. 4. SEM-микрофотографии поверхности излома обожженных составов Al_2O_3 – C с комбинацией нанодобавок: a – S10 – AS, $\times 500$; b – S10 – AS, $\times 5000$; c – S10 – TN, $\times 500$; d – S10 – TN, $\times 5000$; e – TN – AS, $\times 500$; f – TN – AS, $\times 5000$

касается составов с добавками комбинаций наноматериалов, то все три состава имеют одинаковую открытую пористость (от 18,2 до 18,7 %), как видно из табл. 5. Составы с S10 и TN показали самую высокую открытую пористость и самую низкую кажущуюся плотность.

Как видно из табл. 5, изменение структуры Al_2O_3 – C-огнеупоров в процессе спекания, происходящее в результате воздействия нанодобавок, влияет на свойства огнеупоров. Из рис. 5 видно, что CMOR образца 2 составил 12,5 МПа, что гораздо ниже, чем у образца 1 (15,9 МПа). Это объясняется главным образом отсутствием образовавшихся нитевидных структур. Добавка наноматериалов привела к механическому упрочнению образца 2. Показатель HMOR спеченных образцов оказался на том же уровне, что и CMOR (см. рис. 5), поскольку HMOR зависит в основном от жаропрочности графита и воздействия на огнеупор сжимающих нагрузок в результате разницы показателей ТКЛР. Составы с AS и особенно с BT продемонстрировали увеличение HMOR (16,0 и 15,9 МПа соответственно). Значительное повышение HMOR состава с BT объясняется образованием нитевидных кристаллов. Это особенно заметно в огнеупорах Al_2O_3 – C с добавкой кремния при 1400 °C. И наоборот: снижение HMOR состава с TN оказалось неожиданным. Что касается термомеханического поведения образцов, обожженных при 1000 °C, то оно выражено в показателе остаточной прочности CMOR_{TS} после пяти термоударов; потери прочности такие же, как у образца 1 (28,3 %), что видно из рис. 6.

Таблица 5. Свойства исследованных $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ -составов

Состав	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, кг/м^3	CMOR, МПа	HMOR, МПа	CMOR _{TS} , МПа	Потери прочности после пяти термоударов, %
<i>После спекания при 1000 °C</i>						
Образец 1	18,0	2,39	15,9 ± 0,9	15,1 ± 0,8	11,4 ± 1,1	28,3
Образец 2	18,6	2,51	12,6 ± 0,7	12,3 ± 0,7	10,0 ± 0,6	20,6
Образец 2 с нанодобавкой:						
S10	19,2	2,42	14,2 ± 0,3	13,4 ± 0,5	12,6 ± 0,7	11,3
AS	18,2	2,50	15,5 ± 0,7	16,0 ± 0,8	12,2 ± 0,6	21,3
TN	20,5	2,44	14,9 ± 0,9	13,2 ± 0,4	12,1 ± 0,9	18,8
BT	15,5	2,55	13,3 ± 1,0	15,9 ± 0,4	11,6 ± 0,9	12,8
S10 – AS	18,2	2,50	11,3 ± 0,4	14,6 ± 1,3	10,4 ± 0,6	8,0
S10 – TN	18,3	2,46	14,3 ± 1,6	14,0 ± 0,8	13,0 ± 0,9	9,1
TN – AS	18,7	2,51	12,9 ± 1,9	16,6 ± 0,1	12,8 ± 0,5	0,8
<i>После спекания при 1400 °C</i>						
Образец 1	19,2	2,43	16,5 ± 0,3	18,7 ± 0,8	15,3 ± 0,2	7,3
Образец 2	19,5	2,55	16,0 ± 1,0	18,0 ± 0,8	13,7 ± 1,1	14,4
Образец 2 с нанодобавкой:						
S10	19,7	2,52	17,5 ± 0,6	15,8 ± 0,7	15,0 ± 0,4	14,3
AS	19,6	2,62	17,4 ± 0,4	17,1 ± 0,7	15,3 ± 0,7	12,1
TN	23,8	2,42	15,4 ± 0,5	14,3 ± 0,1	13,1 ± 0,2	14,9
BT	22,7	2,42	16,7 ± 0,6	16,8 ± 1,0	14,8 ± 0,3	11,4
S10 – AS	18,4	2,52	15,5 ± 0,3	15,3 ± 1,5	13,6 ± 0,4	12,3
S10 – TN	21,1	2,48	15,9 ± 1,0	17,4 ± 1,9	13,8 ± 0,7	13,2
TN – AS	21,8	2,41	16,0 ± 0,4	15,1 ± 0,3	13,6 ± 0,6	15,0

В результате значительного снижения прочности после термоударов обнаруживается образование метастабильной фазы Si – O нитевидных структур после обжига при 1000 °C. Более низкий показатель потери прочности образца 2 (20,6 %) объясняется низким CMOR (12,6 МПа, что более чем на 20 % ниже CMOR образца 1). Более высокие показатели CMOR, например образца 1 с AS и TN, привели к большей потере прочности в результате более высокой жесткости из-за образования упрочняющих нитевидных структур или волокнистообразной сетки. Состав с AS продемонстрировал такие же показатели CMOR и HMOR, как и у образца 1, а также меньшую потерю прочности после термоударов, хотя содержание углерода в нем значительно ниже (см. рис. 5). Можно предположить, что нанодобавки эффективно воздействуют на пористую структуру и изменение микроструктуры в процессе обжига. Из составов с одной нанодобавкой следует отметить состав с S10, который показал наилучшие результаты и по CMOR, и по HMOR, и по потере прочности после пяти термоударов (11,3 %).

Добавка комбинации наноматериалов привела к увеличению CMOR только в составе с S10 – TN. Как видно из рис. 5 и 6, состав с TN – AS имеет сравнимую величину CMOR. Это объясняется укреплении матрицы связки

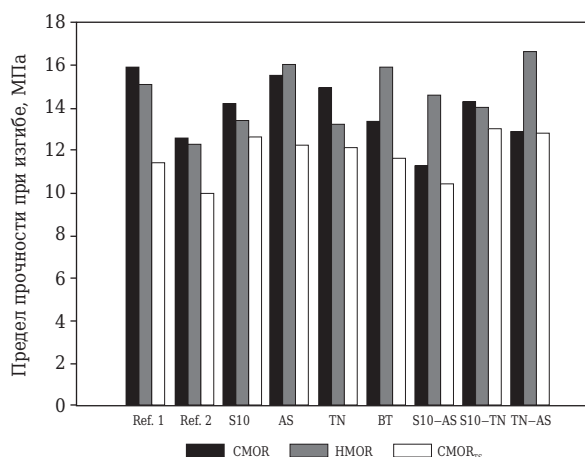


Рис. 5. Показатели CMOR, HMOR и CMOR_{TS} образцов $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$, спеченных при 1000 °C, после пяти термоударов в сжатом воздухе

(см. рис. 4, d) при равномерном распределении нанодобавки из шпинели. Однако показатель HMOR спеченных образцов улучшился по всем зерновым составам и был на том же уровне, что обнаружилось при исследовании нанодобавок (см. рис. 5).

Термомеханическое поведение образцов, спеченных при 1000 °C, улучшилось по всем составам, что видно из рис. 6. Состав с TN – AS

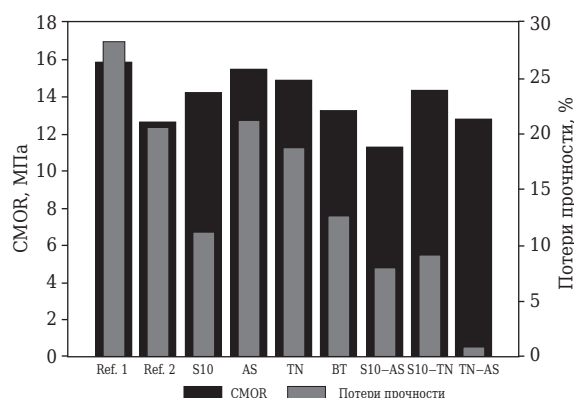


Рис. 6. Показатель CMOR и потери прочности после пяти термоударов образцов $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$, спеченных при 1000°C

продемонстрировал очень высокую термостойкость. Его потери прочности составили всего 0,8 %. При исследовании микрофотографии (см. рис. 4, f) предположили, что высокие термомеханические показатели состава с TN – AS обусловлены взаимосвязанной сетью пластинок с высоким содержанием Al – O. Чтобы проверить это предположение, провели тщательное исследование на EBSD. На рис. 7 показана поверхность излома корунда в одной позиции EBSD (точка слева с черной точкой посередине). Качество второй позиции EBSD (точка справа с белой точкой посередине) было недостаточным для автоматической идентификации фазы. Поэтому был проведен ручной анализ одной позиции EBSD и обнаружена кристаллографическая фаза Al_3CON (см. рис. 7). Очевидно, произошла реакция между углеродными нанотрубками и нанопластинками глинозема. Фаза могла появиться в результате механизма реакции карботермического восстановления, подобного карботермическому восстановлению SiO_2 при образовании SiC. Таким образом, отличные термомеханические показатели состава с TN – AS, спеченного при 1000°C , объясняется химически связывающей фазой Al_3CON , которая способствует образованию связи между наполнителем из Al_2O_3 и углеродом. Новый огнеупорный состав с меньшим содержанием углерода не только демонстрирует ту же термостойкость, что и обычный состав 1, но и может быть термообработан при более низкой температуре — 1000°C , что приблизительно соответствует интервалу $800 - 1000^\circ\text{C}$ в промышленной практике.

С другой стороны, большая потеря прочности образца 1, спеченного при 1000°C , указывает на то, что образовавшиеся нитевидные структуры (см. рис. 2, a, b) были аморфными, т. е. они укрепляют матрицу огнеупора с по-

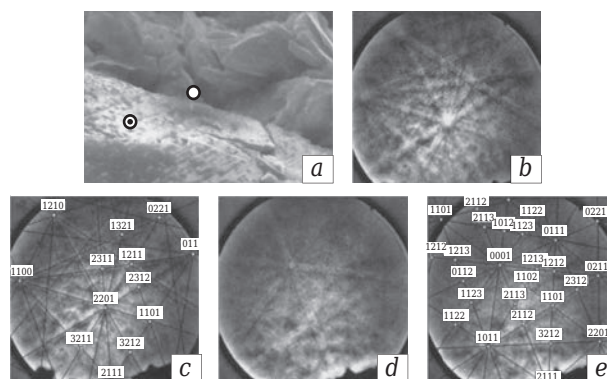


Рис. 7. SEM-микрофотография — излом зерна корунда с двумя позициями исследования на EBSD (a) в точках (b) и (d). Обнаружены фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c) и Al_3CON (e)

мощью взаимных связей, возникающих в результате образования нитевидных структур, а не в результате химической связи, что наблюдалось в составе с TN – AS. XRD-анализ показал, что в $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ -составах, обожженных при 1400°C , кроме доминирующих фаз корунда и графита имеются также второстепенные фазы кубического карбида кремния ($\beta\text{-SiC}$) и восьмигранного $\text{Si}_2\text{Ni}_2\text{O}$, а также следы металлического кремния. После количественного определения всех фаз (фазу ZnO использовали как стандарт) содержание второстепенных фаз $\beta\text{-SiC}$ и $\text{Si}_2\text{Ni}_2\text{O}$ составило 5,8 и 5,5 % соответственно. В образовании $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ -составов при обжиге при 1000°C важную роль играло не только образование фаз (составы с AS, TN и S10), но и морфология и особенно химическая стабильность образовавшихся структур. Это хорошо видно при обжиге образцов при 1400°C (рис. 8).

Метастабильные образовавшиеся волокна и нитевидные структуры Si – O в образцах, спеченных при низкой температуре — 1000°C , трансформировались в стабильные при более высоких температурах нитевидные структуры $\beta\text{-SiC}$ в образцах, обожженных при 1400°C , что придало необходимые термомеханические, а также химические свойства огнеупорной матрицы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$. Образование кристаллических нитевидных структур из SiC происходит в результате изменения микроструктуры $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ -огнеупоров при температуре спекания 1400°C . На рис. 8 можно отметить, что выросшие в порах огнеупоров нитевидные структуры имеют одинаковую морфологию во всех составах: их диаметр составляет $50 - 100$ нм, а длина несколько микрон. Кристаллографическую природу этих нитевидных структур можно исследовать с помощью анализа на EBSD. На рис. 9 показана типичная плотная сетка ните-

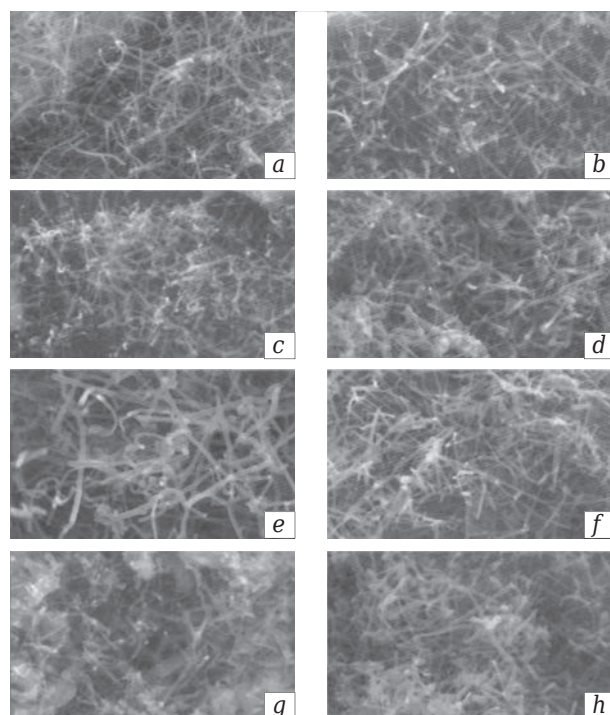


Рис. 8. SEM-микрофотографии поверхности излома составов $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ после спекания при 1400°C , $\times 20000$: *a* — образец 2; *b* — состав с S10; *c* — с AS; *d* — с TN; *e* — с BT; *f* — с S10 — AS; *g* — с S10 — TN; *h* — с TM — AS

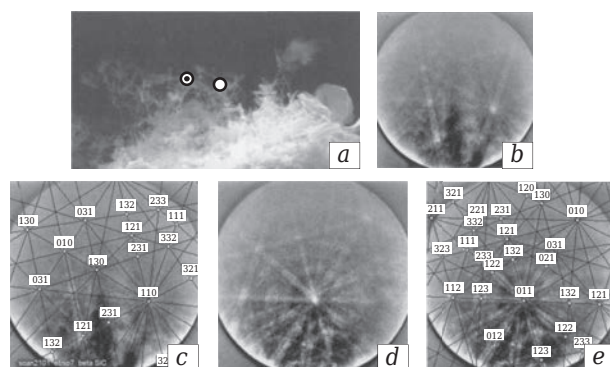


Рис. 9. SEM-микрофотография плотной сетки нитевидных кристаллических структур в составе TN — AS после обжига при 1400°C с двумя позициями исследования на EBSD (*a*) в точках (*b*) и (*d*). Фаза $\beta\text{-SiC}$ обнаружена в обоих случаях — (*c*) и (*e*)

видных кристаллов в образце состава с TN — AS после обжига при 1400°C . Обнаруженный рисунок дифракции соответствует фазе $\beta\text{-SiC}$ в обеих отмеченных точках EBSD.

Свойства $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ -составов после обжига при 1400°C также представлены в табл. 5. В общем показатели открытой пористости и кажущейся плотности примерно такие же, как у составов, обожженных при 1000°C (несколько выше). Значения открытой пористости определяются ТКЛР, на кажущуюся плотность влияет

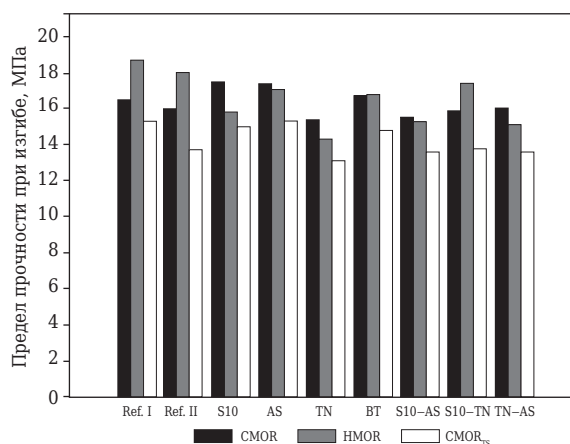


Рис. 10. Показатели CMOR, HMOR и CMOR_{TS} после пяти термоударов под воздействием сжатого воздуха образцов $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$, спеченных при 1400°C

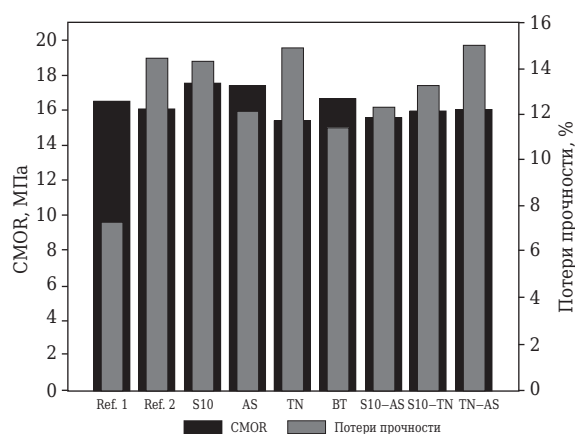


Рис. 11. Показатели CMOR и потери прочности после пяти термоударов образцов $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$, спеченных при 1400°C

образование нитевидных кристаллов $\beta\text{-SiC}$. Оба состава с TN и BT имеют одинаковую открытую пористость и кажущуюся плотность в отличие от образцов, обожженных при 1000°C . Однако высокие показатели открытой пористости в этих двух составах явились неожиданными и требуют дальнейшего изучения. На то, что при введении в состав $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ добавки CNTs получаются более высокие показатели открытой пористости, указывают также и данные о составах с добавкой комбинаций наноматериалов (S10 — TN и TN — AS, см. табл. 5).

Показатели CMOR, HMOR и CMOR_{TS} после термоудара показаны на рис. 10. По сравнению с $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ -огнеупорами после обжига при 1000°C образование плотной сети нитевидных кристаллов $\beta\text{-SiC}$ повлияло на механические и термомеханические свойства $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ -огнеупоров при обжиге при 1400°C (см. рис. 8). Изменение микроструктуры в про-

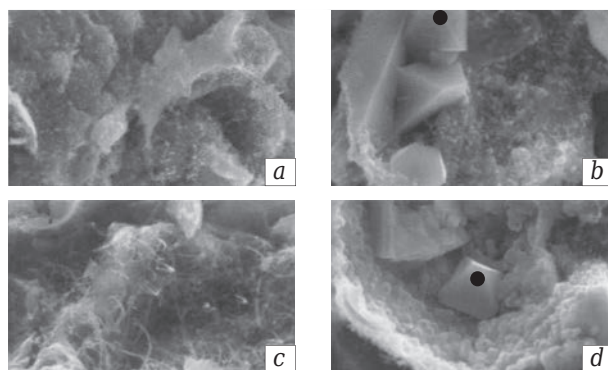


Рис. 12. SEM-микрофотографии поверхности излома обожженных MgO – C-составов (образцы 1 и 2 после пяти термоударов): *a, b* — образец 1, ×5000; *c, d* — образец 2, ×5000

цессе обжига несколько снизило влияние добавки наноматериалов. Как показано в табл. 5 и на рис. 10, CMOR и HMOR были на очень высоком уровне во всех исследованных составах. Что касается термомеханического поведения образцов, обожженных при 1400 °С, что заметно по остаточному CMOR_{TS} после пяти термоударов, все составы продемонстрировали большие потери прочности, чем образец 1 (7,3 %), что видно из рис. 11. Однако потери прочности во всех составах с нанодобавками можно считать очень незначительными, особенно если принять во внимание значительное снижение содержания графита.

Система MgO – C

Результаты XRD-анализа исследуемых MgO – C-составов после обжига при 1000 °С показали те же недостатки, что и в предыдущем исследовании, в том, что касается второстепенных фаз. Во всех составах были обнаружены оксид магния, графит, карбид алюминия (Al₄C₃). Тот недостаток, что с помощью XRD-анализа не обнаруживаются второстепенные фазы, виден из рис. 12. Кроме типичного образования нитевидных кристаллов Al₄C₃ (см. рис. 1, *a, c*), заметно также образование кристаллов магнезиальноглиноземистой шпинели MgAl₂O₄ (см. рис. 1, *b, d*), что подтверждается EDS-анализом (отмеченная черная точка). Образование кристаллов шпинели объясняется реакцией твердого состояния между зернами оксида магния и оксида алюминия. Зерна оксида алюминия образовались после окисления добавки металлического алюминия при реакции с окружающим СО(газ) [45, 46].

Изменение микроструктуры MgO – C-огнеупоров с нанодобавками на примере образца 2 показано на рис. 13. Основная характеристика — образование нитевидных или волокнистых

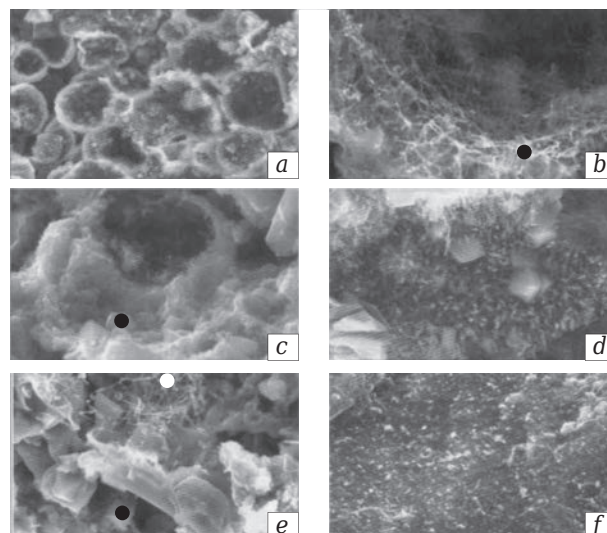


Рис. 13. SEM-микрофотографии поверхности излома обожженных MgO – C-составов с одной нанодобавкой: *a* — состав с S10, ×1000; *b* — с S10, ×5000; *c* — с A10, ×5000; *d* — с A70, ×5000; *e* — с AS, ×3000; *f* — с VT, ×5000

Al₄C₃-структур (см. рис. 13, *b – d*). Кристаллы шпинели в составах с добавкой наноксида алюминия (составы с A10, A70 и AS) видны на рис. 13, *c – e*. Что касается состава с S10, то добавка наномагнезиальноглиноземистой шпинели обусловила рост размеров кристаллических зерен до нескольких микрон (см. рис. 13, *a*). Согласно EDS-анализу можно отметить, что кроме образования нитевидных структур Al₄C₃ (черная точка на рис. 13, *b*), обнаруживаются также нитевидные кристаллы нестехиометрической магнезиальноглиноземистой шпинели, как показано на рис. 13, *a*. Составы с A10, A70 и AS различаются по морфологии образовавшихся нитевидных кристаллов и волокон Al₄C₃ (см. рис. 13, *c – e*), а также по количеству образовавшейся шпинели MgAl₂O₄, что подтверждается EDS-анализом (черные точки на рис. 13, *c, e*). Состав с AS продемонстрировал самое крупное зерно шпинели размером более 5 мкм (на рис. 13 не показано). Более-менее похожий на состав с S10 состав с AS также продемонстрировал присутствие нитевидных кристаллов MgAl₂O₄ с высоким содержанием Al₂O₃, что подтверждается EDS-анализом (белая точка на рис. 13, *e*). Удивительно, но в составе с VT кристаллы отсутствуют. Кроме нитевидных структур Al₄C₃ укрепление микроструктуры было обеспечено равномерным распределением CNTs в матрице смоляной связки, как показано на рис. 13, *f*.

Свойства исследованных MgO – C-составов представлены в табл. 6. Открытая пористость и кажущаяся плотность образца 2 выше, чем у образца 1, благодаря плотности упаковки систе-

Таблица 6. Свойства исследованных MgO – C-составов

Состав	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, кг/м ³	CCS, МПа	CMOR, МПа	HMOR, МПа	CMOR _{TS} , МПа	Потери прочности, %
Образец 1	12,0	2,95	32,6 ± 1,3	6,1 ± 1,3	5,8 ± 1,3	4,6 ± 0,9	24,6
Образец 2	12,8	2,97	50,8 ± 3,0	7,0 ± 0,8	13,6 ± 1,8	4,0 ± 0,3	42,9
Образец 2 с нанодобавкой:							
S10	11,5	2,84	51,1 ± 2,1	7,8 ± 0,3	8,0 ± 0,6	5,0 ± 0,5	35,9
A10	11,1	3,06	81,7 ± 4,3	11,3 ± 1,7	11,2 ± 1,1	4,9 ± 0,6	56,6
A70	11,0	3,05	72,4 ± 3,8	9,5 ± 0,8	8,9 ± 1,2	5,4 ± 0,4	43,2
AS	12,3	3,02	71,3 ± 4,7	8,1 ± 1,6	10,2 ± 0,7	5,6 ± 1,0	30,9
BT	12,8	3,00	53,5 ± 2,5	6,8 ± 0,9	7,5 ± 0,5	3,3 ± 0,4	51,5

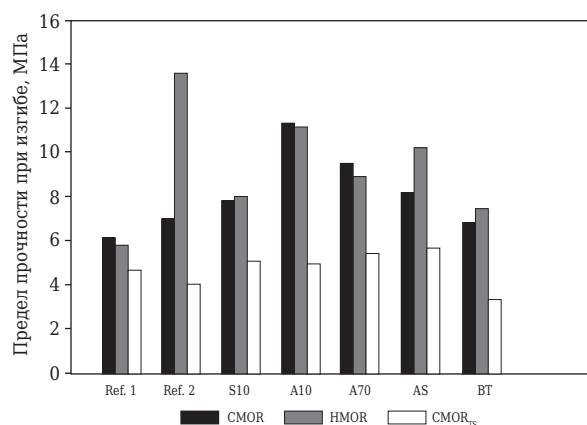


Рис. 14. Показатели CMOR, HMOR и CMORTS после пяти термоударов под воздействием сжатого воздуха MgO – C-образцов, обожженных при 1000 °C

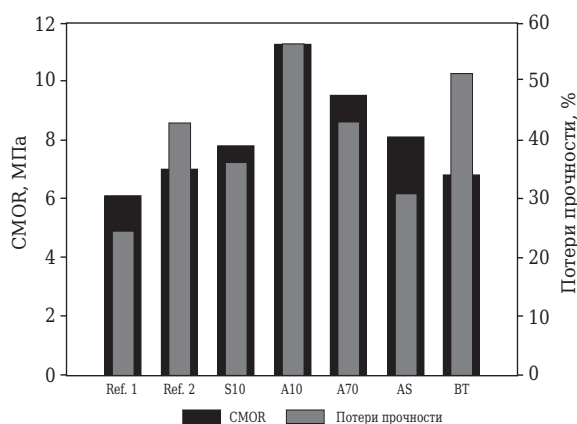


Рис. 15. Показатели CMOR и потери прочности после пяти термоударов MgO – C-образцов, обожженных при 1000 °C

мы Al₂O₃ – C и снижению содержания углерода в образце 2. Добавка наноматериалов привела к снижению открытой пористости и увеличению кажущейся плотности MgO – C-образцов; особенно это заметно в составах с A10, A70 и AS. Наибольшая плотность была достигнута в составе с A10 (открытая пористость 11,1 %, кажущаяся плотность 3,06 г/см³).

Влияние добавок наноматериалов на механические и термомеханические свойства MgO – C-огнеупоров видно из табл. 6 и рис. 14. Благодаря укреплению микроструктуры в результате образования нитевидных структур (в основном Al₄C₃) и кристаллов магнезиальноглиноземистой шпинели улучшились показатели CCS и CMOR. Существенная роль образования кристаллов шпинели наблюдается в составах с A10, A70 и AS, а также с BT, который не улучшил свойства MgO – C-огнеупора по сравнению с составом 2. Что касается состава с S10, то в нем произошло лишь небольшое увеличение CMOR. Самые значительные различия в составах обнаружены по HMOR, что объясняется изменением микроструктуры в результате образования нитевидных кристаллических структур и кристаллов шпинели, а также разницы ТКЛР и местными эффектами спекания в зависимости от удельной поверхности частиц добавок наноматериалов. Во всех составах были обнаружены более высокие показатели HMOR, чем в образце 1. Термомеханические показатели обожженных образцов показаны на рис. 15. Все составы обладали более высокими потерями прочности, чем образец 1, который потерял 24,6 % прочности после пяти термоударов. При сравнении двух контрольных составов обнаруживается важность присутствия в материале графита для термостойкости.

Если говорить о показателях CMOR, то составы с AS и S10 продемонстрировали наилучшую термостойкость. Можно предположить, что улучшение термомеханических свойств объясняется образованием нитевидных кристаллов магнезиальноглиноземистой шпинели, как это обнаружено при EDS-анализе. Будет еще проведен EBSD-анализ для подтверждения этого предположения. По сравнению с составом образца 2 эти два состава обладают более высоким показателем CMOR и более низкими потерями прочности после термоударов, т. е. по термомеханическим показателям они приблизились к образ-

цу 1, хотя содержание графита в них в 2 раза ниже.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние добавок нанопорошков на микроструктуру, механические и термомеханические свойства Al_2O_3 – С-огнеупоров. Для этой цели использовали порошки магнезиальноглиноземистой шпинели MgAl_2O_4 двух различных зерновых составов (с d_{50} 10 и 70 нм), пластинки α - Al_2O_3 и углеродные нанотрубки CNTs. Было достигнуто повышение CMOR и HMOR при 1400 °С, а также термостойкости. Это объясняется изменением микроструктуры огнеупоров благодаря образованию волокнистых и нитевидных кристаллов Si – O после обжига при 1000 °С. Морфология образовавшихся фаз была разной по длине, диаметру, кристаллическому строению/прозрачности в зависимости от добавки наноматериала, в то время как добавка наномагнезиальноглиноземистой шпинели привела к улучшению качества. Добавка нанопластинок Al_2O_3 повысила прочность, что, в свою очередь, отрицательно повлияло на термостойкость состава. Сочетание нанопорошков из углеродных нанотрубок и нанопластинок Al_2O_3 еще более улучшило свойства составов, в частности термостойкость, при примерно на 30 % меньшем количестве остаточного углерода по сравнению с обычными составами с функциональными компонентами после обжига при низкой температуре – 1000 °С.

Этот состав был доведен до функционального состояния благодаря реакции между нанопластинками Al_2O_3 и CNTs, образующими новую фазу Al_3CON , в результате чего образуется химически связующая фаза и для углерода, и для глиноземистого наполнителя. Новая композитная структура огнеупора продемонстрировала отличные термомеханические свойства, несмотря на более низкое содержание углерода, причем фаза Al_3CON была обнаружена с помощью метода электронной дифракции с обратным рассеиванием на поверхности излома обожженных образцов. Что касается системы MgO – С, то наилучшие термомеханические свойства можно получить при добавке наномагнезиальноглиноземистой шпинели или нанопластинок Al_2O_3 . Для двух MgO – С-составов после обжига при 1000 °С достигнут уровень термомеханической прочности контрольного образца, в котором содержалось двойное количество графита. Положительную роль при этом сыграло образование нитевидных кристаллов магнезиальноглиноземистой шпинели, что подтвердилось при EDS-исследовании.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Khezrabadi, M. N.**; et al.: The effect of additives on the properties and microstructures of Al_2O_3 – C refractories. *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 3027 – 3032.
2. **Yamaguchi, A.**: Self-repairing function in the carbon-containing refractory. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 4 (2007) [6] 490 – 495.
3. **Sunayama, H.**; et al.: The effect of B_4C addition on the oxidation resistance of Al_2O_3 – C and Al_2O_3 – SiC – C refractories, in: *Proc. Unified Int. Techn. Conf. on Refractories, USA, (1997)* 841 – 849.
4. **Zhang, S.; Yamaguchi, A.**: A comparison of Al, Si and Al_4SiC_4 added to Al_2O_3 – C refractories, in: *Proc. Unified Int. Techn. Conf. on Refractories USA, (1997)* 861 – 869.
5. **Vieira Jr., W.; Rand, B.**: The nature of the bond in silicon-containing alumina-carbon refractory composites – Part I, in: *Proc. Unified Int. Techn. Conf. on Refractories, USA, (1997)* 831 – 840.
6. **Zhang, S.**: Next generation carbon-containing refractory composites. *Adv. Sci. Technol.* 45 (2006) 2246 – 2253.
7. **Luhrsen, E.; Ott, A.**: Immersion nozzles for metal melts. *United States Patent* 5.171.495, 15. December 1992.
8. **Wang, T.; Yamaguchi, A.**: Antioxidation behavior and effect of $\text{Al}_3\text{B}_4\text{C}_7$ added to carbon-containing refractories. *J. Ceram. Soc. Japan* 108 (2000) [9] 818 – 822.
9. **Pitkethly, M. J.**: Nanomaterials – the driving force. *Materials Today* 7, Supplement 1 (2004) [12] 20 – 29.
10. **Tamura, S.**; et al.: Nano-Tech. Refractories – 1: The development of the nano-structural matrix, in: *Proc. Unified Int. Techn. Conf. on Refractories, Japan, (2003)* 517 – 520.
11. **Aneziris, C. G.; Borzov, D.; Ulbricht, J.**: Magnesia-carbon bricks – a high-duty refractory material. *Interceram Refractories Manual* (2003) 22 – 27.
12. **Takanaga, S.**; et al.: Nano-Tech. Refractories – 2: The application of the nano structural matrix to MgO – C bricks, in: *Proc. Unified Int. Techn. Conf. on Refractories, Japan, (2003)* 521 – 524.
13. **Takanaga, S.**; et al.: Nano-Tech. refractories – 3: Development of « MgO – Rimmed MgO – C bricks», in: *Proc. of the Unified Int. Techn. Conf. on Refractories, USA, (2005)* 148 – 151.
14. **Matsui, T.**; et al.: Characteristics and applications of nano-tech. Magnesia carbon bricks, in: *Proc. Unified Int. Techn. Conf. on Refractories, USA, (2005)* 176 – 179.
15. **Shiratani, Y.**; et al.: Nano-Tech. Refractories – 4: The application of the nano structural matrix to SN plates, in: *Proc. Unified Int. Techn. Conf. on Refractories, USA, (2005)* 575 – 578.
16. **Hattanda, H.**; et al.: Nano-Tech. Refractories – 7: Application of nano structured matrix to SN plates,

in: Proc. Unified Int. Techn. Conf. on Refractories, Germany, (2007) 204 – 207.

17. **Haren, K.;** et al.: Improvement of thermal spalling resistance of alumina-graphite materials by nanotechnology, in: Proc. Unified Int. Techn. Conf. on Refractories, Germany, (2007) 358 – 361.

18. **Aneziris, C. G.;** et al.: Interaction of carbon nanotubes in Al_2O_3 – C refractories for sliding gate applications, in: Summary Booklet (Abstracts) Unified Int. Techn. Conf. on Refractories, Brazil, (2009) 8.

19. **Aneziris, C. G.;** et al.: Functional refractory material design for advanced thermal shock performance due to titania additions. Int. J. Appl. Ceram. Technol. 4 (2007) [6] 481 – 489.

20. **Braulio, M. A. L.;** et al.: Spinel-containing alumina-based refractory castables. Ceram. Int. 37 (2011) 1705 – 1724.

21. **Arasu, V. C.;** et al.: Influence of nano-additives on thermo-mechanical properties of alumina castables, in: Summary Booklet (Abstract) Unified Int. Techn. Conf. on Refractories, Brazil, (2009) 24.

22. **Lipinski, T. R.;** **Drygalska, E.;** **Tontrup, C.:** The influence of additions of nanostructured Al_2O_3 -powder on the high temperature strength of high alumina refractories, in: Summary Booklet (Abstracts) Unified Int. Techn. Conf. on Refractories, Brazil, (2009) 12.

23. **Sen, A.;** et al.: Effect of nano-oxides and anti-oxidants on corrosion and erosion behavior of submerged nozzle for longer sequence casting of steel, in: Summary Booklet (Abstracts) Unified Int. Techn. Conf. on Refractories, Brazil, (2009) 8.

24. **Aksel, C.;** et al.: Thermal shock behavior of magnesia-spinel composites. J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 2839 – 2845.

25. **Ghosh, A.;** et al.: Effect of spinel content on the properties of magnesia-spinel composite refractory. J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 2079 – 2085.

26. **Musante, L.;** et al.: High temperature mechanical behavior of Al_2O_3 – MgO – C refractories for steelmaking use. Ceram. Int. 37 (2011) 1473 – 1483.

27. **Schwartz, A. J.;** **Kumar, M.;** **Adams, B. L.:** Electron backscatter diffraction in materials science. New York 2000.

28. **Humphreys, F. J.:** Review: Grain and subgrain characterisation by electron backscatter diffraction. J. of Mater. Sci. 36 (2001) 22.

29. **Berek, H.;** et al.: Thermal induced phase transformations in Mg – PSZ fine-grain ceramics investigated by XRD and EBSD. Refractories WORLDFORUM 3 (2011) 123.

30. **Berek, H.;** et al.: Determination of the phase distribution in sintered TRIP-matrix/Mg-PSZ composites using EBSD. Steel Res. Int., Special Issue TRIP matrix composites. In press, 2011.

31. ICDD, ICDD PDF-2 database release 2008, International Centre for Diffraction Data (ICDD), 2008.

32. **Roungos, V.;** **Aneziris, C. G.:** Improved thermal shock performance of Al_2O_3 – C refractories due to nanoscaled additives. Accepted paper for publication in Ceram. Int. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.08.011.

33. **Aneziris, C. G.;** **Hubalkova, J.;** **Barabas, R.:** Microstructure evaluation of MgO – C refractories with TiO_2 - and Al-additions. J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007) 73 – 78.

34. **Wagner, R. S.;** **Ellis, W. C.:** The vapor-liquid-solid mechanism of crystal growth and its application to silicon. Trans. Met. Soc. AIME 233 (1965) 1053 – 1064.

35. **McMahon, G.;** **Carpenter, G. J. C.;** **Malis, T. F.:** On the growth mechanism of silicon carbide whiskers. J. Mater. Sci. 26 (1991) 5655 – 5663.

36. **Silva, P. C.;** **Figueiredo, J. L.:** Production of SiC and Si_3N_4 whiskers in C + SiO_2 solid mixtures. Mater. Chem. Phys. 72 (2001) 326 – 331.

37. **Yang, G.;** et al.: Direct observation of the growth process of silicon carbide nanowhiskers by vapor-solid process. Physica E 39 (2007) 171 – 174.

38. **Gustafsson, S.;** et al.: Alumina/silicon carbide composites fabricated via in situ synthesis of nano-sized SiC particles. Ceram. Int. 35 (2009) 1293 – 1296.

39. **Li, Y. W.;** et al.: Formation of dumbbell-shaped β -SiC whiskers in Al_2O_3 – ZrO_2 – C composite refractories. Interceram Refractories Manual (2005) 20 – 23.

40. **Wu, R.;** et al.: Prism-shaped SiC nanowhiskers. J. Alloys Compd. 453 (2008) 241 – 246.

41. **Guoqi, L.;** et al.: Effect of additives on the properties of Al_2O_3 -graphite material heat-treated in nitrogen atmosphere, in: Proc. Unified Int. Techn. Conf. on Refractories, Mexico, (2001) 1412 – 1417.

42. **Friede, B.;** **Jansen, M.:** Some comments on so called «silicon monoxide». J. of Non-Crystalline Solids 204 (1996) 202 – 203.

43. **Biehl, E.;** **Schubert, U.;** **Kubel, F.:** Reduction of solid silicon monoxide by elemental metals. New J. Chem. 25 (2001) 994 – 998.

44. **Schulmeister, K.;** **Mader, W.:** TEM Investigation on the structure of amorphous silicon monoxide. J. of Non-Crystalline Solids 320 (2003) 143 – 150.

45. **Zhang, S.;** **Mariott, N. J.;** **Lee, W. E.:** Thermochemistry and microstructures of MgO – C refractories containing various antioxidants. J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001) 1037 – 1047.

46. **Bavand-Vandchali, M.;** et al.: The influence of in situ spinel formation on microstructure and phase evolution of MgO – C refractories. J. Eur. Ceram. Soc. 28 (2008) 563 – 569.

Получено 08.06.12

© В. Рунгос, С. Г. Анезерис, Х. Берек, Э. Скиера,
С. Томсер, 2013 г.

Пер. — С. Н. Клявлиня
(ОАО «Комбинат «Магнезит»), 2013 г.

Инновационные технологии получения керамики

К. Т. Н. А. Ю. Омаров, Ю. Г. Трифонов

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

УДК 666.32.11-492.2.004.12

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПОРОШКОВ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Представлены результаты петрографического и рентгенофазового анализов алюмооксидных материалов, полученных из порошков гидроксида алюминия методом химического диспергирования алюминиево-магниевого сплава, содержащих 6 и 12 мас. % магния, и спеченных из них. Обсуждены особенности фазового состава и структуры и проведено сравнение данных фазового анализа, полученных различными методами определения.

Ключевые слова: керамические материалы, порошки гидроксида алюминия, метод химического диспергирования, алюминиево-магниевые сплавы.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие технологии керамики, и прежде всего технологии высококачественных порошков как сырьевых материалов, так и добавок, а также теории спекания показывает, что возможности создания новых видов керамики на основе оксидов и их соединений, в том числе на основе оксида алюминия, далеко не исчерпаны. Разработка новых технологических решений, принципов подбора необходимых порошков способствует созданию новых по качеству материалов и расширению областей их применения [1].

Широкое применение в различных областях промышленности [2] керамических материалов на основе оксида алюминия обусловлено их особым комплексом свойств — высокими температурой эксплуатации, прочностью, термостойкостью, износостойкостью и химической стойкостью. При создании керамики различного функционального назначения основным требованием является получение материала с заданной структурой и с высокими физико-механическими показателями. Цель данной работы — изучение структуры и фазового состава алюмооксидных материалов, полученных из порошка гидроксида алюминия методом химического диспергирования алюминиево-магниевого сплава.

МЕТОДИКА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОПЫТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Опытные образцы алюмооксидной керамики получали в результате проведения следующих технологических операций.

Химическое диспергирование сплава $Al - Mg$ с содержанием магния 6 и 12 мас. % осуществляли путем его обработки 20 %-ным водным раствором едкого натра. Процесс диспергирования проводили в емкости из термостойкого и химически стойкого стекла при непрерывном теплоотводе (с помощью водяной бани) и перемешивании.

Фильтрование осадка осуществляли из маточного раствора и многократно отмывали дистиллированной водой путем вакуумной фильтрации с использованием воронки Бюхнера и колбы Бунзена. Объем воды, затрачиваемый на каждый акт отмывки, составлял 1 л. Было проведено 12 актов отмывки.

Сушку осадка проводили на воздухе при 60 °С до нулевой влажности. При выбранной температуре обеспечивались получение сыпучего сухого продукта и отсутствие прочных агрегатов.

Термообработку осадка проводили на воздухе при 1400 °С в течение 1 ч. При выбранной температуре полностью достигался переход гидроксидных составляющих осадка в их высокотемпературные оксидные модификации. Цель термообработки — снижение усадки отпрессованных образцов при последующем спекании.

Приготовление шихты осуществляли путем смешивания порошкового продукта, полученного в соответствии с предыдущей технологической операцией, с 10 %-ным водным раствором поливинилового спирта (ПВС) марки

MOWIOL 4-88. При минимальном содержании ПВС обеспечивалось получение бездефектных прессовок.

Прессование образцов проводили в стальной пресс-форме на гидравлическом прессе П-50, давление прессования 200 МПа.

Выжигание органической связки (ПВС) проводили в сушильном шкафу СНОЛ-3,5 на воздухе при 350 °С в течение 5 ч.

Спекание образцов проводили на воздухе при 1500 °С в течение 1 ч.

ПЕТРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ АЛЮМООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Методом иммерсионных препаратов анализировали следующие алюмооксидные материалы: материал 1 — сплав Al — Mg (6 %), материал № 2 — сплав Al — Mg (12 %). Петрографическое исследование алюмооксидных материалов проводили методом иммерсионных препаратов [3, 4] в проходящем свете на поляризационном микроскопе «Полам Р-211».

Материал 1. Фазовый состав данного материала представлен кристаллическими фазами α -Al₂O₃ (85 %) и благородной шпинели Al₂MgO₄ (15 %). Структура материала 1 — «блочная», размеры блоков 30 мкм. Внутри блоков фазы α -Al₂O₃ наблюдаются кристаллы изометричной формы с прямыми кристаллографическими гранями размерами (3 ± 0,1) мкм. Внутри блоков фазы Al₂MgO₄ имеются идиоморфные кубические правильные кристаллы размерами (1 ± 0,1) мкм. Шпинель кристаллизуется по границам кристаллов α -Al₂O₃.

Материал 2. Аналогично материалу 1 фазовый состав материала 2 представлен фазами α -Al₂O₃ (75 %) и Al₂MgO₄ (25 %), кристаллизующимися отдельными блоками. Шпинель состоит из плотных блоков кубических кристаллов размерами (4 ± 0,1) мкм. Оксид алюминия представлен в виде блоков с открытыми (1 – 5 мкм) порами, состоящими из короткопризматических кристаллов длиной 3,0 – 4,0 и шириной 1,5 – 2,0 мкм.

Анализ данных, полученных при изучении материалов 1 и 2, показывает, что их структура

представлена кристаллами α -Al₂O₃ и благородной шпинели Al₂MgO₄. Шпинель равномерно закристаллизована по границам кристаллов α -Al₂O₃. Выбранные температурно-временные параметры спекания позволяют сохранить мелкокристаллическую структуру керамики (размер кристаллов α -Al₂O₃ 2 – 3 мкм, Al₂MgO₄ 1 – 4 мкм). Зафиксировано сохранение включений (2 мкм) алюминиевого сплава внутри блоков, состоящих из мелких кристаллов α -Al₂O₃ для материала 2. Это связано со значительной пассивацией поверхности сплава оксидной пленкой и малой газопроницаемостью материала при температуре спекания.

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА АЛЮМООКСИДНОГО МАТЕРИАЛА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

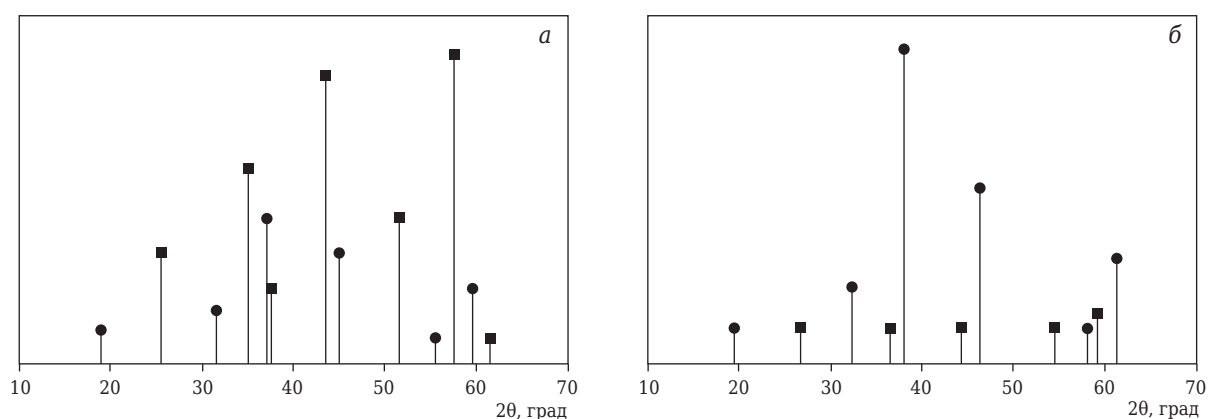
Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на установке ДРОН-3 по стандартной методике [5]. Съемку дифрактограмм вели при отфильтрованном Cu K α -излучении с поверхности изломов образцов и с использованием порошковых проб. Для идентификации фаз использовали данные картотеки ASTM.

Результаты РФА приведены в табл. 1 и показаны на рисунке. Следует отметить, что виды фаз и их количество, определенные с поверхности излома и с применением порошковой пробы, практически совпадают. В материале 1 зафиксированы хорошо закристаллизованные фазы α -Al₂O₃ и MgAl₂O₄. При этом структуру шпинели имеют две фазы, различающиеся периодами кристаллических решеток. Одна из них имеет период решетки $a = 0,8086$ нм, вторая — период решетки $a = 0,8068$ нм. Эти значения позволяют предположить, что первая фаза является твердым раствором MgO в MgAl₂O₄, вторая — твердым раствором Al₂O₃ в MgAl₂O₄. Обе фазы присутствуют в одинаковом количестве, а содержание α -Al₂O₃ превышает суммарное количество этих фаз примерно в 1,7 раза. Кроме того, в материале 1 фиксируются следы γ -Al₂O₃. Наличие низкотемпературных модификаций оксида алюминия (γ -Al₂O₃ и β -Al₂O₃) в малом количестве (в материале 1) и в виде следов (в материале 2) указывает на

Таблица 1. Фазовый состав керамических материалов

Исходный сплав	Кристаллическая фаза	Содержание кристаллической фазы, об. %	Размер области когерентного рассеяния, нм
Al–Mg (6 мас. %)*	α -Al ₂ O ₃	63	Не менее 100
	MgAl ₂ O ₄	37	50
Al–Mg (12 мас. %)	MgAl ₂ O ₄	85	70
	α -Al ₂ O ₃	15	Не менее 100

* Зафиксированы следы γ -Al₂O₃.



Штрих-рентгенограмма материалов 1 (а) и 2 (б): ■ — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; ● — MgAl_2O_4

определенную изотермическую кинетику (при температуре спекания) перестройки решеток низкотемпературных модификаций оксида алюминия в гексагональную, присущую высокотемпературной модификации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В материале 2 в качестве доминирующей фазы зафиксирована алюмомagneзиальная шпинель, представленная двумя компонентами с разными периодами кристаллических решеток. У первой компоненты параметр решетки составляет 0,8080 нм, у второй 0,8028 нм. Содержание первой компоненты в 2 раза выше, чем второй. Кроме того, в материале присутствует $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержание которого меньше, чем содержание шпинели, в 6 раз.

Анализ полученных данных показывает, что увеличение массовой доли магния (от 6 до 12 мас. %) в исходном сплаве Al – Mg закономерно приводит к повышению выхода алюмомagneзиальной шпинели как продукта твердофазной реакции в объеме образца в процессе спекания. Как видно из рисунка, количество и интенсивность рефлексов, соответствующих шпинельной фазе, возрастают по мере увеличения магния в сплаве. Вместе с тем обращает на себя внимание факт значительного превалирования количества шпинельной фазы (85 %) над алюмооксидной $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (15 %) для материала,

полученного из сплава Al – Mg (12 мас. %). Этот факт требует объяснения, поскольку он входит в противоречие с результатами анализа фазового состава петрографическим методом.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДАННЫХ ФАЗОВОГО СОСТАВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ПЕТРОГРАФИЧЕСКИМ И РФА

Сравнение данных по фазовому составу спеченных алюмооксидных материалов, полученных методами петрографическим и РФА (табл. 2), дает удовлетворительное совпадение по идентифицируемым фазам в спеченном материале. У материала 1 вид доминирующих кристаллических фаз ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и MgAl_2O_4), определенный методами петрографическим и РФА, совпадает. Количественное соотношение этих фаз, установленное по данным методикам, различается ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4 = 1,7$ — по методу РФА и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4 = 5,6$ — по петрографическому методу). Такое расхождение может быть связано со статистическим аспектом при использовании петрографического метода анализа.

Для материала 2 петрографический метод фиксирует сохранение малого количества

Таблица 2. Сравнительные данные по фазовому составу, определенному методами петрографическим и РФА

Исходный сплав	Метод РФА		Петрографический метод	
	фаза	содержание фазы, %	фаза	содержание фазы, %
Al – Mg (6 мас. %)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	63	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	85
	MgAl_2O_4	37	MgAl_2O_4	15
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Следы		
Al – Mg (12 мас. %)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	15	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	75
	MgAl_2O_4	85	MgAl_2O_4	25
			Al–Mg (металлическая фаза)	1,5 (сверх 100 %)

включений металлической фазы, сохранившейся в объеме частиц оксидных составляющих. По-видимому, сохранение таких включений становится возможным благодаря пассивации металлических частиц высокоплотными газонепроницаемыми кристаллами оксидной керамической фазы. При этом, вероятно, глубина проникновения рентгеновского излучения недостаточна для появления соответствующих рефлексов, характерных для металла. Поэтому РФА эту фазу не определяет.

У материала 2 наблюдается несовпадение вида доминирующей фазы, идентифицированной используемыми методами. По методу РФА доминирующей фазой является алюмомагнезиальная шпинель, количество которой превышает алюмооксидную фазу в 5,6 раза. Петрографическое исследование дает обратную картину: доминирующей фазой является оксид алюминия, количество которого выше (примерно в 3 раза), чем для алюмомагнезиальной шпинели. Этот факт требует обсуждения, поскольку возможность случайной ошибки при использовании обоих методов исключена.

Для объяснения этого факта можно предположить, что одна из компонент (с меньшим периодом решетки — $a = 0,8080$ нм), представляющих шпинель, имеет орторомбическое искажение кубической решетки за счет присоединения трех молекул оксида алюминия и описывается химической формулой $Al_2MgO_4 \cdot 3Al_2O_3$ (такое соединение было идентифицировано [6]). Другая компонента — шпинель кубической модификации, количество которой в 2 раза меньше, чем шпинели с орторомбическим искажением решетки. Можно полагать, что петрографический метод не идентифицирует и игнорирует шпинельную фазу с орторомбическим искажением решетки в объеме взятого единичного иммерсионного препарата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании данных рентгенофазового и петрографического анализов установлено, что доминирующими фазами в спеченном материале, полученном с использованием метода химиче-

ского диспергирования сплавов Al–Mg, являются оксид алюминия ($\alpha-Al_2O_3$) и алюмомагнезиальная шпинель (Al_2MgO_4). Это не противоречит традиционным представлениям в соответствии с известными диаграммами состояния.

Для материала, полученного из исходного сплава Al–Mg (12 мас. %), методом РФА установлено превалирование шпинельной фазы над алюмооксидной. Это объясняется образованием двух компонент шпинельной фазы: с кубической структурой кристаллической решетки (Al_2MgO_4) и с искаженной орторомбической ($Al_2MgO_4 \cdot 3Al_2O_3$). В результате этого метод РФА определяет рассматриваемую фазу как шпинельную.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации «Соглашение № 14.B37.21.0084».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Лукин, Е. С.** Пористая проникаемая керамика из оксида алюминия / Е. С. Лукин, А. Л. Кутейникова, Н. А. Попова // Стекло и керамика. — 2003. — № 3. — С. 17, 18.
2. **Лукин, Е. С.** Оксидная керамика нового поколения и области ее применения / Е. С. Лукин, Н. А. Макаров, А. И. Козлов [и др.] // Стекло и керамика. — 2008. — № 10. — С. 27 – 31.
3. **Винчелл, А. Н.** Оптические свойства искусственных минералов ; пер. с англ. / А. Н. Винчелл, Г. Винчелл — М. : Мир, 1967. — 526 с.
4. **Митин Б. С.** Методы исследования структуры и свойств порошковых материалов на основе керамики и металлов : учебное пособие МВЦСОО РСФСР / Б. С. Митин, Н. А. Трифонова, Г. А. Фомина, Е. Э. Луцкая. — М. : МАТИ им. К. Э. Циолковского, 1989. — 79 с.
5. **Горелик, С. С.** Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. — М. : МИСиС, 1994. — 328 с.
6. **Infune, T.** A new high pressure form of $MgAl_2O_4$ / T. Infune, K. Fujino, E. Ohtani // Nature (London) — 1991. — Vol. 349. — P. 409 – 411. ■

Получено 15.03.13

© А. Ю. Омаров, Ю. Г. Трифонов, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

MS&T'13[®]

**Materials Science & Technology
2013 Conference & Exhibition
October 27-31, 2013 | Montreal, Quebec Canada**

Д. В. Андреев, К. Т. Н. А. И. Захаров

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

УДК 666.3:539.37

КОМПЛЕКСНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ДЕФОРМАЦИИ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ПРИ ОБЖИГЕ

Предложен комплексный метод прогнозирования деформации керамических изделий, возникающей под действием собственного веса (силы тяжести) в процессе обжига. Его основу составляют метод кручения тонкостенных трубок, метод конечно-элементного моделирования, метод калибровки, включающий испытания образцов материала при консольном изгибе, и метод валидации численного решения. Комплексный метод применим для прогнозирования деформации тонкостенных и полнотелых изделий, изготавливаемых из материалов, в основе реологии которых лежат механизмы вязкого и/или диффузионного течения.

Ключевые слова: керамические изделия, прогнозирование, моделирование, метод конечных элементов (КЭ), калибровка, валидация, деформация, ползучесть, вязкость.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из современных инструментов проектирования керамических изделий являются автоматизированные средства моделирования по методу конечных элементов (КЭ), позволяющие прогнозировать деформацию полуфабрикатов, однако для их применения необходимы адекватная реологическая модель материала и ее экспериментальное обеспечение.

Известно, что при обжиге керамические материалы проявляют нелинейные вязкоупругие свойства [1]. При статическом нагружении их реологию часто представляют механической моделью, сочетающей упругую пружину с демпфером в последовательном соединении, при динамическом — моделью вязкоупругого состояния (рис. 1). Если при статическом нагружении деформация ε в основном является результатом вязкого течения, то в вязкоупругом рассмотрении нет необходимости, и она может быть представлена как чисто вязкое течение, осуществляемое образцом материала за отрезок времени t [2, 3]. При этом, как правило, полагают, что деформации, являющиеся результатом спекания и приложенных напряжений σ , подчиняются принципу суперпозиции [2], а для моделирования реологии подходит простое линейно-вязкое определяющее соотношение (закон Ньютона для вязкого течения) [2 – 4]. Примечательно, что линейный характер соотношения находится в согласии с диффузионными моделями ползучести, представляющими также линейную зависимость между напряжением и скоростью деформации.

Среди тонкозернистых керамических материалов, спекающихся при участии жидкой фазы, к наиболее сложным в аспекте прогнозирования деформации можно отнести материалы группы фарфора ввиду сложного их переменного состава и высокой склонности к деформации из-за образования большого количества жидкой фазы. Глазурованный фарфоровый полуфабрикат в процессе обжига может рассматриваться как изменяющийся по свойствам трехслойный материал, состоящий из фарфоровой основы, глазурного покрытия и промежуточного слоя, имея при этом соответствующую анизотропию механических и других свойств. Собственно спекающийся фарфор также представляет собой сложный микрокомпозиционный материал, включающий с переменным соотношением неоднородную жидкообразную матрицу и такие структурные единицы, как поры и кристаллические фазы [5, 6]. На деформацию полуфабриката могут существенно влиять напряжения, возникающие вследствие разной скорости усадки керамиче-

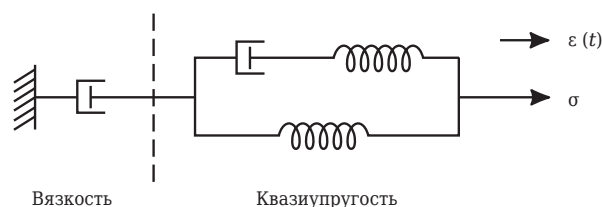


Рис. 1. Механическая модель вязкоупругого поведения: вязкий элемент находится в последовательном соединении с квазиупругой связкой, состоящей из демпфера и двух упругих элементов

ской основы и слоя глазури. В зависимости от материала, способа формования и сушки полуфабрикатов для них в разной степени характерно наличие текстуры, остаточных напряжений и градиентов плотности, что может быть причиной коробления при обжиге и, как следствие, брака изделия; к такому же виду брака приводит их неравномерный прогрев в печи.

Для определения реологических параметров вследствие общей сложности проведения испытаний при высоких температурах обычно используют относительно простые и доступные методы, средства косвенного измерения, калибровочные алгоритмы и др. Например, в работе [7] необходимый ряд данных для моделирования остаточной деформации фарфоровых тарелок по методу КЭ был косвенно определен на основе полученной температурной зависимости модуля Юнга и детального исследования феноменологии спекания.

Теоретические подходы на основе уравнений диффузионного спекания, роста зерен и др. позволяют рассматривать влияние градиента температур на усадку изделия без учета гравитационной составляющей и трения об огнеупорную подложку. Благодаря обобщающей основе теоретические модели, разработанные для прогнозирования деформации полуфабрикатов из различных керамических материалов (например, деталей конструкционной керамики), могут быть применены также для моделирования деформации бытовых фарфоровых и санитарных керамических изделий [8]. Современные теоретические модели могут включать до нескольких десятков различных параметров и уравнений (подмоделей), с числом которых значительно возрастает ошибка моделирования. При реализации таких моделей применяют калибровку параметров, а также их «ручное варьирование». Использование таких инструментов моделирования, как методы Монте-Карло, молекулярной динамики и т. п., скорее уместно для материалов относительно простого строения и лишь вспомогательного характера при разработке теоретических моделей и оценке их параметров.

Для калибровки проводят высокотемпературные испытания, как правило, на сжатие и растяжение геометрически простых полнотелых образцов с измерением их продольного и поперечного размеров при постоянном или циклическом нагружении в процессе обжига. Результаты испытаний сопоставляют с данными моделирования соответствующих КЭ-моделей, вносят поправку в параметры модели материала и повторяют моделирование. Таким образом, посредством итераций добива-

ются максимальной сходимости результатов. Однако вследствие подобного нагружения образцы могут принимать сложную несимметричную форму; в таких случаях количественная оценка деформации неоднозначна и зависит от способа усреднения размеров образца. Как правило, для оценки деформации используют безразмерные параметры с диапазоном значений от 0 до 100 % [9].

Данные виды испытаний с некоторым приближением используют для определения сдвиговой и объемной вязкости полуфабрикатов керамики, зависимости которых от напряжения и температуры (времени) определяют реологические свойства в комплексных моделях деформации и спекания для квазисплошных сред. Пересчет одноосной деформации к деформации сдвига (вязкости по Трутону к вязкости по Ньютону) для материалов со сложной структурой (реологией) характеризуется большой погрешностью, поскольку деформационная стойкость одного и того же материала при растяжении и сжатии может значительно различаться [10]. Учет этого различия также важен непосредственно при моделировании, поскольку в полуфабрикатах сложной формы могут возникать как деформации сжатия, так и исключительно деформации растяжения. Более того, на основе этих видов нагружения не представляется возможным раздельное изучение деформации под нагрузкой и деформации, вызванной спеканием материала (усадки).

Теоретические модели для материалов сложного строения существенно уступают в точности феноменологическим. Несмотря на то что феноменологические модели ориентированы на материал, для которого определялись, модель этого класса может описывать реологию целой группы материалов. Так, реологическое поведение хозяйственного и санитарно-технического фарфора, а также полуфарфора при обжиге не имеет существенных различий, несмотря на известную разницу составов и интервалов спекания, поэтому оно может быть описано общей феноменологической моделью [6].

Различные виды нагружения образцов изгибом, а также методы на их основе, как правило, ориентированы на исследования качественного характера и, строго говоря, непригодны для определения вязкости спекаемого материала. Тем не менее они позволяют испытать многослойный (композиционный) материал в условиях нагружения, близких к реальным, рассматривая его как конструкционный элемент со свойственной ему анизотропией деформации. В расчеты деформации, как правило, вводят

поправки для учета влияния различных факторов, требующих особого внимания (выходящего за область рассматриваемой проблемы), например трения ножек обжигаемых изделий о поверхность огнеупорного основания [7, 8].

Различные современные подходы моделирования, обеспечивающие как весьма относительные или ориентировочные результаты, так и достаточно точные, все большее признание находят на практике. В настоящей статье изложен комплексный метод моделирования деформации сложных тонкостенных керамических изделий при обжиге. Предлагаемый метод позволяет заменить традиционный подход в проектировании, в основе которого лежит экстенсивная последовательность циклов изготовления опытных образцов, используемых для последующей коррекции модели полуфабриката изделия. Его основу составляют испытания материалов методом кручения тонкостенных трубок [11], метод калибровки, включающий испытания образцов материала при консольном изгибе, метод валидации численного решения и собственно метод КЭ-моделирования. Основные положения, принятые при моделировании:

- материал представлен сплошной средой с реологическим поведением, характеризующимся законом Ньютона для вязкого течения;
- объемная деформация (скорость спекания) не зависит от поля напряжений;
- температурное поле однородно.

В настоящей работе использование комплексного метода рассмотрено для задачи прогнозирования деформации изделий из бисквитного (неглазурованного) хозяйственного фарфора при обжиге. Материал относится к группе материалов, обладающих отмеченными выше особенностями, представляющими интерес в аспектах реологии [5, 6] и в целом в вопросах прогнозирования деформации [8]. Последовательность технологических стадий изготовления и обжига образцов, использованных в работе, соответствует традиционной технологической схеме производства тонкостенных изделий из бисквитного фарфора и дополнительно включает стадию предварительного обжига: нагрев со скоростью 10 °С/мин до 900 °С, выдержку при максимальной температуре 30 мин и охлаждение совместно с печью. Все испытания образцов были проведены в течение окончательного обжига по режиму: нагрев со скоростью 10 °С/мин до 890 °С, далее со скоростью 2 °С/мин до 1300 (для метода калибровки) или до 1350 °С (для метода валидации) и охлаждение совместно с печью.

МЕТОД КАЛИБРОВКИ

Для моделирования деформации полнотелых изделий можно использовать данные, полученные в результате испытания образцов при чистом сдвиге [11], пренебрегая влиянием поверхностных явлений на реологию материала, являющимся в этом случае несущественным. Однако для того, чтобы прогнозировать деформацию тонкостенных изделий, необходимо учитывать влияние краевых эффектов, что представляет собой отдельную задачу. Целесообразное решение такого рода задач обеспечивает калибровка переменных. В сложных задачах со множеством факторов, где требуется комплексное решение, калибровка необходима для повышения точности результатов. Кроме того, она дает нетривиальный исследовательский материал для детального анализа причин отклонения прогнозируемых данных от натуральных.

Неучтенные поверхностные явления проявляются в различной степени в зависимости от сложности формы изделия и технологических условий. Метод калибровки должен достаточно узко отличать производимые ими эффекты от характера поведения материала, обрабатываемого основным инструментарием метода моделирования. Примечательно, что калибровка как эмпирический подход может быть применена для учета как одного, так и целого ряда факторов на различных этапах моделирования, причем выбор определяется возможностью проведения тех или иных калибровочных экспериментов.

Калибровка предполагает проведение дополнительных испытаний и анализов с последующим параметрическим включением результатов в процесс расчета КЭ-модели. В поставленной задаче калибровку можно было бы выполнить посредством корректировки экспериментально полученных величин вязкости, но целесообразнее (и, что практически равнозначно, удобнее) реализовать ее алгоритмом корректировки конечного результата.

Особое внимание должно быть уделено постановке испытаний. Из множества видов нагружения были выбраны испытания образцов-консоль на деформацию под собственным весом, потому что они достаточно полно воспроизводят деформацию в виде изгиба, преобладающую в формоизменении тонкостенных изделий при обжиге. В конкурирующих схемах — способах 2 – 4-точечного нагружения образцов-балок на деформацию существенно влияют трение балки об опоры и продольные напряжения, вызываемые термическим рас-

ширением и усадкой. В отличие от 2–4-точечных видов нагружения изгибом консольная схема нагружения выгодно отличается отсутствием необходимости учета и моделирования контакта поверхностей. С другой стороны, погрешность, связанная с высокой чувствительностью данного вида нагружения к неравномерному прогреву образца со сторон верхнего и нижнего слоев (что особенно заметно в температурной области интенсивной усадки [12]) не должна приводить к значительным отклонениям прогноза деформации, поскольку его применение носит вспомогательный характер.

Метод калибровки включает следующие этапы: 1—экспериментальные исследования деформации калибровочного образца; 2—моделирование деформации калибровочного образца по методу КЭ; 3—сравнение и анализ результатов моделирования и экспериментов; 4—применение полученных данных.

Экспериментальные исследования деформации образцов-консолей под действием собственного веса

Образцы-консоли в виде балок прямоугольного сечения вырезали из относительно тонких стенок заготовок цилиндрической формы, которые были отформованы методом сливного шликерного литья и прошли предварительный обжиг.

Оправленные образцы были установлены в печь при помощи несложной оснастки из огнеупорной керамики. Для этого один конец каждого образца жестко зажимали в ней с двух сторон, противоположные концы оставались незакрепленными, выполняя роль консолей. Для устранения поверхностного перегрева образцов рядом устанавливали огнеупорные заслонки, защищающие образцы от излучения карбидкремниевых нагревателей печи. Длина и ширина консольных частей образцов перед испытанием в среднем составили соответственно $4 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ м, толщина $(0,263 \pm 0,016) \cdot 10^{-2}$ м при доверительной вероятности 0,95. Точность их исходной ориентации в горизонтальном положении контролировали визуально при установке в оснастку.

По результатам испытаний средняя стрела прогиба составила $(0,595 \pm 0,16) \cdot 10^{-2}$ м (доверительная вероятность 0,95). Следует отметить, что, несмотря на одинаковые условия изготовления и испытания образцов, величина стрелы прогиба у них существенно различалась, что привело к широкому доверительному интервалу ее оценки.

Моделирование деформации консоли под действием собственного веса

На рис. 2 показана КЭ-модель консоли, построенная со следующими исходными габаритами: длина 0,04000 м, толщина 0,00263 м, ширина 0,00600 м. Комплексную модель материала консоли определяли моделями (характеристиками), представленными ниже.

1. Вязкое поведение, согласующееся с моделью Ньютона, было определено формулой $\dot{\epsilon} = A\bar{\sigma}$, где $\dot{\epsilon}$ — эквивалентная скорость деформации; A — коэффициент пропорциональности; $\bar{\sigma}$ — эквивалентное напряжение [13]. Зависимость коэффициента A от температуры была задана дискретно согласно кривым (рис. 3), вычисленным по формуле $A = 1/(3\mu)$ на основе двух температурных зависимостей вязкости μ при чистом сдвиге, соответствующих касательным напряжениям 5,2 и 82 кПа, определяемым приложенной в течение эксперимента нагрузкой. Исходные реологические данные были получены в работе [11] по методу испытания круглых тонкостенных образцов-трубок кручением. Было показано, что в диапазоне 50–300 кПа и выше для материалов группы фарфора наблюдается ньютоновское течение и, следовательно, вторая кривая по-

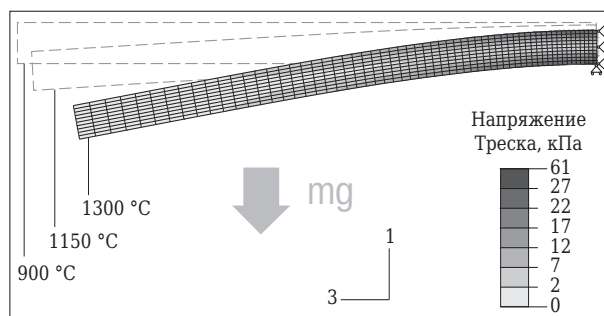


Рис. 2. Деформация КЭ-модели консоли на разных шагах моделирования и распределение наибольшего касательного напряжения

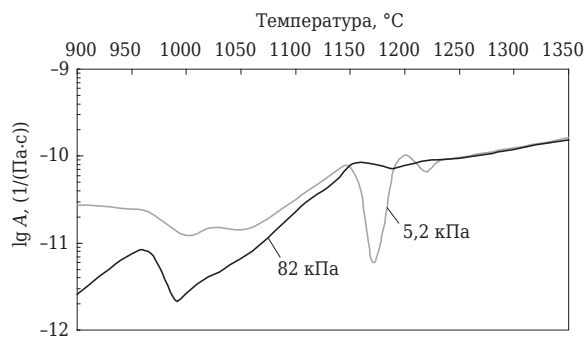


Рис. 3. Температурные зависимости $\lg A$ при различных касательных напряжениях, полученные по результатам испытания тонкостенных трубок при чистом сдвиге

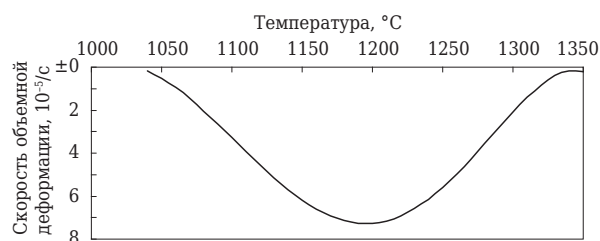


Рис. 4. Температурная зависимость скорости объемной деформации, полученная по результатам испытания тонкостенных трубок при чистом сдвиге

зволяет моделировать деформацию в пределах всего указанного диапазона напряжений.

2. Огневую усадку моделировали заданием скорости объемной деформации. Ее зависимость от температуры была задана дискретно. Анизотропию усадки (скорости деформации) учитывали с коэффициентами анизотропии по осям 1, 2, 3 (толщине, ширине, длине), равными 1,346, 0,869, 0,785 соответственно и рассчитанными как утроенное частное от линейной скорости к скорости объемной деформации. Температурная зависимость скорости объемной деформации (рис. 4) была определена как сумма трех полиномиальных температурных зависимостей скоростей линейных деформаций, соответствующих трем осям анизотропии усадки образцов при испытаниях на сдвиг. Скорости линейных деформаций были рассчитаны на основе полиномиальных зависимостей усадки от температуры, указанных в статье [11]. Следует отметить, что последние использовали также при расчете температурных зависимостей вязкости.

3. Температурная зависимость плотности модельного материала была определена заданием начальной плотности 1590 кг/м^3 , равной экспериментально полученной кажущейся плотности материала образца после предважительного обжига при 900°C . Текущее значение плотности материала на каждом шаге КЭ-моделирования рассчитывали программой на основе этого параметра и объемных изменений.

Длительность первого шага расчета 1 с, следующего 2999 с, что соответствовало повышению температуры от 900 до 1000°C ; далее следовали 60 шагов по 150 с каждый, соответствуя дискретному повышению температуры от 1000 до 1300°C по 5°C .

Моделирование действия силы тяжести с ускорением свободного падения $9,81 \text{ м/с}^2$ было определено на первом шаге с пролонгацией на последующие шаги расчета. Граничные условия, моделирующие жесткую заделку торца консоли, были заданы таким образом, чтобы

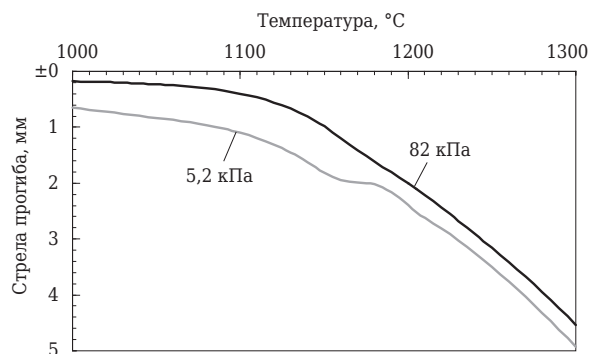


Рис. 5. Температурная зависимость стрелы прогиба консоли, полученная в результате моделирования по методу КЭ при использовании данных испытаний, проведенных при различных касательных напряжениях

при этом не возникали ограничения на объемную деформацию (усадку).

Термическая нагрузка, моделирующая равномерное температурное поле, увеличивающееся дискретно со временем: на первом и втором шагах расчета — 950°C как среднее значение на интервале подъема температуры от 900 до 1000°C , на следующем — 1005°C и далее с дискретным повышением по 5°C до последнего шага, соответствующего температуре 1300°C .

В результате КЭ-моделирования стрела прогиба консоли (рис. 5) при 1300°C составила $0,45 \cdot 10^{-2}$ и $0,49 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ для расчетов, основанных на данных по вязкости, полученных экспериментально при касательном напряжении чистого сдвига 82 и $5,2 \text{ кПа}$ соответственно. Деформация КЭ-модели консоли и распределение наибольшего касательного напряжения (далее по тексту — напряжение Треска, см. критерий Треска [13]) показаны на фронтальном виде (см. рис. 2). В значительной мере максимальные касательные напряжения, определяющие величину прогиба консоли, лежащие в верхнем и нижнем слоях у ее основания, не превышали 27 кПа , в то время как более половины ее объема составляли напряжения менее 3 кПа . В области ребра консоли (правый нижний угол, см. рис. 2), установленного на горизонтальной опоре, фиксирующей вертикальное положение, наблюдалась повышенная концентрация напряжений — до 60 кПа , которая отчасти обусловлена упрощением модельной постановки, что тем не менее не влияло существенно на величину стрелы прогиба. Ввиду того что керамические полуфабрикаты легче деформируются при растяжении, чем при сжатии, напряжения, показанные на рис. 2 в верхнем слое консоли, несколько завышены, а в нижнем, наоборот, занижены.

Следует отметить, что для калибровки на данном этапе заведомо не моделируется ряд факторов, влияющих на деформацию, а именно влияние краевых эффектов (повышенная концентрация микротрещин, атмосферное изменение состава поверхностных слоев, а следовательно, и реологических свойств и др.), «разжижающих» материал на гранях образца. Поэтому величина стрелы прогиба консоли, полученная в результате моделирования по методу КЭ, ожидаемо меньше действительной.

Для определения влияния усадки на деформацию консоли был проведен дополнительный вариант КЭ-моделирования, в котором не учитывали изменение объема. Результаты показали, что влияние усадки (с учетом анизотропии) на стрелу прогиба несущественно, следовательно, моделированием этого фактора на данном этапе можно пренебречь.

Сравнение результатов моделирования и экспериментов

Относительное отклонение результатов моделирования составило 24 и 18 % для расчетов, основанных на данных по вязкости, полученных экспериментально при касательном напряжении чистого сдвига 82 и 5,2 кПа соответственно. Учитывая диапазон максимальных касательных напряжений 15–27 кПа (см. рис. 2), определяющий величину прогиба консоли, и принимая во внимание сложный характер зависимости вязкости от напряжения, целесообразным упрощением была установка средней величины отклонения 21 % в качестве калибровочного коэффициента E_{cant} , предназначенного для коррекции последующих результатов моделирования. Коэффициент E_{cant} отражает степень влияния краевых эффектов на деформацию консоли под действием собственного веса, или, обобщая на произвольную форму, — коэффициент E_f , локально зависит от характера нагружения элемента конструкции полуфабриката и должен увеличиваться с ростом фактора формы f , равного отношению площади поверхности к объему элемента конструкции. Можно принять, что коэффициент E_f находится в прямой пропорциональной зависимости от фактора формы f :

$$E_f = f K_{edge},$$

где коэффициент пропорциональности K_{edge} отражает степень влияния краевых эффектов при данных условиях нагружения и окружающей среды на реологию материала.

Эти условия для материалов изделий, изготавливаемых на производстве, как правило, отличаются от лабораторных условий испытания об-

разцов. Если установлены такие лабораторные условия, при которых влияние краевых эффектов или формы на реологию материала практически отсутствует, то K_{edge} , рассчитанный для производственных условий, характеризуется абсолютной величиной. Этому положению как раз отвечают условия деформации чистого сдвига, реализуемые при кручении образца в виде тонкостенного кольца определенных габаритов [11]. Собственно K_{edge} выступает в моделировании в качестве калибровочной величины, абстрагированной от образца конкретной формы (прямоугольной консоли) посредством фактора формы f . Последний не всегда можно рассчитать вручную, тем не менее его определение при помощи компьютерного обеспечения, в рамках которого может быть проведено КЭ-моделирование, не представляет трудности для изделия практически любой формы.

Далее K_{edge} был найден на основе рассчитанного выше E_{cant} с подстановкой вместо объема V и площади поверхности S соответствующих средних габаритов консоли:

$$K_{edge} = \frac{E_{cant}}{f} = \frac{VE_{cant}}{S} = \frac{0,04 \cdot 0,01 \cdot 0,0026 \cdot 0,21}{2 \cdot 0,04 \cdot 0,01 + 2 \cdot 0,04 \cdot 0,0026 + 0,01 \cdot 0,0026} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ м.}$$

Таким образом, полученное значение K_{edge} позволяет при расчете деформации перейти от нагружения чистого сдвига к условиям нагружения, при которых превалирует деформация изгиба (условия обжига не меняются), тогда как фактор формы f — учесть изменения формы элемента конструкции, например толщины стенки полуфабриката.

МЕТОД ВАЛИДАЦИИ

Валидационная оценка необходима для подтверждения требуемой практическими целями степени достоверности метода прогнозирования посредством проведения собственно прогнозирования с постановкой задачи, максимально отвечающей особенностям предмета моделирования, и сравнения прогноза с результатами соответствующих экспериментов. В рамках исследовательской задачи целесообразно проведение валидации на основе модельной постановки, в которой габариты полуфабриката сведены к минимальным посредством задания компенсирующих граничных условий. В такой постановке сложный объект (форму реального изделия и его поле напряжений) заменяют представительным объектом,

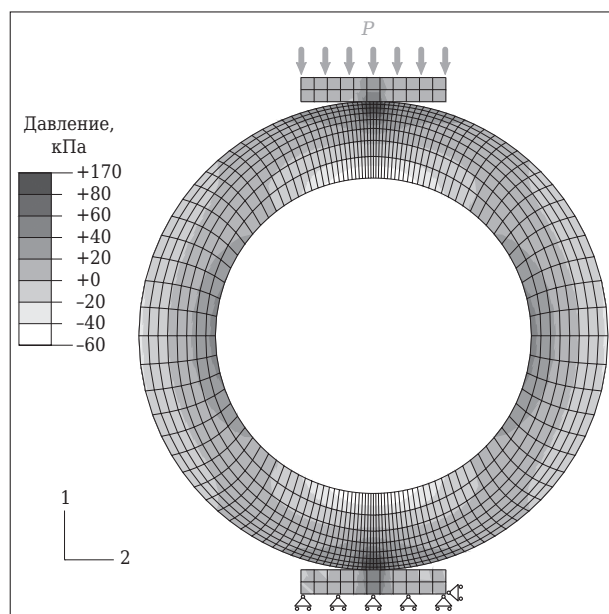


Рис. 6. Модель кольца на шаге расчета, соответствующем температуре 900 °С. Показаны граничные условия и распределение давлений от приложенной нагрузки P

который имеет относительно простые форму и схему нагружения, но обладает локальными конструктивными особенностями сложного изделия. Таким образом, деформация представительного объекта достаточно полно отражает деформационное поведение проектируемого изделия. Например, представительным объектом для массивного керамического изолятора, деформирующегося при обжиге под действием собственного веса, может быть небольшой полнотелый цилиндр соответственно с малой массой (принимаемой равной нулю для КЭ-модели), поставленный на подложку с грузом, приложенным к верхней грани. Для прогнозирования деформации более сложных керамических изделий представительный объект должен реализовывать различные виды напряженного состояния; в качестве такого объекта в работе [14] была использована форма, полученная «выдавливанием» перевернутого Т-образного профиля. При оценке результатов помимо наглядного сравнения используют непосредственно конкретные параметры объекта или безразмерные. Следует отметить, что для валидации не могут быть применены те же постановки экспериментов, которые были использованы для калибровки параметров модели материала.

При определении представительного объекта для композиционных материалов необходимо учитывать анизотропию, нелинейное реологическое поведение и др. Поскольку тонкостенные керамические изделия изготавливают

главным образом методом шликерного литья или раскаткой, в представительном объекте должна быть учтена анизотропия реологических свойств, характерная для соответствующих полуфабрикатов вследствие анизотропии их структуры. В связи с тем что в тонкостенных изделиях преобладают деформации изгиба, для валидации, как и для калибровки, представительным объектом должен быть образец, в котором преобладают изгибающие моменты сил под действием собственного веса или от внешне приложенной механической нагрузки.

В настоящей работе форма кольца была выбрана из множества различных форм, различающихся по своей сложности, как самая оптимальная для лабораторных экспресс-испытаний; она обладала высокой симметрией и хорошо представлена фронтальным видом, что удобно для моделирования (рис. 6) и фоторегистрации формоизменений (рис. 7, а и 8, а). Форма колец проста для формования методом шликерного литья, а также устойчива к исключаемым из рассмотрения дефектам и деформациям, связанным с формованием и сушкой.

В процессе испытаний требуется равномерный прогрев образца со всех сторон. Для этого его размеры должны быть существенно меньше рабочего объема печи, а поверхности защищены от прямого попадания излучения нагревательных элементов. Тем не менее выбор габаритов образцов был ограничен не столько рабочим объемом печи, сколько размерами ее смотрового окна, которое должно вмещать его фронтальную проекцию, фиксируемую фотоаппаратурой. Помимо этого, от размеров окна также зависит то, как глубоко от него должен располагаться образец в печи. Таким образом, при использовании обычной лабораторной печи габариты образца не могут превышать нескольких сантиметров. При таких размерах масса образца не способна обеспечить ему практически важный диапазон напряжений, возникающих под действием собственного веса обжигаемого полуфабриката, но это решается приложением внешней нагрузки (см. рис. 6).

Экспериментальные исследования деформации колец под действием приложенной нагрузки

Условия этапов изготовления образцов-колец были такие же, как и для образцов, предназначенных для испытаний при кручении. Заготовка в виде трубки была отлита в той же форме, которую использовали для формования рабочих частей образцов для кручения [11]. Предварительно обожженную трубку разрезали на

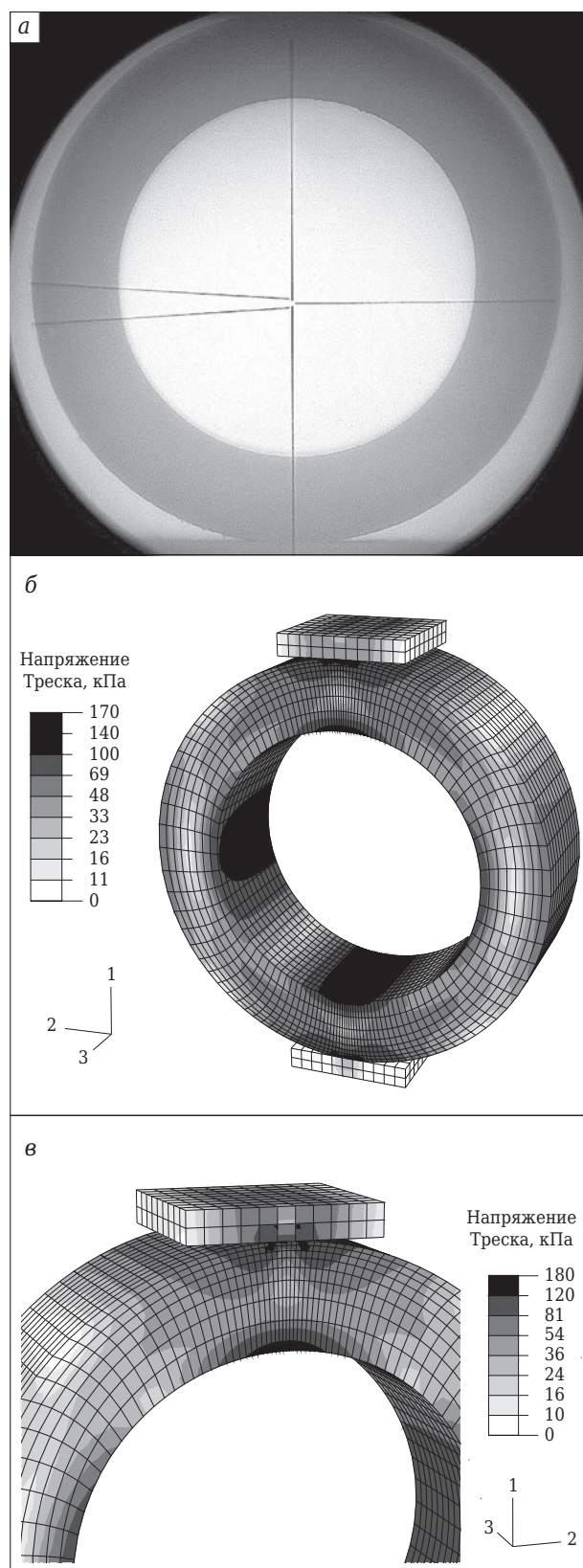


Рис. 7. Образец-кольцо при 900 °С и его модель на соответствующем шаге расчета: а — снимок фронтального вида образца в процессе испытания; б, в — распределение наибольшего касательного напряжения со стороны торца и поперечной плоскости симметрии соответственно

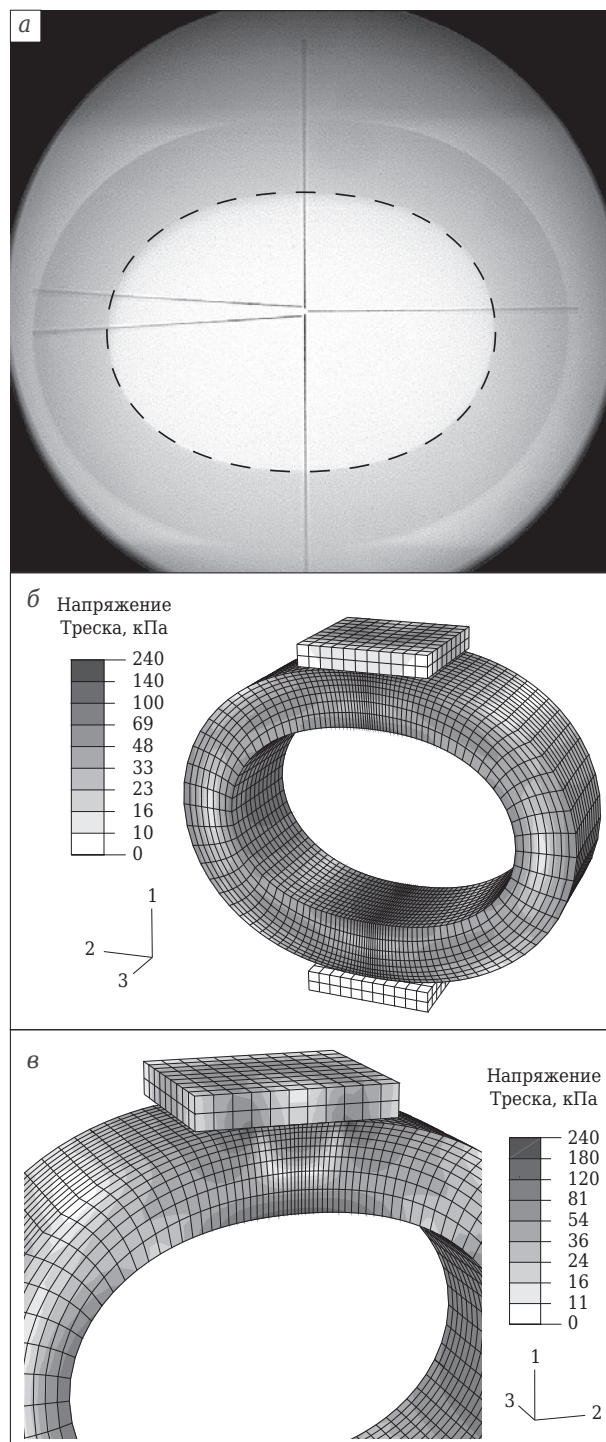


Рис. 8. Сравнение образца-кольца при температуре 1350 °С и его модели на соответствующем шаге расчета: а — фронтальный вид образца в процессе испытания и контур модели (пунктирная линия); б, в — распределение наибольшего касательного напряжения со стороны торца и поперечной плоскости симметрии соответственно

три образца в виде колец. После оправки торцов средние размеры готовых к установке образцов составили: высота вдоль оси $1,127 \cdot 10^{-2}$ м, внешний и внутренний диаметры $0,975 \cdot 10^{-2}$

и $0,657 \cdot 10^{-2}$ м соответственно (толщина стенки $0,318 \cdot 10^{-2}$ м). Образцы были размещены у дальней стенки камеры печи на плоской огнеупорной подставке на равном удалении друг от друга. На них установили огнеупорную плитку, оформленную соответственно в виде равносортного треугольника, и тигель, наполненный корундом, в качестве нагрузки.

Нагрузка, приходящаяся на одно кольцо, составила 108,7 г, что обеспечило величины напряжений, соответствующие диапазону напряжений, возникающих в стенке полуфабриката бытового изделия под действием собственного веса. Режим испытания был такой же, как и при исследовании вязкости. В ходе испытаний наблюдение вели только за одним образцом, сориентированным напротив смотрового окна печи, его деформацию регистрировали посредством катетометра, оборудованного фотокамерой, подключенной к компьютеру. Контур кольца на снимках получались с непостоянными искажениями из-за эффекта «плавающего изображения» вследствие температурного градиента потоков воздуха между нагретым образцом и объективом катетометра. Для нивелирования искажений делали серии снимков в течение 10 с каждая, с интервалами между сериями в 30 – 60 с. Затем контуры изображений каждой серии усредняли в одном результирующем снимке при помощи программы «RegiStax 4», предназначенной для автоматизированного повышения резкости астрофотографий. Таким образом, была получена последовательность снимков, представляющих формоизменение образцов в ходе испытания с шагом деформации, соответствующим периоду 30 – 60 с (первый и последний снимки показаны на рис. 7, а и 8, а соответственно).

Моделирование деформации тонкостенных колец при поперечном сжатии

Моделирование деформации кольца выполнено аналогично проведенному выше моделированию деформации консоли под действием собственного веса, поэтому далее приведены различия в постановке. Для сокращения вычислительного времени моделирования задачу решали для симметричной части моделируемой системы, отсеченной поперечной плоскостью симметрии кольца. КЭ-модель кольца была построена с высотой вдоль оси симметрии (ось 3) $0,5635 \cdot 10^{-2}$ м, остальные размеры были равны средним размерам экспериментальных образцов. Верхнюю и нижнюю плиты моделировали основными элементами с идеально упругим материалом.

Ориентацию анизотропии свойств материала установили в соответствующей цилиндрической системе координат. Зависимость коэффициента A от температуры была задана согласно кривой (см. рис. 3), соответствующей касательному напряжению 82 кПа. Однородное температурное поле с дискретным повышением по 5°C определяли на интервале 1000 – 1350 $^\circ\text{C}$ (шаг 3 – 72) и соответственно было увеличено количество шагов расчета.

Давление на внешней поверхности верхней плиты (см. рис. 6) соответствовало действию силы тяжести от нагрузки, приходящейся на одно кольцо. Для верхней плиты запрещено движение по горизонтали, а для нижней плиты — по всем направлениям. Движение по нормали также было запрещено для поверхности модели кольца, соответствующей поперечной поверхности симметрии образца-кольца. Контактное взаимодействие кольца с верхней (см. рис. 6) и нижней плитами моделировали с коэффициентом внешнего трения 0,3.

Сравнение результатов моделирования и эксперимента

Компьютерная визуализация результатов моделирования показывает их полное качественное соответствие экспериментальным данным: сравнение силуэта внутреннего радиуса образца, за которым велось фотонаблюдение, и контура внутреннего радиуса модели в торцевой плоскости не выявляет различий (см. рис. 8, а); рассмотренные ниже искажения КЭ-модели находятся в полном соответствии с деформированной формой образцов, прошедших испытания. Однако экспериментальные образцы, как и следовало ожидать, имели существенный разброс по величине остаточной деформации, тем не менее по ее характеру также друг от друга не отличались.

Образец в виде кольца, нагруженный поперечной силой, испытывает деформации изгиба, поэтому для него характерно наличие существенных давлений как сжатия, так и растяжения (см. рис. 6). При этом наиболее высокие (по модулю) максимумы напряжений сжатия и растяжения лежат в вертикальной оси симметрии — 170 и 60 кПа соответственно.

Распределению давлений в целом соответствует поле напряжений Треска, т. е. можно говорить, что соотношение соответствующих величин не меняется по объему образца. Диапазон напряжений меняется от нуля до 180 кПа в начале деформации до 240 кПа при конечной. При этом критически важный диапазон напряжений, лежащих в слоях (областях) интенсивной деформации кольца, со-

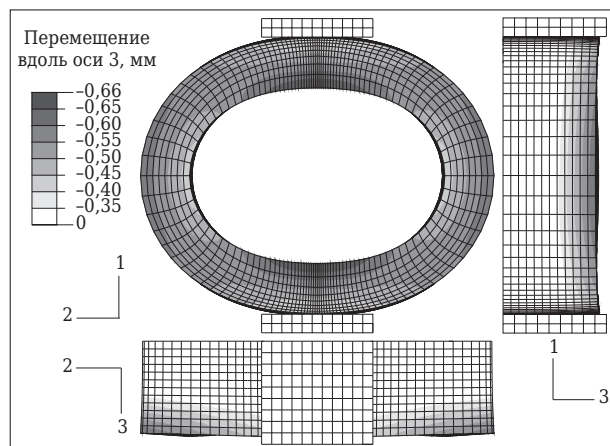


Рис. 9. Деформация образца-кольца в трех проекциях на шаге расчета, соответствующем температуре 1350 °С. Показано распределение продольных перемещений (вдоль оси 3)

ставляет 70 – 140 кПа. Следует отметить, что этот диапазон соответствует напряжению сдвига, при котором получена использованная при моделировании кривая текучести. С развитием деформации увеличиваются поперечная (вдоль оси 2) вытянутость площади контактов, а также напряжения Треска на их границах. Рост этих напряжений обусловлен ростом объемной деформации и сдерживающей силой внешнего трения. Были проведены дополнительные КЭ-расчеты с установкой различных величин коэффициента внешнего трения, результаты которых показали пренебрежимо малое влияние напряжений (коэффициента) внешнего трения на общую деформацию кольца несмотря на их высокие пиковые значения.

В направлениях к поперечной плоскости сечения кольца градиент напряжений возрастает в связи с искажением формы в результате продольных деформаций (вдоль оси 3). Искажения формы оказываются существенными (рис. 9). Следует отметить характерные области коробления. Торцевые поверхности областей сжатия выступают наружу, в то время как области растяжения сужаются. В результате изначально плоские торцы образца образуют изогнутую поверхность. При этом максимумы продольной деформации обнаруживаются в горизонтальной (с локальным наклоном поверхности торца наружу кольца) и продольно-вертикальной (с наклоном внутрь) плоскостях симметрии кольца. Таким образом, развитие деформации образца приводит к овализации его исходной круглой формы с некоторым отставанием в развитии деформации в области поперечной плоскости симметрии от овализации в областях торцевых поверхностей.

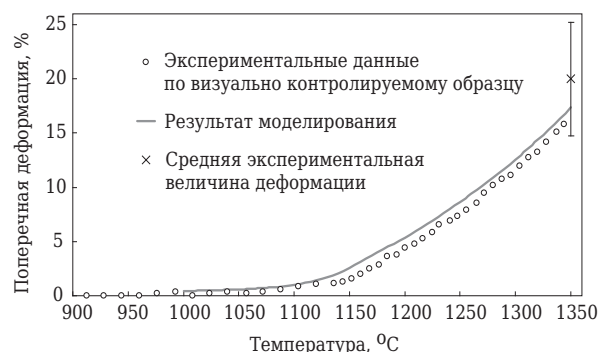


Рис. 10. Температурные зависимости поперечной деформации образца-кольца

Для количественного сравнения результатов моделирования и экспериментов использовали функцию $D(w, h)$, определяющую долю деформации кольца:

$$D = \frac{w - h}{w + h} \cdot 100 \%,$$

где w и h — соответственно длины горизонтальной и вертикальной осей овала, лежащего в торцевой плоскости внутренней окружности исходного кольца.

Удобство использования этой функции состоит в том, что она выражает долю деформации кольца безотносительно к усадке (габаритному масштабу) и учитывает характер его деформации при поперечном сжатии таким образом, что ее значения лежат в диапазоне от нуля (при отсутствии деформации) до 100 % при касании друг другом верхней и нижней поверхностей внутренней стенки кольца.

Графические данные роста доли деформации кольца в течение обжига показывают (рис. 10), что ее величины, полученные как в результате моделирования, так и по экспериментальным данным, рассчитанным на основе измерений геометрии кольца по фотоснимкам, ниже средней доли конечной деформации, определенной после обжига по размерам трех образцов. Причины этих различий в том, что при моделировании не было учтено влияние краевых эффектов, а образец, за которым велось фотонаблюдение, имел пониженную температуру нагрева по сравнению со средней, поскольку находился ближе к смотровому окну печи. Таким образом, при температуре 1350 °С по данным экспериментов $D = (20 \pm 5) \%$ при доверительной вероятности 0,80 и $D = 17,4 \%$ по результатам КЭ-моделирования, соответственно, относительное отклонение КЭ-моделирования составило 13 %.

Чтобы результаты моделирования деформации включали данные калибровки, учиты-

вающие степень влияния краевых эффектов, были найдены фактор формы f для образца в виде кольца

$$f = \frac{S}{V} = \frac{1,48 \cdot 10^{-3}}{1,83 \cdot 10^{-6}} = 807 \text{ м}^{-1}$$

и калибровочный коэффициент E_f

$$E_f = fK_{edge} = 807 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} = 0,17.$$

Таким образом, деформация кольца, рассчитанная посредством моделирования с учетом калибровочного коэффициента, превысила деформацию, полученную в результате эксперимента, с относительным отклонением 4,7 %. Полученное завышение величины модельной деформации кольца обусловлено прежде всего недостатком экспериментальной части, заключающимся в отмеченном выше различии температурных условий проведения калибровочного и валидационного экспериментов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный комплексный метод позволяет прогнозировать деформацию керамических изделий, возникающую под действием собственного веса в процессе обжига, с достаточным для большинства практических применений порядком точности. Его основу составляют вполне доступные для лабораторного применения методы, оборудование и программное обеспечение. Решения задач по изложенной методике достаточно просты и не требуют высокой квалификации в области прикладной механики, программирования и др. Метод подходит для материалов, в основе реологии которых лежит прямая пропорциональная зависимость скорости деформации от напряжения, т. е. механизмы вязкого, диффузионного течения и др.

Для учета специфики деформационного поведения изделий различных форм в конкретных условиях обжига определена процедура калибровки расчетных данных. Она имеет особое значение для тонкостенных полуфабрикатов, однако для массивных полнотелых изделий может быть исключена.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бакунов, В. С. Оксидная керамика: спекание и ползучесть / В. С. Бакунов, А. В. Беляков, Е. С. Лукин, У. Ш. Шаяхметов. — М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. — 584 с.
2. Bordia, R. K. On constrained sintering / I. Constitutive model for a sintering body / R. K. Bordia, G. W. Scherer // *Acta Metall.* — 1988. — Vol. 36, № 9. — P. 2393 – 2397.
3. Cai, P. Z. Determination of the mechanical response of sintering compacts by cyclic loading dilatometry / P. Z. Cai, G. L. Messing, D. J. Green // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1997. — Vol. 80, № 2. — P. 445 – 452.
4. Gillia, O. Viscosity of WC-Co compacts during sintering / O. Gillia, C. Josserrond, D. Bouvard // *Acta Mater.* — 2001. — № 49. — P. 1413 – 1420.
5. Porte, F. Creep Viscosity of Vitreous China / F. Porte, R. Brydson, B. Rand [et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2004. — Vol. 87, № 5. — P. 923 – 928.
6. Андреев, Д. В. Структура и реология фарфорового полуфабриката при обжиге // Д. В. Андреев, А. И. Захаров // *Стекло и керамика.* — 2011. — № 10. — С. 18 – 25.
7. Andreev, D. V. Structure and rheology of semivitreous porcelain during kilning / D. V. Andreev, A. I. Zakharov // *Glass and Ceram.* — 2012. — Vol. 68, № 9/10. — P. 330 – 336.
7. Gaillard, J. M. Prediction of Tableware Deformations Using a Finite Elements Analysis and the Measurements of Physical Parameters in Process Conditions / J. M. Gaillard, C. Gault, J. C. Glandus, P. Petrault // *Ceramics Today — Tomorrow's Ceramics.* — 1991. — P. 333 – 341.
8. Kraft T. Simulation des Brennprozesses bei der Herstellung von Gebrauchskeramiken / T. Kraft, H. Riedel, F. Raether, F. Becker // *Keramische Zeitschrift.* — 2002. — Bd. 54. — S. 374 – 381.
9. Olevsky, E. A. Effect of gravity on dimensional change during sintering, II. Shape distortion / E. A. Olevsky, R. M. German, A. Upadhyaya // *Acta Mater.* — 2000. — № 48. — P. 1167 – 1180.
10. Якушка В.-П. П. Особенности ползучести керамики и огнеупоров при разных видах нагружения : автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Каунас, 1983. — 16 с.
11. Андреев, Д. В. Исследование реологии спекающихся стеклокристаллических материалов методом кручения тонкостенных трубок / Д. В. Андреев, А. И. Захаров // *Новые огнеупоры.* — 2012. — № 1. — С. 36 – 44.
12. Andreev, D. V. Study of the rheology of sintered glass ceramic materials by torsion of thin-walled tubes // D. V. Andreev, A. I. Zakharov // *Refractories and Industrial Ceram.* — 2012. — Vol. 53, № 1. — P. 31 – 39.
12. Андреев, Д. В. Исследование деформационного поведения фарфора в процессе обжига методом консольных образцов : тез. конф. «Успехи в химии и химической технологии. Том XXII» / Д. В. Андреев, А. И. Захаров, О. М. Колесникова. — М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2008. — № 7 (87). — С. 47 – 49.
13. Мейз, Дж. Теория и задачи механики сплошных сред / Дж. Мейз. — М.: Мир, 1974. — 320 с.
14. Blaine, D. C. Computer modelling of distortion and densification during LPS of high-performance materials [электронный ресурс] / D. C. Blaine, R. M. German, S. Park. — Режим доступа : <http://www.cavs.msstate.edu/publications/2005-24.pdf> (дата обращения 09.04.2010). ■

Получено 26.07.13

© Д. В. Андреев, А. И. Захаров, 2013 г.

Д. Т. Н. В. В. Кузин, д. т. н. С. Н. Григорьев, к. т. н. М. А. Волосова

ФГБОУ ВПО МГТУ «Станкин», Москва, Россия

УДК 666.762.93:669.056.9

ВЛИЯНИЕ ПОКРЫТИЯ TiC НА НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ПЛАСТИНЫ ИЗ ВЫСОКОПЛОТНОЙ НИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ В УСЛОВИЯХ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ТЕРМОУПРУГОСТИ

Приведена оригинальная методика, с использованием которой получены зависимости, описывающие связь толщины и теплопроводности покрытия TiC с температурами, перемещениями и напряжениями в пластине из нитридной керамики в условиях нестационарной термоупругости. Отмечена возможность управления напряженно-деформированным состоянием деталей из высокоплотной керамики в условиях нестационарной термоупругости за счет нанесения покрытий.

Ключевые слова: пластина, покрытие, нитридная керамика, напряженно-деформированное состояние, нестационарная термоупругость.

ВВЕДЕНИЕ

Экспертные прогнозы ресурса деталей из высокоплотной керамики, применяемых в тепловых и энергетических установках, очень часто не соответствуют реальному времени их эффективной эксплуатации. Основная причина этого несоответствия заключается в том, что эти детали эксплуатируются на нестационарных режимах [1]. Эти условия эксплуатации формируют значительно более сложный комплекс внешних нагрузок на керамической детали по сравнению со стационарными режимами. Под действием этих нагрузок более интенсивно зарождаются и развиваются трещины в поверхностном слое хрупких деталей, что в том числе приводит к их внезапным отказам [2, 3]. Особую опасность представляют переходные процессы, протекающие в керамике под действием циклических тепловых нагрузок [4].

Возможным путем решения этой проблемы является нанесение на керамику покрытий [5, 6]. В публикации [7] показана возможность управления напряженно-деформированным состоянием керамических деталей за счет покрытий на стационарных режимах эксплуатации. Однако влияние покрытия на напряженно-деформированное состояние деталей из высокоплотной керамики в условиях нестационарного теплового режима изучено недостаточно. Поэтому поставлена задача — исследовать влияние основных характеристик покрытия на напряженно-деформированное состояние деталей из высокоплотной нитридной керамики в условиях нестационарной термоупругости.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Решение сформулированной задачи практически невозможно осуществить экспериментальными методами. Поэтому в исследовании применили компьютерное моделирование, методика которого разработана на основе методологического подхода, изложенного в работах [8 – 10].

Первоначально построили микроструктурную модель керамической детали $D1$, которая при эксплуатации контактирует с деталью $D2$ из другого материала (рис. 1, а). Деталь $D1$ выполнена из высокоплотной керамики и имеет покрытие на рабочих поверхностях. Контакт деталей происходит по двум поверхностям. Деталь $D2$ передает эксплуатационные нагрузки (ударные F , силовые P и тепловые Q) на деталь $D1$, причем эти нагрузки действуют на контактных площадках длиной l_1 и l_2 .

На основе этой микроструктурной модели разработана расчетная схема. При ее создании приняли следующие допущения: 1 — рассматривается плоская задача; 2 — керамика и покрытие являются однородными и бездефектными материалами (поры и трещины не являются компонентами их структуры); 3 — отсутствуют пластические деформации керамической пластины и металлической детали; 4 — ударные нагрузки, действующие на пластину, заменяются сосредоточенными силами.

Разработанная расчетная схема (рис 1, б), характеризует конструкцию, базовым элементом которой является пластина из «однородной» высокоплотной керамики $D1$, имеющая кромку с радиусом округления r . На горизонтальной и вертикальной поверхностях этой

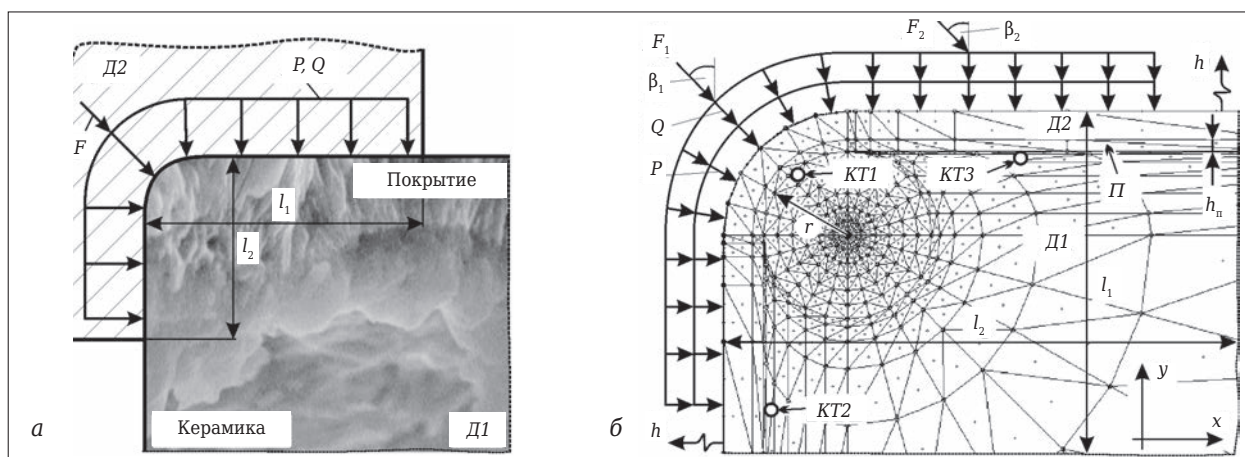


Рис. 1. Микроструктурная модель (а) и расчетная схема (б)

пластины расположены N слоев толщиной d_j ($j = 1, 2, \dots, N$), причем каждый из этих слоев может задаваться собственными свойствами. Следует отметить, что определенное число из N слоев может быть использовано в качестве покрытия, а другие слои — в качестве контактирующей пластины $D2$. Свойства керамики и материалов слоев характеризуются плотностью ρ , модулем упругости E , теплопроводностью λ (T), теплоемкостью c_p (T), ТКЛР и коэффициентом Пуассона μ .

На внешний контур N -го слоя этой конструкции действуют: 1 — зависящие от времени сосредоточенные силовые нагрузки F_i , направленные под углами β_i к оси y ; 2 — распределенные силовые нагрузки P ; 3 — тепловые потоки Q . Сосредоточенные силовые нагрузки F_i могут действовать в любых точках контактных площадок l_1 и l_2 , а распределенные силовые нагрузки P и тепловые потоки Q на любых участках этих контактных площадок. В расчетах также учитываются конвективные потери тепла с коэффициентом теплообмена h на свободных от теплового потока частях контура N -го слоя.

С использованием этой расчетной схемы теоретически построена математическая модель керамической пластины, основанная на решении двухмерных задач теорий теплопро-

водности и упругости с использованием метода конечных элементов [9]. Для решения задачи нестационарной термоупругости разработан алгоритм, реализованный в виде автоматизированной системы термopрочностных расчетов керамических пластин RKS-ST v.1.0 [10].

В настоящей работе исследовали керамическую пластину $D1$ из нитрида кремния. В качестве покрытия использовали один слой карбида титана, а в качестве пластины $D2$ — один слой из стали 3Х3МЗФ. Свойства этих тугоплавких соединений и стали приведены в табл. 1, причем свойства, зависящие от температуры, задавали формулами. В работе [11] приведен подробный список справочников и монографий, из которых позаимствованы значения свойств, представленные в табл. 1.

Расчеты выполнены для керамической пластины $D1$ со следующими параметрами: $r = 50$ мкм, $n_1 = 6$, $n_2 = 6$, $n_3 = 6$, $n_4 = 4$, $c = 1,5$ (совокупность параметров n используется при автоматической генерации конечных элементов в расчетной схеме). Керамическую пластину нагружали двумя сосредоточенными силами $F_1 = F_2 = 0,01$ Н ($\beta_1 = \beta_2 = 45^\circ$), распределенной силовой нагрузкой $P = 10^8$ Па и тепловым потоком $Q = 1,4 \cdot 10^8$ Вт/м². При этом с поверхностей керамической пластины, свободных от теплового потока, обеспечивали тепло-

Таблица 1. Свойства тугоплавких соединений и стали

Свойства	Si ₃ N ₄	TiC	Сталь 3Х3МЗФ
ρ , кг/м ³	3,2	4,9	7,8
E , ГПа	300	484	220
μ	0,25	0,22	0,3
ТКЛР (20 – 1500 °С), 10^{-6} 1/град	3,2	7,95	15,2
λ , Вт/(м · град)	$1001,7 T^{-0,63}$	$23,2 e^{0,0002T}$	$37,244 e^{-0,0001T}$
c_p , кДж/(кг · град)	$1342,9 + 200,4 \cdot 10^{-3} T - 96,8 \cdot 10^5 T^{-2}$	$556,7 - 8 \cdot 10^{-2} T - 2 \cdot 10^7 T^{-2}$	$387,55 e^{0,001T}$

Таблица 2. Расположение и характеристика КТ

КТ	Расположение	Перемещения (узел)	Температура и напряжения (конечный элемент)
КТ1	Центральная часть кромки	4	166
КТ2	Вертикальная поверхность	240	603
КТ3	Горизонтальная поверхность	222	570

отвод в окружающую среду с коэффициентом теплоотдачи $h = 10^5 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{град)}$.

Для количественной оценки и анализа перемещений u , v , температур T и напряжений σ в керамических пластинах использовали контрольные точки (КТ), под которыми понимали фиксированные узлы или конечные элементы конструкции. В качестве базовых использовали три КТ, расположенные в керамике на границе с покрытием (см. рис. 1 и табл. 2). Зависимости на рисунках, относящиеся к определенным КТ, имеют в обозначениях соответствующие индексы (например, для КТ1 — u^1 , T^1 и σ^1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы изучали напряженно-деформированное состояние пластины из Si_3N_4 без покрытия в условиях неустановившейся термоупругости. Установлено, что в КТ1 этой пластины формируются наибольшие значения температуры, под действием которой происходят наибольшие перемещения, а также фиксируются наибольшие значения напряжений. Поэтому в дальнейшем анализе результатов исследования уделяли особое внимание именно этой КТ.

Результаты исследования температуры, перемещений и напряжений в КТ1 пластины из Si_3N_4 при нагреве, на которую также действуют силовые нагрузки, показаны на рис. 2. Видно, что все кривые на этих графиках имеют достаточно сложную форму. Однако задача анализа влияния длительности нагрева τ на температуру, перемещения и напряжения значительно упрощается в том случае, если τ условно разделить на четыре характеристических диапазона (1 – 4, см. рис. 2). Последовательно рассмотрим изменения температуры, перемещений и напряжений в КТ1 пластины из Si_3N_4 без покрытия в этих характеристических диапазонах.

Влияние длительности нагрева на изменение температуры в керамической пластине описывается наиболее просто. В характеристических диапазонах 1, 2 и 3 температура постепенно повышается до $T_1 = 1331^\circ\text{C}$, $T_2 = 1437^\circ\text{C}$ и $T_3 = 1469^\circ\text{C}$ соответственно (рис. 3, а). Однако, как видно из графика $T - \tau$, интенсивность

прироста температуры в каждом последующем характеристическом диапазоне уменьшается. В характеристическом диапазоне 4 (или через $\tau = 0,15 \text{ с}$ после начала нагрева) температура в КТ1 керамической пластины выходит на стационарный режим ($T_3 = T_4$) и далее не изменяется.

Кривые изменения горизонтальных u и вертикальных v перемещений КТ1 пластины из Si_3N_4 при нагреве имеют более сложный

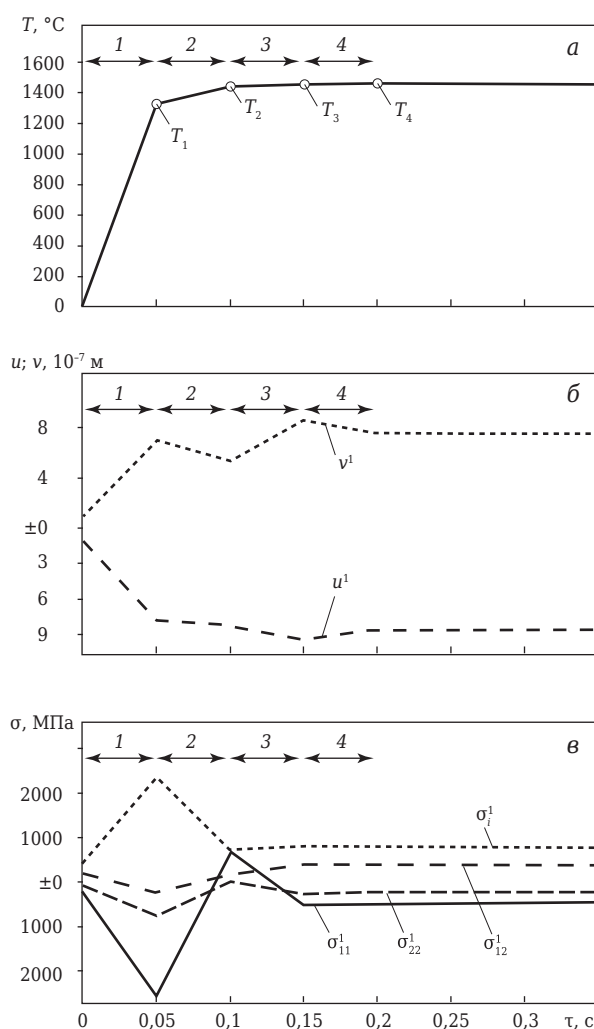


Рис. 2. Влияние длительности нагрева на температуру (а), перемещения (б) и напряжения (в) в КТ1 пластины из Si_3N_4 при нагреве ($F_1 = F_2 = 0,01 \text{ Н}$; $\beta_1 = \beta_2 = 45^\circ$; $P = 10^8 \text{ Па}$; $Q = 1,5 \cdot 10^8 \text{ Вт/м}^2$; $h = 10^5 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{град)}$; D2 – 3ХЗМЗФ)

характер (см. рис. 2, б). В характеристическом диапазоне 1 значения перемещений этой КТ резко увеличиваются, в результате чего она смещается практически симметрично осям координат. В характеристическом диапазоне 2 горизонтальные перемещения продолжают увеличиваться с меньшей скоростью, а вертикальные уменьшаются. В характеристическом диапазоне 3 u и v увеличиваются, а в диапазоне 4 постепенно уменьшаются и выходят на стационарный режим.

Наиболее сложный вид имеют кривые, характеризующие изменение напряжений σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i ($\sigma_i = \sqrt{\sigma_{11}^2 - \sigma_{11}\sigma_{22} + \sigma_{22}^2 + 4\sigma_{12}^2}$) в КТ1

пластины при нагреве (рис. 2, в). Резкое повышение температуры в характеристическом диапазоне 1 приводит к значительному увеличению напряжений σ_{11} , σ_{22} и σ_{12} , в результате чего повышается интенсивность напряжений σ_i до 2374 МПа. В характеристическом диапазоне 2 σ_{11} , σ_{22} и σ_{12} уменьшаются, причем σ_{11} и σ_{12} меняют знак с «-» на «+». По этой причине происходит уменьшение σ_i до 805 МПа. В следующем диапазоне σ_{11} уменьшаются со сменой знака, а σ_{22} и σ_{12} увеличиваются. В результате этих изменений σ_i несколько повышается. В характеристическом диапазоне 4 σ_{11} , σ_{22} и σ_{12} незначительно изменяются и выходят на стационарный режим. Напряжения σ_{11} выходят на стационарный режим на уровне 465 МПа, напряжения σ_{22} — на уровне 246 МПа, напряжения σ_{12} — на уровне 358 МПа; σ_i в КТ1 пластины из Si_3N_4 через $\tau = 0,2$ с после начала нагрева достигает 738 МПа и стабилизируется на этом уровне.

На втором этапе работы изучали напряженно-деформированное состояние пластины из Si_3N_4 с покрытием из карбида титана в условиях неустановившейся термоупругости. Зависимости, характеризующие влияние длительности нагрева τ на напряжения σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i в КТ1 керамической пластины с покрытием TiC разной толщины, находящейся под действием смешанной нагрузки, показаны на рис. 3.

Анализ графиков показывает общее положительное влияние покрытия TiC на напряженно-деформированное состояние пластины из Si_3N_4 при нагреве. Весьма показательными являются изменения σ_i в КТ1 керамической пластины. Например, σ_i в КТ1 пластины без покрытия через $\tau = 0,05$ с после начала нагрева достигает 2300 МПа (см. рис. 2); в этой же КТ пластины с покрытием толщиной $h_n = 2$ мкм зафиксирована $\sigma_i = 465$ МПа. Это свидетельствует о том, что даже весьма тонкая пленка TiC

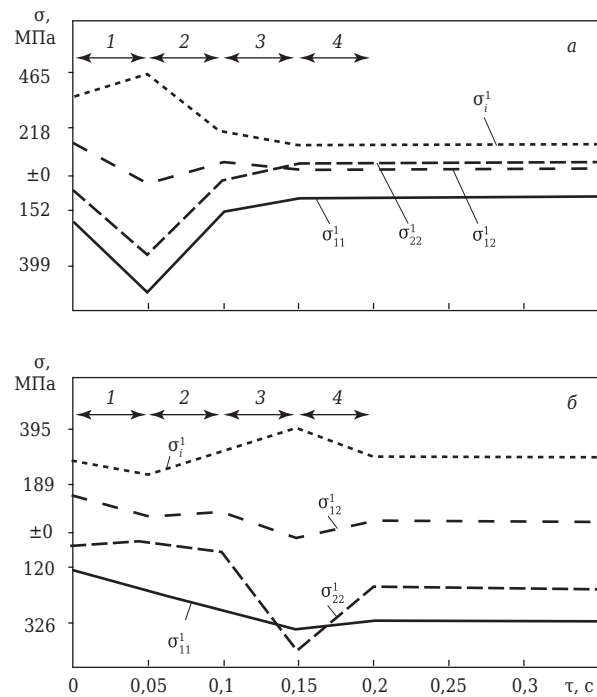


Рис. 3. Влияние толщины покрытия TiC на напряжения в КТ1 пластины из Si_3N_4 при нагреве ($F_1 = F_2 = 0,01$ Н; $\beta_1 = \beta_2 = 45^\circ$; $P = 10^8$ Па; $Q = 1,5 \cdot 10^8$ Вт/м²; $h = 10^5$ Вт/(м²·град); D2 — 3ХЗМЗФ): а — $h_n = 2$ мкм; б — $h_n = 10$ мкм

способна уменьшить σ_i в керамической пластине практически в 5 раз в условиях нестационарной термоупругости.

Установлено, что характер изменения напряженного состояния керамической пластины с покрытием TiC толщиной $h_n = 2$ мкм в характеристических диапазонах 1 и 2 при нагреве не изменяется по сравнению пластиной без покрытия. Однако при этом значительно сужается диапазон изменения σ_i до 348–495–170 МПа, причем уменьшение σ_i происходит плавно в характеристических диапазонах 2, 3 и 4 за время $\tau = 0,15$ с.

Увеличение толщины покрытия TiC до 10 мкм крайне благоприятно действует на напряженное состояние пластины из Si_3N_4 при нагреве. В характеристическом диапазоне 1 σ_i уменьшается с 276 до 220 МПа, а затем в течение $\tau = 0,1$ с плавно увеличивается до 395 МПа. В характеристическом диапазоне 4 σ_i уменьшается и выходит на стационарный уровень со значением 280 МПа.

Столь благоприятное действие покрытия TiC на напряженно-деформированное состояние пластины из Si_3N_4 можно объяснить комплексным действием теплового и силового факторов. Во-первых, происходит снижение температуры в керамической пластине, причем с увеличением толщины покрытия дей-

ствие этого эффекта усиливается. Например, температура в *КТ1* керамической пластины без покрытия при выходе на стационарный режим составляла $T_4 = 1469^\circ\text{C}$, с покрытием TiC толщиной 2 мкм $T_4 = 1431^\circ\text{C}$, с покрытием толщиной 10 мкм $T_4 = 1323^\circ\text{C}$. Во-вторых, покрытие TiC заметно снижает напряжения в *КТ1* пластины из Si_3N_4 , которые формируются под действием только силовой нагрузки ($\tau = 0$). Например, в керамической пластине без покрытия σ_i в *КТ1* составила 490 МПа, а покрытие толщиной 2 и 10 мкм уменьшает σ_i до 348 и 270 МПа соответственно.

На третьем этапе исследования изучали влияние теплопроводности покрытия на напряженно-деформированное состояние пластины из Si_3N_4 в условиях неустановившейся теплопроводности. При выполнении этих численных экспериментов приняли, что толщина покрытия во всех экспериментах была одинаковой и составляла 10 мкм. В расчетах использовали два гипотетических тугоплавких соединения. Каждое из этих соединений характеризовалось свойствами, присущими TiC , кроме теплопроводности. При этом первое гипотетическое тугоплавкое соединение имело $\lambda_{\text{п}} = 2,4 \text{ Вт/(м} \cdot \text{град)}$, второе — $\lambda_{\text{п}} = 150 \text{ Вт/(м} \cdot \text{град)}$ при $T = 20^\circ\text{C}$.

В результате экспериментов установлено, что $\lambda_{\text{п}}$ значительно влияет на напряжения, которые формируются во всех *КТ* пластины из Si_3N_4 при ее нагреве. В качестве примера на рис. 4 показаны зависимости, характеризующие изменение напряжений σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i в *КТ1* керамической пластины с покрытием, имеющем разную теплопроводность. Из этих зависимостей видно, что изменение теплопроводности покрытия (при неизменных других свойствах) принципиальным образом меняет напряженное состояние керамической пластины. Покрытия с крайне низкой теплопроводностью оказывают негативное влияние на напряженное состояние керамической пластины (см. рис. 4, а). В этом случае σ_i в *КТ1* пластины из Si_3N_4 увеличивается с 276 до 7180 МПа за $\tau = 0,15 \text{ с}$ (характеристические диапазоны 1–3). В характеристическом диапазоне 4 σ_i уменьшается до 1000 МПа.

Для керамической пластины с покрытием, имеющим $\lambda_{\text{п}} = 24 \text{ Вт/(м} \cdot \text{град)}$, в характеристическом диапазоне 1 σ_i уменьшается с 276 до 220 МПа, а затем увеличивается до 395 МПа (см. рис. 3, б). В характеристическом диапазоне 4 σ_i уменьшается и выходит на стационарный уровень со значением 280 МПа.

Увеличение теплопроводности покрытия до $150 \text{ Вт/(м} \cdot \text{град)}$ приводит к тому, что на

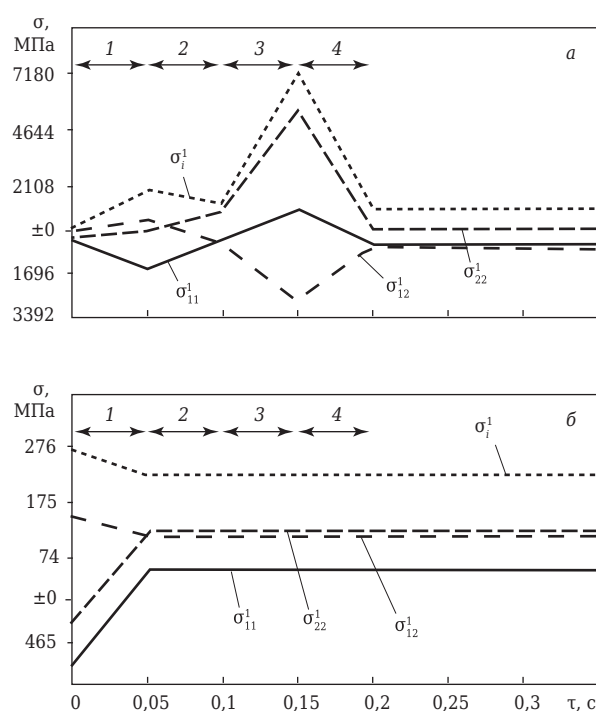


Рис. 4. Влияние теплопроводности покрытия на напряжения в пластине из Si_3N_4 при нагреве ($F_1 = F_2 = 0,01 \text{ Н}$; $\beta_1 = \beta_2 = 45^\circ$; $P = 10^8 \text{ Па}$; $Q = 1,5 \cdot 10^8 \text{ Вт/м}^2$; $h = 10^5 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{град)}$; $D2 - 3\text{ХЗМЗФ}$): а — $\lambda_{\text{п}} = 2,4 \text{ Вт/(м} \cdot \text{град)}$; б — $\lambda_{\text{п}} = 150 \text{ Вт/(м} \cdot \text{град)}$

кривых $\tau - \sigma$ отсутствуют катастрофические увеличения напряжений σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i в *КТ1* керамической пластины (рис. 4, б). При этом σ_i уменьшается от 276 до 230 МПа в характеристическом диапазоне 1 и стабилизируется на этом значении. Это означает, что благодаря высокой теплопроводности покрытия напряженное состояние пластины из Si_3N_4 приобретает высокий уровень стабильности в условиях нестационарной термоупругости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Решение поставленной в настоящем исследовании задачи обеспечила созданная оригинальная методика. В ее основе находятся разработанные микроструктурная модель, расчетная схема и математическая модель керамической детали с покрытием, которая контактирует с другой деталью. Для исследования напряженно-деформированного состояния этой пластины в условиях нестационарной термоупругости разработан алгоритм, реализованный в виде автоматизированной системы термочастотных расчетов.

В результате моделирования напряженно-деформированного состояния пластины из Si_3N_4 установлены взаимосвязи толщины и теплопроводности покрытия с температурой,

перемещениями и напряжениями в условиях нестационарной термоупругости. Эти зависимости модели показали сложное и в целом благоприятное влияние толщины и теплопроводности покрытия на напряженное состояние пластины из высокоплотной керамики. Анализ этих зависимостей позволяет сделать вывод о том, что целевое изменение параметров покрытия позволит управлять тепловым и напряженным состоянием керамических пластин.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Эванс, А. Г.** Конструкционная керамика ; пер. с англ. / А. Г. Эванс, Т. Г. Лэнгдон. — М. : Металлургия, 1980. — 256 с.
2. **Писаренко, Г. С.** Деформирование и прочность материалов при сложном напряженном состоянии / Г. С. Писаренко, А. А. Лебедев. — Киев : Наукова думка, 1976. — 416 с.
3. **Кузин, В. В.** Эффективное применение высокоплотной керамики для изготовления режущих и деформирующих инструментов / В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 12. — С. 13 – 19.
- Kuzin, V. V.** Effective use of high density ceramic for manufacture of cutting and working tools / V. V. Kuzin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 51, № 6. — P. 421 – 426.
4. **Полежаев, Ю. В.** Проблемы нестационарного прогрева теплозащитных материалов / Ю. В. Полежаев, В. Е. Китих, Ю. Г. Нарожный // ИФЖ. — 1975. — Т. 29, № 1. — С. 39 – 54.
5. **Волосова, М. А.** Технология и оборудование для нанесения износостойких вакуумно-плазменных покрытий на инструмент из режущей керамики / М. А. Волосова // Справочник. Инженерный журнал. — 2005. — № 8. — С. 46 – 47.
6. **Кузин, В. В.** Разработка и исследование режущих инструментов из нитридной керамики с покрытием / В. В. Кузин // Тракторы и сельскохозяйственные машины. — 2006. — № 9. — С. 48 – 52.
7. **Григорьев, С. Н.** Напряженно-деформированное состояние инструментов из нитридной керамики с покрытием / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, М. А. Волосова // Вестник машиностроения. — 2012. — № 6. — С. 64 – 69.
8. **Кузин, В. В.** Микроструктурная модель керамической режущей пластины / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2011. — № 5. — С. 72 – 76.
9. **Кузин, В. В.** Математическая модель напряженно-деформированного состояния керамической режущей пластины / В. В. Кузин, В. И. Мяченков // Вестник машиностроения. — 2011. — № 10. — С. 75 – 80.
10. **Григорьев, С. Н.** Автоматизированная система термочислотных расчетов керамических режущих пластин / С. Н. Григорьев, В. И. Мяченков, В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2011. — № 11. — С. 26 – 31.
11. **Кузин, В. В.** Инструменты с керамическими режущими пластинами / В. В. Кузин. — М. : Янус-К, 2006. — 160 с. ■

Получено 27.06.13

© В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



12-я международная специализированная выставка «Стеклоэкспо-2013»

29 – 31 октября 2013 г.

МВЦ «Крокус Экспо», пав. № 2
Москва, метро Мякинино

Разделы выставки:

- Производство стекла
- Промышленная переработка стекла
- Машины, оборудование для производства и обработки стекла
- Строительные и ремонтные работы. Инжиниринг
- Упаковочные материалы и оборудование
- **Огнеупорные материалы**
- Сырьевые и вспомогательные материалы. Инструмент
- Научно-исследовательские центры. Технологические разработки
- Охрана труда и окружающей среды

www.exponet.ru

www.steklosouz.ru

С. К. Турнаев¹, д. т. н. В. С. Кийко², Г. М. Кильговатов¹

¹ ТОО «КазМетизПром», г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан

² ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.762.65:66.022.4

ВЛИЯНИЕ ПРОПИТКИ РАСТВОРАМИ КАРБОНАТА НАТРИЯ НА СВОЙСТВА ОКСИДНОЙ БЕРИЛЛИЕВОЙ КЕРАМИКИ

Приведены результаты изучения влияния пропитки образцов ВеО-керамики, полученной из низко- (50 мас. %) и высокообожженного (50 мас. %) порошков ВеО, на физико-химические свойства керамики. Изучена микроструктура керамики. Установлено, что в образцах керамики после пропитки средний размер микрокристаллов меньше, чем у образцов без пропитки. Различие в микроструктуре образцов влияет на их механическую прочность — в образцах керамики после пропитки в растворе Na_2CO_3 она больше, чем у образцов без пропитки.

Ключевые слова: бериллиевая керамика, пропитка, карбонат натрия, пористость, плотность, механическая прочность.

Как установлено [1 – 12], бериллиевая оксидная керамика обладает уникальным комплексом физико-химических свойств, что делает ее перспективной для применения в современной электронике, в новых областях техники и специального приборостроения [1 – 3, 9 – 12]. Одной из важнейших задач является повышение качества оксидной ВеО-керамики и изделий на ее основе. Как известно [13], в составе промышленной ВеО-керамики после спекания содержатся примеси, образующие микро- и макроструктуры, влияющие на ее физико-химические свойства. Примесные фазы железа и углерода влияют на микроструктуру, механические и электрофизические свойства керамики на основе ВеО, что ухудшает качество изделий и ограничивает ее применение, особенно в высокоточной СВЧ-технике [1, 9, 13, 14].

Для повышения качества изделий из ВеО-керамики и уменьшения отрицательного влияния в первую очередь примесей железа и некоторых других примесей на окраску, микроструктуру и электрофизические свойства изделий из ВеО-керамики ранее была предложена технология пропитки пористых керамических заготовок после выжигания органической связки (плотностью $2,1 \text{ г/см}^3$) в водных растворах карбоната лития Li_2CO_3 [1, 7 – 9]. В результате пропитки достигали стабилизации размеров микрокристаллов (получения равномерной зернистой структуры образцов), подавления окраски поверхности и объема изделий, улучшения механических свойств и уменьшения диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$. В публикациях [7, 8, 14] рассмотрено влияние пропитки в

растворе Na_2CO_3 на электронные и электрофизические свойства ВеО-керамики. Установлено [7, 8]: примеси лития и натрия по-разному влияют на электронные, некоторые физико-химические и особенно на люминесцентные свойства ВеО-керамики. Влияние пропитки ВеО-керамики в водных растворах Na_2CO_3 на ее электрофизические свойства описано в статье [14]. Вместе с тем влияние пропитки ВеО-керамики на ее керамические и механические свойства изучено недостаточно. В связи с этим актуально исследование изменений свойств ВеО-керамики до и после пропитки в водном растворе Na_2CO_3 . В настоящей статье приведены результаты изучения изменения микроструктуры, плотности и пористости ВеО-керамики на механическую прочность и преимущественный размер микрокристаллов до и после пропитки в водном растворе Na_2CO_3 .

Образцы керамических изделий из одной и той же партии порошка ВеО, состоящего из низко- (50 мас. %) и высокообожженного (50 мас. %) порошков ВеО, были изготовлены на предприятии ТОО «КазМетиз-Пром» (г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан). Усредненные показатели порошка ВеО и параметры шликера на основе органической связки: удельная поверхность $0,88 \text{ м}^2/\text{г}$, насыпная плотность $0,72 \text{ г/см}^3$, потери при прокаливании $0,06 \text{ мас. \%}$, сумма примесей по девяти элементам $0,12 \text{ мас. \%}$, количество органической связки в шликере $9,8 \text{ мас. \%}$, вязкость шликера $42 \text{ Па}\cdot\text{с}$, литейная способность 74 мм [14]. Следует отметить, что высокообожженный порошок ВеО был получен путем измельчения бракованных керамических изделий и выщелачивания примесей, занесенных в него в процессе дробления и помола.

Таблица 1. Средние значения кажущейся плотности спеченной ВеО-керамики до и после пропитки в водном растворе Na_2CO_3

Температура спекания, К	Кажущаяся плотность образцов, г/см ³	
	до пропитки	после пропитки
2138	2,91	2,90
2153	2,92	2,92
2168	2,93	2,91

Керамические образцы получены по двум технологиям: с пропиткой в растворе Na_2CO_3 для удаления части примесей железа и других примесей и получения керамических изделий однородного белого цвета, равномерной микроструктуры со стабильными электрофизическими свойствами, а также без пропитки [14]. Образцы без пропитки имели серый и темно-серый неоднородный цвет и характеризовались наличием областей с неравномерной микроструктурой и большими различиями показателей электрофизических свойств. Выжигание связки проводили по специальному режиму при 1430 К в течение 10 ч, затем образцы пропитывали в водном растворе Na_2CO_3 . После пропитки образцы сушили и термообработывали на воздухе при температуре около 1300 К. При этом часть примесей, содержащихся в образцах после пропитки, образовывали легкоплавкие эвтектики, которые преимущественно удалялись из них. Далее образцы выдерживали в водном растворе соляной кислоты для выщелачивания оставшихся примесей и эвтектик на их основе, после чего их промывали в проточной дистиллированной воде и сушили. Спекание после сушки пропитанных и не подвергнутых пропитке образцов керамики прово-

дили в вакуумной печи с графитовыми нагревателями непрерывного действия типа СТВ при температуре около 2173 К, а также в шахтной печи на трех уровнях, где температура изменялась в пределах 2138–2168 К. Форвакуум в печах составлял $6 \cdot 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Образцы для исследований до и после пропитки были получены в виде дисков, пластин и стержней.

На спеченных керамических образцах до пропитки наблюдались присутствие темных и светлых пятен и полигонально-зернистая структура. Пропитка в растворе Na_2CO_3 сопровождалась равномерной белой окраской керамики. Результаты замеров средних значений кажущейся плотности образцов керамики (по пяти образцам), спеченных на различных уровнях в шахтной печи при различных температурах, приведены в табл. 1. Плотность образцов до и после пропитки различается незначительно, что, вероятно, объясняется распределением температурных полей в шахтной печи, где температура на разных уровнях различается незначительно. Непропитанные образцы ВеО-керамики характеризуются незначительно (во втором знаке) повышенной плотностью по сравнению с пропитанными. Теоретическая плотность ВеО составляет 3,02 г/см³ [1].

В табл. 2 представлены результаты исследования керамических свойств образцов, полученных из одной и той же партии порошка ВеО: дисков, пластин и стержней без механической обработки (прямо из печи) и шлифованных, до и после пропитки в водном растворе Na_2CO_3 , спеченных одновременно в вакуумной печи при 2173 К.

Таблица 2. Характеристика образцов ВеО-керамики до и после пропитки в водном растворе Na_2CO_3

Образцы	Характеристика* образцов									$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	Размеры кристаллов, мкм (их количество)
	образцы из печи					после шлифования					
	U , %	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	$P_{\text{общ}}$, %	$P_{\text{отк}}$, %	$P_{\text{зак}}$, %	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	$P_{\text{общ}}$, %	$P_{\text{отк}}$, %	$P_{\text{зак}}$, %		
Диски с пропиткой	8,3	2,941	1,9671	0,174	1,793	2,934	2,189	0,270	1,919	238	<20 (80 %), >20 (20 %)
То же без пропитки	10	2,943	1,889	0,390	1,499	2,949	1,700	0,192	1,509	179	<20 (40 %), >20 (60 %)
Пластины с пропиткой	7,2	2,945	1,850	0,266	1,584	2,949	1,700	0,271	1,429	231	<20 (80 %), >20 (20 %)
То же без пропитки	8,9	2,948	1,750	0,337	1,413	2,950	1,667	0,340	1,327	200	<20 (40 %), >20 (60 %)
Стержни с пропиткой	6,1	2,934	2,189	0,243	1,946	2,945	1,833	0,134	1,699	283	<20 (80 %), >20 (20 %)
То же без пропитки	6,8	2,915	2,850	0,293	2,657	2,893	3,567	0,080	3,487	270	<20 (40 %), >20 (60 %)

* U — усадка; $\rho_{\text{каж}}$ — кажущаяся плотность; $P_{\text{общ}}$ — общая пористость; $P_{\text{отк}}$ — открытая пористость; $P_{\text{зак}}$ — закрытая пористость; $\sigma_{\text{изг}}$ — предел прочности при изгибе.

* У — усадка; $\rho_{\text{каж}}$ — кажущаяся плотность; $P_{\text{общ}}$ — общая пористость; $P_{\text{отк}}$ — открытая пористость; $P_{\text{зак}}$ — закрытая пористость; $\sigma_{\text{изг}}$ — предел прочности при изгибе.

Пропитка керамики в водном растворе Na_2CO_3 сопровождается уменьшением усадки образцов, их кажущейся плотности, открытой пористости и увеличением общей и закрытой пористости. Установлено, что в образцах керамики после пропитки средний размер микрокристаллов меньше, чем у образцов керамики до пропитки (см. табл. 2). По нашему мнению, уменьшенный средний размер микрокристаллов в образцах керамики после пропитки связан с наличием мелкой пористости, образующейся в результате удаления легкоплавких эвтектик примесных фаз в образцах в процессе дополнительной термообработки при 1300 К. После выщелачивания примесей пористость в начале спекания частично сохранялась, что блокировало быстрый рост микрокристаллов BeO . Этим также объясняются повышенные значения общей и закрытой пористости в образцах керамики после пропитки и ее окончательного спекания. Различие в микроструктуре образцов влияет на их механическую прочность (см. табл. 2). Механическая прочность образцов керамики после пропитки больше, чем у образцов до пропитки.

Таким образом, методом шликерного литья получены образцы BeO -керамики из одной и той же партии порошка BeO . Установлено влияние пропитки образцов BeO -керамики на их керамические свойства и механическую прочность.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Куйко, В. С.** Керамика на основе оксида бериллия: получение, физико-химические свойства и применение / В. С. Куйко, Ю. Н. Макурин, А. Л. Ивановский. — Екатеринбург : УрО РАН, 2006. — 440 с.
2. **Куйко, В. С.** Получение, физико-химические свойства и пропускание СВЧ-излучения керамикой на основе BeO / В. С. Куйко, С. Н. Шабунин, Ю. Н. Макурин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 10. — С. 8.
3. **Куйко, В. С.** Прозрачная бериллиевая керамика для лазерной техники и дозиметрии ионизирующего излучения / В. С. Куйко // Новые огнеупоры. — 2004. — № 5. — С. 40 – 48.
4. **Kiiko, V. S.** Transparent Beryllia Ceramics for Laser Technology and Ionizing Radiation Dosimetry / V. S. Kiiko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2004. — Vol. 45, № 4. — P. 266 – 272.
5. **Kiiko, V. S.** Cause of the coloration of beryllium ceramics / V. S. Kiiko, I. A. Dmitriev, I. D. Kashcheev // Inorganic Materials. — 1991. — Vol. 27, № 9. — P. 1644 – 1646.
6. **Kiiko, V. S.** Effect of iron impurities on the color of beryllium ceramic / V. S. Kiiko, I. I. Piratinskaya, Y. A. Vereshchagin // Inorganic Materials. — 1992. — Vol. 28, № 8. — P. 1435 – 1440.
7. **Shabashov, V. A.** The state of iron impurities in a beryllium ceramic as determined from NGRS data / V. A. Shabashov, V. S. Kiiko, I. A. Dmitriev [et al.] // Ceramics International. — 2004. — Vol. 30, № 1. — P. 1 – 7.
8. **Куйко, В. С.** Особенности примесных состояний лития и натрия в оксидной бериллиевой керамике / В. С. Куйко, Ю. Н. Макурин, А. Л. Ивановский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2005. — № 12. — С. 23 – 28.
9. **Горбунова, М. А.** Влияние примесей Li и Na на электронные и магнитные свойства оксида бериллия / М. А. Горбунова, И. Р. Шеин, Ю. Н. Макурин [и др.] // Ж. структ. химии. — 2010. — Т. 51, № 5. — С. 986 – 988.
10. **Куйко, В. С.** Влияние примесных фаз железа на окраску и электрофизические свойства бериллиевой керамики / В. С. Куйко, В. Я. Вайспапир, М. А. Горбунова [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2006. — № 9. — С. 8 – 12.
11. **Акишин, Г. П.** Теплопроводность бериллий-оксидной керамики / Г. П. Акишин, С. К. Турнаев, В. Я. Вайспапир [и др.] // Новые огнеупоры. — 2009. — № 12. — С. 43 – 47.
12. **Akishin, G. P.** Thermal conductivity of beryllium oxide ceramic / G. P. Akishin, S. K. Turnaev, V. Ya. Vaispapor [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 6. — P. 465 – 468.
13. **Куйко, В. С.** Теплопроводность и скорость распространения ультразвука в керамиках на основе оксида бериллия / В. С. Куйко, И. Р. Шеин, Н. А. Желонкин [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 4/5. — С. 45 – 48.
14. **Макурин, Ю. Н.** Монокристаллы и светопрозрачная BeO -керамика для электронной техники / Ю. Н. Макурин, В. С. Куйко, И. Р. Шеин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 5. — С. 21 – 25.
15. **Makurin, Yu. N.** Single crystals and light-transmitting BeO -ceramic for electronic technology / Yu. N. Makurin, V. S. Kiiko, I. R. Shein [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 3. — P. 167 – 171.
16. **Турнаев, С. К.** Примесные фазы в оксидной бериллиевой керамике / С. К. Турнаев, Г. Д. Бицкоев, Г. М. Кильговатов, В. С. Куйко // Новые огнеупоры. — 2012. — № 10. — С. 48 – 55.
17. **Turnaev, S. K.** Impurity Phases in Beryllium Oxide Ceramic / S. K. Turnaev, G. D. Bitsoev, G. M. Kil'govatov, V. S. Kiiko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 53, № 5. — P. 338 – 344.
18. **Акишин, Г. П.** Свойства оксидной бериллиевой керамики / Г. П. Акишин, С. К. Турнаев, В. С. Куйко [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 10. — С. 42 – 47.
19. **Akishin, G. P.** Composition of beryllium oxide ceramics / G. P. Akishin, S. K. Turnaev, V. S. Kiiko [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 51, № 5. — P. 377 – 381. ■

Получено 24.05.13

© С. К. Турнаев, В. С. Куйко, Г. М. Кильговатов,
2013 г.

Институт проблем материаловедения НАН Украины им. И. Н. Францевича,
г. Киев, Украина

УДК 621.726:66.045.5

ЭЛЕКТРОИСКРОВОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА СИСТЕМ $\text{TiN} - \text{AlN}$ И $\text{TiN} - \text{AlN} - (\text{Ni} - \text{Cr})$ КАК МЕТОД НАНЕСЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

Проведено исследование электроискрового легирования стандартного вольфрамового твердого сплава ВК-8 с использованием в качестве электрода разработанных композиционных материалов $\text{TiN} - \text{AlN}$ и $\text{TiN} - \text{AlN} - (\text{Ni} - \text{Cr})$. Изучено влияние металлической $\text{Ni} - \text{Cr}$ -связки в материале электродов системы $\text{TiN} - \text{AlN}$ на структуру и свойства электроискровых покрытий на стандартном вольфрамовом твердом сплаве ВК-8.

Ключевые слова: композиционный материал, электроискровое легирование (ЭИЛ), микротвердость.

Одним из вариантов метода микросварки с низким нагревом, в котором используются электрические импульсы малой длительности и высокая сила тока, является электроискровое легирование (ЭИЛ). Метод относится к перспективным технологическим процессам [1].

Покрытия системы $\text{TiN} - \text{AlN}$ в последнее время привлекают к себе большое внимание в связи с перспективностью использования для получения износостойких слоев, преимущественно методом газофазного осаждения [2, 3]. В условиях высокотемпературного окисления в этой системе на рабочих поверхностях электродов при ЭИЛ возможно образование тиалята — Al_2TiO_5 , а в случае использования стальной подложки — алюминиды железа FeAlO_3 . Эти соединения являются высокотемпературными, препятствуют коррозии и выполняют роль твердой смазки при сухом трении [4].

В настоящей статье приведены результаты исследования ЭИЛ стандартного вольфрамового твердого сплава ВК-8 с использованием в качестве электрода разработанного композиционного материала $\text{TiN} - \text{AlN}$ с $\text{Ni} - \text{Cr}$ -связкой и без нее. При формировании износостойких покрытий под действием концентрированных потоков энергии одним из главных способов улучшения их эксплуатационных характеристик является выбор состава легирующего композиционного материала системы тугоплавкая составляющая — металлический сплав. Роль металлического сплава как фазы, ответственной за коррозионную стойкость, до сих пор не рассматривалась. Вместе с тем покрытия под воздействием концентрированных потоков энергии получают, как правило, в кислородо-

содержащих средах в условиях высокотемпературного окисления. В сочетании с конвективным массопереносом легирующих элементов в ванне расплава с образованием новых фаз это может приводить к возникновению в покрытии, с одной стороны, коррозионно-стойких оксидных фаз, с другой — градиентных покрытий с изменяющимися составом и свойствами.

Были проведены исследования механизма формирования, структуры и свойств покрытий на твердом сплаве ВК-8, получаемых при ЭИЛ электродными материалами системы $\text{TiN} - \text{AlN}$ без связки (ТИАН) и с $\text{Ni} - \text{Cr}$ -связкой (ТАНХ) для установления влияния металлического сплава на характеристики износостойкого покрытия, в том числе на его коррозионное поведение. Композиционные материалы ($\text{TiN} - \text{AlN}$) — ТИАН и $\text{TiN} - \text{AlN} - \text{Ni} - \text{Cr}$ ТАНХ в молярном соотношении компонентов 1:1 были получены смешиванием исходных нитридов в планетарной мельнице в барабанах, футерованных нитридом алюминия. Средний размер частиц составлял 3 – 5 мкм. Электроды из материалов 50 мас. % TiN , 50 мас. % AlN и 50 мас. % TiN , 50 мас. % $\text{AlN} - (\text{Ni} - \text{Cr})$ получали методом горячего прессования без защитной атмосферы в интервале 1700 – 1850 °С при выдержке 20 – 30 мин в пресс-формах из высокопрочного графита МПГ-7. Для устранения науглероживания использовали обмазку из нитрида бора. Пористость полученных образцов не превышала 1,5 %. Образцы композиционного материала $\text{TiN} - \text{AlN}$ обладают высокими физико-механическими свойствами — прочность при изгибе 850 МПа, трещиностойкость 8 МПа · м^{1/2}, твердость в интервале нагрузки 2 – 500 Н 13 – 15 ГПа [5].

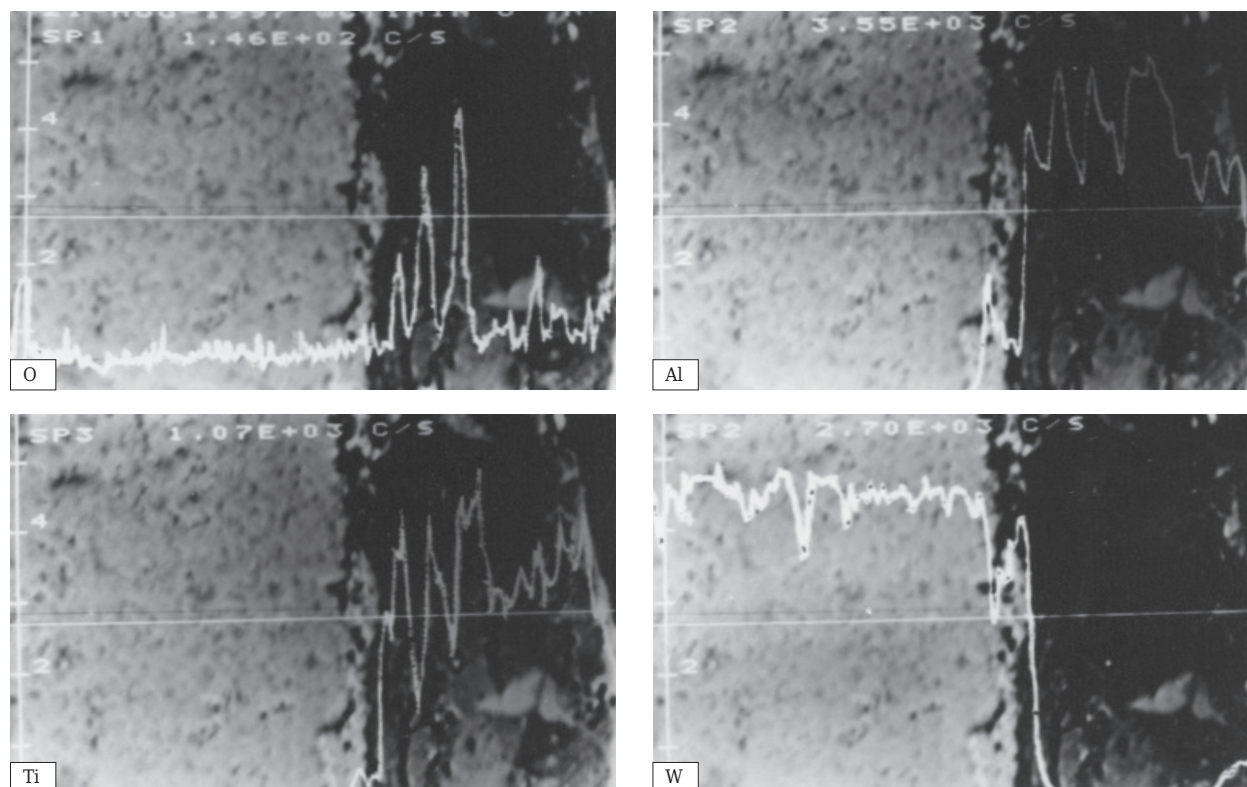


Рис. 1. Распределение элементов по толщине покрытия на сплаве ВК-8 при ЭИЛ материалом TiN – AlN без связки

Анализ электроискровых покрытий проводили с помощью металлографического, а также XRD- и ЕРМА-методов исследования.

При ЭИЛ материалом ТИАН (без связки) на поверхности сплава ВК-8 формируется покрытие толщиной 20 – 40 мкм с большим количеством пор и трещин и микротвердостью $H_p = 4,9 \div 6,4$ ГПа. По данным рентгенофазового анализа его основной фазой является рутил – TiO_2 , присутствуют (в порядке убыви) TiN, TiNO, TiAl, а также WC за счет несплошности покрытий и конвективного массопереноса материалов в микрощель расплава. Распределение элементов по толщине этого покрытия (рис. 1) свидетельствует об образовании в нем градиентной структуры, в которой оксидные фазы формируются вблизи границы с подложкой, где содержится наибольшее количество кислорода. Из-за низкой чувствительности прибора к азоту трудно определить локализацию нитрида титана в слое. Можно лишь пред-

положить, что второй концентрационный максимум титана в тонком наружном слое связан с образованием TiN и TiAl.

При ЭИЛ материалом ТАНХ (с Ni – Cr-связкой) увеличивается толщина покрытия до 40 – 70 мкм и значительно уменьшается количество дефектов по сравнению с предыдущим случаем, что объясняется пластифицирующим влиянием связки. Металлографически в покрытии обнаружены две фазы: основная серая ($H_p = 17 \div 19$ ГПа) и светло-желтая ($H_p = 6,8 \div 9,8$ ГПа). Повышение H_p покрытия по сравнению с ЭИЛ материалом ТИАН связано не только с изменением фазового состава легированного слоя, но и с уменьшением его дефектности. По данным рентгенофазового анализа, основу этого покрытия составляет коррозионно-стойкая фаза хромита никеля $NiCr_2O_4$; присутствуют (в порядке убыви) TiAl, TiO_2 , (Ni, Ti, Al) Cr_2O_4 , TiN, WC. Распределение легирующих элементов по толщине покрытия (рис. 2) сви-

Характеристики ЭИЛ-покрытий на твердом сплаве ВК-8

Материал электрода	V = 6 м/с, P = 2,0 МПа		V = 16 м/с, P = 2,0 МПа		Наклон кривой b_a , мВ
	f	I, мкм/км	f	I, мкм/км	
ТИАН (без связки)	0,36	3,4	0,22	3,2	~0
ТАНХ (с Ni – Cr-связкой)	0,35	4,5	0,17	2,3	150
ВК-8*	0,42	6,8	0,29	10,6	80

* Сплав ВК-8 без покрытий.

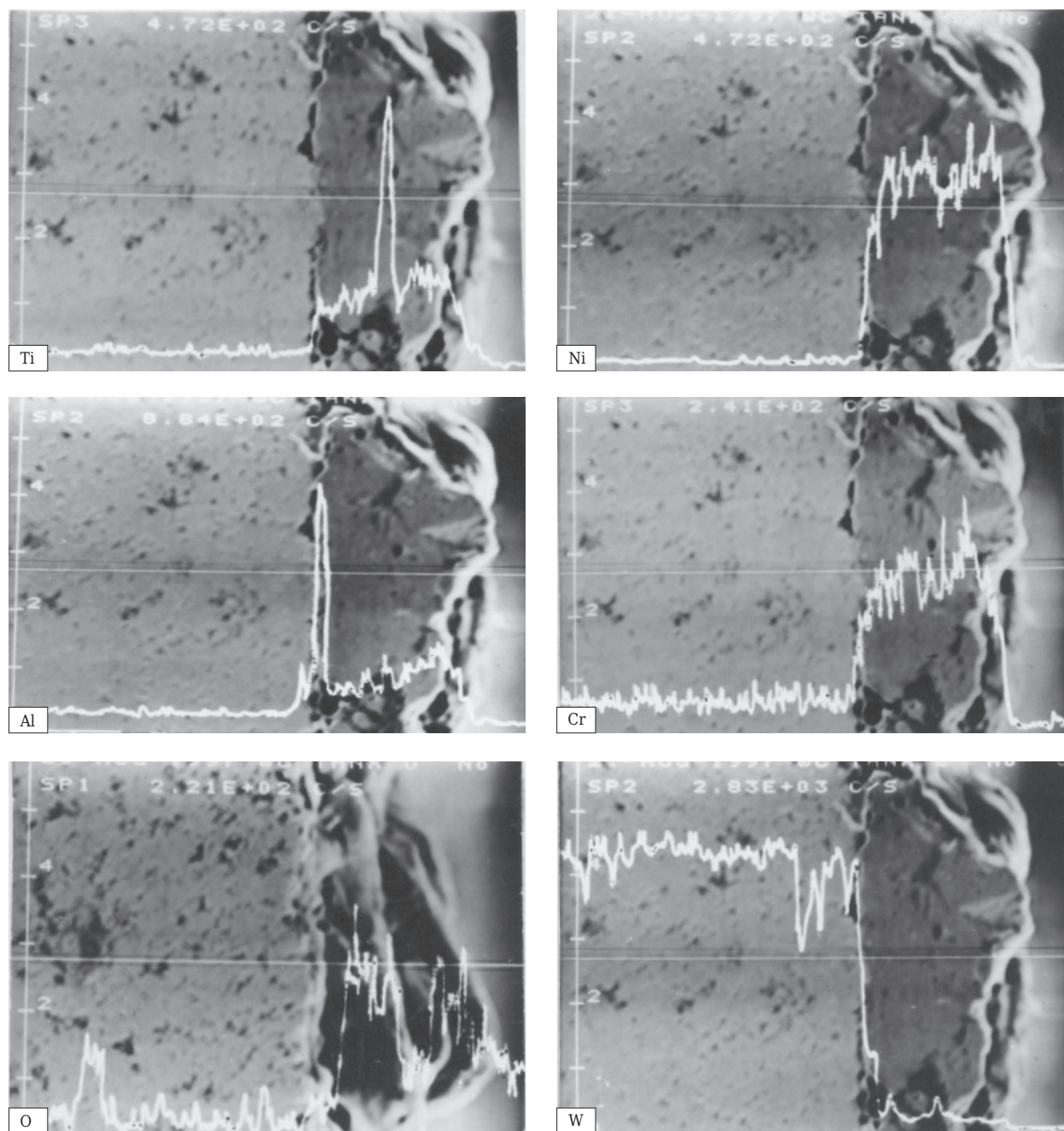


Рис. 2. Распределение элементов по толщине покрытия на сплаве ВК-8 при ЭИЛ материалом TiN – AlN с Ni – Cr-связкой.

детельствует о преимущественной концентрации кислорода, который находится в виде оксидных фаз вблизи границы с основой, как это наблюдалось в случае ЭИЛ материалом ТИАН. Предполагается, что на начальной стадии формирования покрытий на поверхности твердого сплава предпочтительно адсорбируется Al, как наиболее адгезионно-активный элемент, образующийся при диссоциации AlN, с последующим его окислением до Al_2O_3 . Дальнейшее наращивание слоя происходит на поверхности Al_2O_3 за счет образования оксидных фаз менее

адгезионно-активных элементов. При этом в направлении от микрованны расплава к внешней стороне покрытия температура снижается за счет теплоизолирующего влияния оксидов. В результате этого в наружном слое интенсивность процессов высокотемпературного окисления снижается, что приводит к появлению в нем TiN и AlN. Этому же способствует повышенная химическая инертность оксидных фаз по сравнению со сплавом WC – Co, на поверхности которого процессы диссоциации и окисления протекают интенсивнее. Такой меха-

низ формирования покрытий подтверждается послойным рентгенофазовым анализом, согласно которому тонкий слой, примыкающий к подложке, представляет фазу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Образование в покрытии хромитов никеля при ЭИЛ электродным материалом, содержащим Ni – Cr-связку, согласно [6] должно увеличивать его коррозионную стойкость. Результаты исследования электрохимического поведения образцов в 3 %-ном растворе NaCl подтверждают этот вывод (см. таблицу). Одновременно уменьшается коэффициент трения f и линейный износ I покрытий при больших скоростях скольжения (см. таблицу) как результат повышения стойкости материала покрытия к высокотемпературному окислению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние металлической Ni – Cr-связки в материале электродов системы TiN – AlN на структуру и свойства электро-искровых покрытий на твердом сплаве ВК-8. Показано, что в процессе образования новых фаз в результате высокотемпературного окисления компонентов материала электрода и конвективного массопереноса легирующих элементов в микрощлаке расплава на обрабатываемой поверхности образуется градиентная структура покрытия, в которой оксидные фазы распределены вблизи границы с основой. Наличие Ni – Cr-связки в материале электрода, с одной стороны, приводит к снижению дефектности и увеличению микротвердости покрытия из-за ее пластифицирующего влияния, а с другой — обеспечивает повышение коррозионной

стойкости и уровня триботехнических характеристик при больших скоростях скольжения за счет образования в материале покрытия хромитов никеля. Полученные результаты позволяют рекомендовать электродный материал TiN – AlN для улучшения служебных характеристик вольфрамовых твердых сплавов путем их ЭИЛ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Heat Treating Coatings // Adv. Mater. Proc. — 1998. — Vol. 153, № 4. — P. 16.
2. Drill Coatings Bring Cost Benefits // Metalwork. Prod. — 1999. — Vol. 143, № 3. — P. 47.
3. **Rouch, J. Y.** Characterization of $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$ films prepared by radio frequency reactive magnetron sputtering / J. Y. Rouch, Ch. Rousselot, N. Martine [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 20. — P. 795 – 799.
4. **Ravikiran, A.** Effect of interface layers formed during dry sliding of zirconia toughened alumina against steel / Ravikiran A. // Wear. — 1994. — Vol. 171. — P. 129 – 134.
5. **Григорьев, О. Н.** Горячепрессованные композиты системы TiN – AlN. Часть 1. Структура и свойства / О. Н. Григорьев, Т. В. Мосина, Н. П. Бродниковский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 9. — С. 32 – 36.
6. **Трефилов, В. И.** О формировании защитного барьерного слоя при высокотемпературном окислении сплава Cr – 0,5 % La / В. И. Трефилов, В. А. Лавренко [и др.] / ДАН СССР. — 1975. — Т. 226. — № 1. — С. 140 – 143. ■

Получено 23.12.12
© Т. В. Мосина, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



13-я Международная выставка сварочных материалов, оборудования и технологий

8 – 11 октября 2013 г.

Россия, Москва, КВЦ «Сокольники», павильоны 4, 4.1, 11

Основные разделы выставки:

- Оборудование и технологии для всех видов сварки, наплавки и пайки
- Оборудование и технологии для термической обработки
- Материалы для сварки, резки, наплавки, напыления, пайки
- Средства и методы защиты
- Контроль качества сварочных соединений
- Инструменты и приспособления для сварки
- Научные разработки в области сварки

www.weldex.ru

weldex
РОССВАРКА

Статистика

ПРОИЗВОДСТВО ОТДЕЛЬНЫХ ВИДОВ ПРОДУКЦИИ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ В РОССИИ В ФЕВРАЛЕ 2013 г.

Продукция	Февраль 2013 г.	В % к		Январь – февраль 2013 г. / январь – февраль 2012 г., %
		февралю 2012 г.	январю 2013 г.	
Чугун, млн т	4,0	100,7	91,8	100,4
Ферросилиций, тыс. т	76,0	95,3	83,6	95,3
Феррохром низкоуглеродистый, тыс. т	16,1	97,0	88,1	101,7
Сталь, млн т	5,5	94,9	94,6	95,6
Трубы стальные, тыс. т	735	98,4	99,4	100,4
Из общего количества стальных труб:				
бурильные для бурения нефтяных или газовых скважин из черных металлов (кроме литейного чугуна)	2,1	68,3	75,0	90,4
обсадные	64,4	90,6	87,4	94,8
насосно-компрессорные	35,2	108,0	101,0	104,6
Проволока из железа или нелегированной стали, тыс. т	112,0	120,0	105,3	112,0
Проволока из нержавеющей стали и прочих легированных сталей, тыс. т	23,2	94,9	109,2	94,9
Алюминий первичный, тыс. т		88,7	85,9	91,8
Оксид алюминия (глинозем), кроме искусственного корунда, тыс. т		91,1	90,2	94,0

По данным Федеральной службы государственной статистики РФ

ПРОИЗВОДСТВО ОТДЕЛЬНЫХ ВИДОВ ПРОЧИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МИНЕРАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ В РОССИИ В ФЕВРАЛЕ 2013 г.

Продукция	Февраль 2013 г.	В % к		Январь – февраль 2013 г. / январь – февраль 2012 г., %
		февралю 2012 г.	январю 2013 г.	
Кирпичи, блоки, плитки и прочие огнеупорные изделия из кремнеземистой каменной муки или диатомитовых земель, тыс. т	4,3	97,7	122,9	84,8
Кирпичи, блоки, плитки и прочие огнеупорные изделия, кроме изделий из кремнеземистой каменной муки или диатомитовых земель, тыс. т	93,8	94,7	104,2	94,4
Неформованные огнеупоры, в том числе цементы, строительные растворы, бетоны огнеупорные и аналогичные составы, не включенные в другие группировки, тыс. т	79,1	99,4	97,7	91,8
Огнеупорные безобжиговые изделия и прочие, не включенные в другие группировки, тыс. т	19,1	90,1	84,9	99,8
Расслоенный вермикулит, вспученные глины, вспененный шлак (шлаковая пемза) и аналогичные минеральные вспученные материалы, тыс. м ³	269	117,2	142,8	113,5

По данным Федеральной службы государственной статистики РФ

МИРОВОЕ ПРОИЗВОДСТВО ЧУГУНА В ЯНВАРЕ – ФЕВРАЛЕ 2013 г.

Страна, регион	Февраль 2013 г., тыс. т	Январь 2013 г., тыс. т	Февраль 2012 г., тыс. т	Изменение февраль 2013 г. / февраль 2012 г., %	2 мес 2013 г., тыс. т	2 мес 2012 г., тыс. т	Изменение 2 мес 2013 г. / 2 мес 2012 г., %
Австрия	387	527	460	-15,9	914	944	-3,2
Бельгия	340	380	296	14,9	717	639	12,2
Чехия	320	341	314	1,9	661	664	-0,5
Франция	801	830	783	2,3	1631	1609	1,4
Германия	2240	2250	2195	2,1	4568	4423	3,3
Венгрия	32	68	97	-67,0	100	212	-52,8
Италия	590	512	830	-28,9	1102	1676	-34,2
Нидерланды	465	510	443	5,0	981	977	0,4
Польша	255	285	348	-26,7	540	738	-26,8
Румыния	306	308	311	-1,6	614	569	7,9
Словакия	300	234	295	1,7	534	599	-10,9
Испания	505	692	395	27,8	1136	848	34,0
Великобритания	530	556	569	-6,9	1086	1179	-7,9
ЕС (27 стран), всего	7070	7494	7334	-3,6	14583	15078	-3,3
Босния и Герцеговина	59	65	45	31,1	124	91	36,3
Сербия	0	0	12	-100,0	0	84	-100,0
Турция	741	820	693	6,9	1561	1428	9,3
Прочие страны Европы, всего	800	885	750	6,7	1685	1603	5,1
Казахстан	200	225	211	-5,2	425	455	-6,6
Россия	3987	4342	3959	0,7	8327	8297	0,4
Украина	2120	2345	2174	-2,5	4465	4647	-3,9
СНГ, всего	6240	6911	6400	-2,5	13151	13448	-2,2
Канада	600	670	635	-5,5	1270	1311	-3,1
Мексика	320	425	406	-21,2	673	782	-13,9
США	2520	2530	2662	-5,3	5264	5437	-3,2
Северная Америка, всего	3440	3625	3703	-7,1	7207	7530	-4,3
Аргентина	157	112	221	-29,0	269	460	-41,5
Бразилия	2042	2320	2143	-4,7	4283	4329	-1,1
Чили	75	135	89	-15,7	159	173	-8,1
Колумбия	25	35	27	-7,4	51	57	-10,5
Парагвай	2	10	5	-60,0	4	6	-33,3
Страны Южной Америки, всего	2301	2612	2485	-7,4	4766	5025	-5,2
ЮАР	400	440	363	10,2	840	751	11,9
Иран	143	145	235	-39,1	289	451	-35,9
Китай	57054	52286	53272	7,1	115792	107414	7,8
Индия	3850	3530	3741	2,9	8057	7752	3,9
Япония	6357	7023	6388	-0,5	13380	12962	3,2
Южная Корея	3048	3510	3333	-8,6	6558	6841	-4,1
Тайвань	920	1020	893	3,0	1940	1810	7,2
Страны Азии, всего	71229	67369	67627	5,3	145727	136779	6,5
Австралия	320	322	304	5,3	642	629	2,1
Новая Зеландия	60	63	46	30,4	123	107	15,0
Австралия и Океания, всего	380	385	350	8,6	765	736	3,9
МИР, всего*	92003	89867	89247	3,1	189013	181402	4,2

* Итог приведен по 38 странам, на которые приходится около 99 % мирового производства чугуна.

По данным Всемирной ассоциации производителей чугуна и стали (WSA)

МИРОВАЯ ВЫПЛАВКА СТАЛИ В ЯНВАРЕ – ФЕВРАЛЕ 2013 г.

Страна, регион	Февраль 2013 г., тыс. т	Январь 2013 г., тыс. т	Февраль 2012 г., тыс. т	Изменение февраль 2013 г. / февраль 2012 г., %	2 мес 2013 г., тыс. т	2 мес 2012 г., тыс. т	Изменение 2 мес 2013 г. / 2 мес 2012 г., %
Австрия	515	672	598	-13,8	1187	1223	-3,0
Бельгия	580	550	599	-3,2	1207	1218	-0,9
Болгария	35	40	60	-42,0	75	120	-37,6
Чехия	416	440	425	-2,0	856	882	-3,0
Финляндия	288	300	324	-11,3	588	665	-11,6
Франция	1290	1351	1300	-0,8	2641	2669	-1,0
Германия	3447	3550	3578	-3,7	7032	6946	1,2
Греция	100	110	133	-24,8	210	280	-25,0
Венгрия	37	78	124	-70,1	115	269	-57,3
Италия	2123	1801	2498	-15,0	3924	4741	-17,2
Люксембург	170	150	171	-0,5	356	351	1,4
Нидерланды	550	595	512	7,4	1162	1133	2,6
Польша	550	550	768	-28,3	1150	1558	-26,2
Словакия	376	388	374	0,4	764	704	8,5
Словения	50	42	58	-13,3	92	114	-19,3
Испания	1186	1136	1207	-1,7	2322	2372	-2,1
Швеция	339	371	379	-10,5	709	793	-10,6
Великобритания	882	828	562	57,0	1706	1233	38,4
Прочие страны ЕС (27 стран)	450	500	501	-10,2	950	1059	-10,3
ЕС (27 стран), всего	13384	13452	14171	-5,6	27045	28329	-4,5
Босния и Герцеговина	55	61	39	40,4	116	85	36,9
Хорватия	3	5	0	...	6	0	...
Македония	25	30	21	16,3	55	33	67,2
Норвегия	49	60	63	-21,7	102	125	-18,9
Сербия	0	0	13	-100,0	0	92	-100,0
Турция	2655	2859	2763	-3,9	5514	5898	-6,5
Прочие страны Европы, всего	2787	3015	2899	-3,9	5793	6234	-7,1
Белоруссия	180	200	197	-8,7	380	412	-7,8
Казахстан	155	170	295	-47,4	325	614	-47,0
Молдова	30	35	0	...	65	0	...
Россия	5493	5685	5789	-5,1	11299	11823	-4,4
Украина	2480	2748	2513	-1,3	5228	5386	-2,9
Узбекистан	50	55	56	-11,1	105	103	2,0
СНГ, всего	8055	8913	8918	-9,7	16968	18421	-7,9
Канада	1080	1200	1145	-5,7	2280	2333	-2,3
Куба	20	30	28	-28,6	40	48	-16,7
Сальвадор	7	10	8	-12,5	15	16	-6,3
Гватемала	25	30	26	-3,8	51	52	-1,9
Мексика	1400	1550	1393	0,5	2950	2860	3,2
Тринидад и Тобаго	53	59	48	11,0	112	83	35,0
США	6655	7260	7544	-11,8	14017	15251	-8,1

Окончание таблицы

Страна, регион	Февраль 2013 г., тыс. т	Январь 2013 г., тыс. т	Февраль 2012 г., тыс. т	Изменение февраль 2013 г. / февраль 2012 г., %	2 мес 2013 г., тыс. т	2 мес 2012 г., тыс. т	Изменение 2 мес 2013 г. / 2 мес 2012 г., %
Северная Америка, всего	9240	10139	10191	-9,3	19465	20642	-5,7
Аргентина	321	321	450	-28,7	642	846	-24,2
Бразилия	2629	2620	2803	-6,2	5451	5594	-2,5
Чили	125	135	136	-8,1	263	276	-4,7
Колумбия	80	115	98	-18,4	167	200	-16,5
Эквадор	35	60	34	2,9	73	72	1,4
Парагвай	1	5	3	-66,7	2	4	-50,0
Перу	75	90	75	0,0	159	159	0,0
Уругвай	—	15	7	-100,0	0	14	-100,0
Венесуэла	155	250	172	-9,9	325	342	-5,0
Южная Америка, всего	3421	3611	3778	-9,4	7082	7506	-5,7
Алжир	21	65	65	-67,4	41	130	-68,7
Египет	530	590	535	-0,9	1169	1048	11,5
Иран	1199	1111	1229	-2,5	2310	2463	-6,2
Марокко	56	55	55	1,7	109	111	-2,2
Катар	179	197	178	0,6	376	366	2,7
Саудовская Аравия	437	463	432	1,0	899	897	0,3
ЮАР	515	570	617	-16,6	1085	1214	-10,6
Африка/Страны Среднего Востока, всего	2937	2854	3112	-5,6	5988	6229	-3,9
Китай	61830	59339	56311	9,8	125452	113429	10,6
Индия	6200	6600	6229	-0,5	12966	12827	1,1
Япония	8317	8865	8612	-3,4	17180	17242	-0,4
Южная Корея	4981	5751	5441	-8,5	10733	11216	-4,3
Тайвань	1600	1770	1714	-6,7	3370	3393	-0,7
Страны Азии, всего	82928	82325	78308	5,9	169701	158108	7,3
Австралия	425	408	388	9,4	833	800	4,2
Новая Зеландия	80	83	65	22,6	163	144	13,5
Океания, всего	505	491	454	11,3	996	943	5,6
МИР, всего*	123258	124779	121831	1,2	253037	246412	2,7

* Итог приведен по 62 странам, входящим в Международный институт чугуна и стали, на которые приходится около 98 % мирового производства стали.

По данным Всемирной ассоциации производителей чугуна и стали (WSA)

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Alu Solutions 2013
The global forum on sustainability
in the aluminium industry

The **NEW** exhibition
and conference for the
aluminium industry

23 & 24 OCTOBER 2013, PALAIS DES CONGRÈS, MONTREAL, CANADA

Alu Solutions — глобальный форум, посвященный стабильности в алюминиевой отрасли
23 – 24 октября 2013 г. Дворец Конгрессов, г. Монреаль, Канада

ЦЕНЫ НА НЕКОТОРЫЕ ВИДЫ ОГНЕУПОРНОГО СЫРЬЯ, НА УСЛОВИЯХ CIF ОСНОВНЫЕ ПОРТЫ ЗАПАДНОЙ ЕВРОПЫ, долл./т (если не указано иное)

Вид огнеупорного сырья	Январь 2013 г.	Февраль 2013 г.
<i>Глинозем и боксит</i>		
Глинозем спеченный, 98,5 – 99,5 % Al_2O_3 , насыпью, fob США	675 – 725	675 – 725
Глинозем спеченный со средним содержанием щелочей, насыпью, fob	750 – 850	750 – 850
Глинозем плавленный, 95 % Al_2O_3 :		
коричневый, 8 – 220 меш, китайского производства, fob Китай	800 – 840	800 – 840
белый, мешками по 25 кг, европейского производства, cif Европа, евро/т	850 – 890	850 – 890
Боксит китайский огнеупорный, кусковой 0 – 25 мм, Al_2O_3 , % / Fe_2O_3 , % / кажущаяся плотность, г/см ³ , fob Xingang:		
Шаньси (Shanxi), кольцевые печи, 87/2,0/3,2	405 – 440	420 – 435
Гуйчжоу (Guizhou), fob Zhanjiang / Fangchend: кольцевые печи, 87/2,0/3,2	470 – 525	400 – 430
Боксит из Гайаны, огнеупорная марка, fob, Линден	460 – 510	460 – 510
<i>Хромовая руда</i>		
Трансваальская (ЮАР), огнеупорная марка, 46 % Cr_2O_3 , насыпью, fob	425 – 500	425 – 500
<i>Графит кристаллический</i>		
Cif европейские порты:		
крупночешуйчатый: 94 – 97 % C, +80 меш	1400 – 1800	1400 – 1800
90 % C, +80 меш	1200 – 1600	1200 – 1600
среднечешуйчатый: 90 % C, +100 – 80 меш	950 – 1200	950 – 1200
94 – 97 % C, +100 – 80 меш	1050 – 1400	1050 – 1400
85 – 87 % C, +100 – 80 меш	900 – 1150	900 – 1150
мелкочешуйчатый: 90 % C, – 100 меш	850 – 1050	850 – 1050
94 – 97 % C, – 100 меш	900 – 1200	900 – 1200
<i>Магнезиальное сырье</i>		
Греческий сырой магнезит, < 3,5 % SiO_2 , fob порты Восточного Средиземноморья, евро/т	65 – 75	65 – 75
Намертво обожженный периклаз китайского производства, кусковой, 90 % MgO	350 – 400	325 – 480
То же, 92 % MgO	430 – 470	410 – 450
То же, 94 – 95 % MgO	410 – 480	390 – 470
То же, 97,5 % MgO	560 – 600	531 – 583
Кальцинированный магнезит кусковой, 90 – 92 % MgO, fob Китай	320 – 360	303 – 343
<i>Карбид кремния</i>		
8 – 220 меш, cif Великобритания:		
черный, около 99 % SiC, сорт I, евро/т	1900 – 2100	1900 – 2100
то же, сорт II, евро/т	1500 – 1650	1500 – 1650
огнеупорного сорта, min 98 % SiC, евро/т	1500 – 1800	1500 – 1800
то же, min 95 % SiC, евро/т	1350 – 1450	1350 – 1450
<i>Минералы силлиманитовой группы</i>		
Андалузит, fob Трансвааль, 57 – 58 % Al_2O_3 , насыпью, партиями по 2000 т, евро/т	235 – 280	235 – 280
Кианит обожженный, ex-works с предприятий США, 54 – 60 % Al_2O_3 , партиями по 22 т	373 – 439	373 – 439
<i>Циркон</i>		
Насыпью, fob:		
Австралия (стандарт)	1800 – 2000	1250 – 1550
США (стандарт)	2550 – 2750	2550 – 2750
ЮАР (керамический сорт)	2300 – 2650	2300 – 2650

По данным «Industrial Minerals»

**ОБЗОР ПАТЕНТОВ РФ
НА ИЗОБРЕТЕНИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ****СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ
ИЗ УГЛЕРОДКАРБИДКРЕМНИЕВОГО
МАТЕРИАЛА**

Бушуев В. М.

Патент RU 2458889
МПК C04B35/573, C04B35/577

Изобретение относится к области конструкционных материалов, работающих в условиях высокого теплового нагружения и окислительной среды, и может быть использовано в химической, нефтехимической и химико-металлургической отраслях промышленности, а также в авиатехнике для создания изделий и элементов конструкций, подвергающихся воздействию агрессивных сред. Технический результат изобретения — упрощение способа изготовления изделий из углеродкарбидкремниевого материала (УККМ) при снижении его открытой пористости и сохранении достаточно равномерного по его объему распределения SiC и свободного кремния.

1. Способ изготовления изделий из углеродкарбидкремниевого материала включает изготовление пористой заготовки из углеграфитового материала, формирование на ней шликерного покрытия на основе композиции из порошка силицирующего агента и временного связующего, нагрев заготовки с покрытием в вакууме или при атмосферном давлении в аргоне до 1800 – 1900 °С, выдержку в указанном интервале температур и давлений в течение 1 – 2 ч и охлаждение. Способ отличается тем, что в качестве силицирующего агента в шликерном покрытии используют порошок нитрида кремния, а нагрев, выдержку и охлаждение заготовки проводят в замкнутом объеме реактора в парах кремния.

2. Способ по п. 1 отличается тем, что нагрев заготовки со шликерным покрытием проводят в парах кремния при давлении в реакторе 1 – 36 мм рт. ст.

3. Способ по п. 1 отличается тем, что нагрев заготовки со шликерным покрытием проводят в парах кремния при давлении в реакторе 400 – 760 мм рт. ст.

4. Способ по п. 2 отличается тем, что нагрев до 1550 – 1600 °С осуществляют при более высокой температуре паров кремния, чем температура силицируемой детали.

5. Способ по п. 1 отличается тем, что нагрев заготовки со шликерным покрытием до 1700 – 1750 °С проводят при давлении в реакторе 400 – 760 мм рт. ст., а с 1700 – 1750 °С до 1800 – 1900 °С при давлении 1 – 36 мм рт. ст.

6. Способ по п. 1 отличается тем, что выдержку при 1800 – 1900 °С проводят при давлении в реакторе 1 – 36 мм рт. ст.

7. Способ по п. 1 отличается тем, что охлаждение заготовки проводят в парах кремния при давлении в реакторе 1 – 36 мм рт. ст.

Бюллетень «Изобретения. Полезные модели». — 2012. — № 23. — С. 188, 189.*

**СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ
ИЗ УГЛЕРОДКАРБИДКРЕМНИЕВОГО
МАТЕРИАЛА**Бушуев В. М., Бушуев М. В., Докучаев А. Г.,
Бутузов С. Е.Патент RU 2458890
МПК C04B35/577, C04B35/573, C04B35/80

Изобретение относится к области конструкционных материалов, работающих в условиях высокого теплового нагружения и окислительной среды, и может быть использовано в химико-металлургической промышленности, а также в авиатехнике. Технический результат изобретения — получение углеродкарбидкремниевого материала (УККМ) с высоким содержанием SiC (>30 мас.%) и малым содержанием свободного кремния, обладающего повышенной формоустойчивостью и возможностью длительной работы в окислительной среде при 1600 – 1800 °С.

1. Способ изготовления изделий из УККМ, включающий изготовление углепластиковой заготовки на основе углеродного волокна и термореактивного связующего, ее термообработку до образования коксовой матрицы, армированной углеродными волокнами, и последующее уплотнение коксовой матрицы путем насыщения пироуглеродом и силицирование. Способ отличается тем, что насыщение пироуглеродом проводят до промежуточной плотности углеродной заготовки, составляющей 78 – 87 % от максимальной кажущейся плотности углеродного материала, после чего про-

* В дальнейшем приводится сокращенное название «Бюллетень».

водят предварительное силицирование путем обработки в парах кремния при 1500 – 1650 °С и остаточном давлении 1 – 36 мм рт. ст. с последующей отгонкой свободного кремния при 1800 – 1850 °С и остаточном давлении 1 – 36 мм рт. ст., а затем пропитку материала коксующимся связующим, карбонизацию и окончательное силицирование.

2. Способ по п. 1 отличается тем, что в качестве коксующегося связующего используют смесь компонентов, при поликонденсации которых в порах материала образуется полимерное связующее.

«Бюллетень». — 2012. — № 23. — С. 189.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИЗДЕЛИЯХ С УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕЙ ОСНОВОЙ

Бушуев В. М., Ларькова Е. В., Бушуев М. В., Воробьев А. С.

Патент RU 2458893
МПК C04B41/87, C04B35/58

Изобретение относится к производству углеродных изделий и материалов и предназначено для защиты от окисления изделий, работающих в условиях окислительной среды при высоких температурах, например в металлургической промышленности, авиастроении и в других отраслях техники. Технический результат изобретения — повышение термостойкости и расширение номенклатуры получаемых покрытий.

1. Способ получения защитных покрытий на изделиях с углеродсодержащей основой, включающий формирование на поверхности изделия шликерного покрытия на основе композиции, состоящей из смеси мелкодисперсных порошков углерода и тугоплавкого металла или его соединения и полимерного связующего, нагрев изделия в замкнутом объеме реактора с последующей выдержкой и охлаждением. Способ отличается тем, что в качестве тугоплавкого металла или его соединения используют химически активные к кремнию Mo, и/или W, и/или Ti, и/или Zr, и/или Hf, и/или такие их соединения, как карбиды и низшие силициды этих металлов, например Mo₂C, MoC, W₂C, WC, TiC, ZrC, HfC, Mo₅Si₃, W₅Si₃, Ti₅Si₃, Zr₅Si₃, Hf₅Si₃ и им подобные. Нагрев изделия проводят при давлении 1 – 36 мм рт. ст. до 1500 – 1750 °С с выдержкой в указанном интервале температур и давления в течение 1 – 3 ч, после чего охлаждают изделие в парах кремния с конденсацией их непосредственно

в порах материала изделия и порах материала покрытия.

2. Способ по п. 1 отличается тем, что нагрев от 1000 до 1500 – 1750 °С проводят со скоростью не более 150 град/ч с изотермическими выдержками при температурах интенсивного протекания химических реакций образования соответствующих силицидов.

«Бюллетень». — 2012. — № 23. — С. 189.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА

Анциферов В. Н., Новиков Р. С., Каченюк М. Н.

Патент RU 2460706
МПК C04B35/565

Изобретение относится к производству керамических составов на основе карбосилицида титана и может быть использовано в машиностроительной и горнодобывающей промышленности, в инструментальном и ремонтном производствах для получения износостойких покрытий деталей узлов трения.

Способ получения порошковой композиции на основе карбосилицида титана включает приготовление порошковой смеси, состоящей из титана, карбида кремния и графита, взятых в молярном соотношении 3:1,25:0,75, механосинтез порошковой смеси в планетарной мельнице при частоте вращения барабана 320 об/мин в прерывистом режиме с применением титановых мелющих тел, холодное прессование, термообработку в вакууме при 1350 °С в течение 3 ч с получением спеченного полупродукта, размол спеченного полупродукта в планетарной мельнице с применением титановой оснастки. Технический результат изобретения — получение порошковой композиции с высоким содержанием карбосилицида титана без нежелательных примесей.

«Бюллетень». — 2012. — № 23. — С. 187, 188.

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ УГЛЕРОДКАРБИДКРЕМНИЕВОГО МАТЕРИАЛА

Бушуев В. М., Докучаев А. Г., Бутузов С. Е.

Патент RU 2460707
МПК C04B35/573, C04B35/577

Изобретение относится к области конструкционных материалов, работающих в условиях вы-

сокого теплового нагружения и окислительной среды, и может быть использовано в химико-металлургической промышленности или в авиатехнике для создания изделий и элементов конструкций, подвергающихся воздействию агрессивных сред. Технический результат изобретения — упрощение способа изготовления изделий из углеродкарбидкремниевого материала при сохранении в нем низкого содержания свободного кремния.

1. Способ изготовления изделий из углеродкарбидкремниевого материала, включающий изготовление углепластиковой заготовки на основе углеродного волокна и термореактивного связующего, ее предварительную термообработку до образования коксовой матрицы, армированной углеродными волокнами, последующее уплотнение коксовой матрицы путем

насыщения пироуглеродом и силицирование, отличается тем, что насыщение пироуглеродом ведут до открытой пористости материала 15 – 25 %, после чего материал пропитывают коксообразующим полимерным связующим, термообработывают при 850 – 1000 °С до образования в порах материала вторичного кокса и силицируют в парах кремния с выдержкой при 1700 – 1900 °С в течение 1 – 3 ч.

2. Способ по п. 1 отличается тем, что в качестве коксообразующего связующего используют смесь компонентов, при поликонденсации которых в порах материала образуется полимерное связующее.

«Бюллетень». — 2012. — № 25. — С. 267.

Обзор подготовлен редакцией журнала «Новые огнеупоры»

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Компания «Полипласт Новомосковск»
приглашает всех желающих
принять участие
**во II Всероссийской конференции
производителей бетона**

30 октября 2013 г.
Отель «Золотое кольцо», Москва

В работе конференции примут участие ведущие специалисты в области строительства, производства бетонов и железобетонных изделий, представители организаций строительной индустрии, предприятия — производители бетонов и железобетонных изделий, сотрудники научно-технического центра компании «ПОЛИПЛАСТ».

В рамках конференции будут работать несколько секций.

Основная задача конференции — обсуждение опыта применения новейших технологий в производстве бетонов и железобетонных изделий на предприятиях с использованием химических добавок, а также факторов, влияющих на качество и потребительские свойства бетонов при использовании данной продукции.

Подробная информация:

(48762) 2-09-90, 2-09-80 (доб. 236), 2-09-68

dgrishin@polyplast-nm.ru

Гришин Дмитрий

Ковтуненко Любовь

ABSTRACTS

UDC 666.762.93:669.162.216.4

Ferrosilicon nitride NITRO-FESIL® TL on base of self-propagating high-temperature synthesis is a new tap-hole mixtures refractory component for blast furnaces

Shatokhin I. M., Ziatdinov M. Kh., Manasheva E. M. // *New Refractories*. — 2013. — No 9. — P. 3 – 7.

Research and technology product company «Etalon» developed and absorbed the technology for manufacturing of ferrosilicon nitride NITRO-FESIL® TL on base of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) which consists of silicon nitride, iron silicides and free iron. In cooperation with JSC MMK and LLC «Metallurgremont» the qualification testing for the tap-hole mixtures containing ferrosilicon nitride NITRO-FESIL® TL have been carried out on an industrial scale. The tap-hole mixtures containing new refractory component displayed higher corrosive and erosion behavior and oxidation resistance, as well as the better sintering ability. Owing to these elevated characteristics the reliable iron tap-hole closing, the calm and longer cast iron and slag's outflow under the steady outflow parameters were achieved. The mixture has been recommended for application. Ill. 6. Ref. 10. Tab. 3.

Key words: iron tap-hole, tap-hole mixture, self-propagating high-temperature synthesis, ferrosilicon nitride, β -silicon nitride.

UDC 666.1.031.29.004.8

Application potential of secondary zirconium-containing raw material in the refractories' production

Sokolov V. A. // *New Refractories*. — 2013. — No 9. — P. 8 – 11.

It is shown in the article that the bacor refractories' lump scrap formed in course of relining of glass-melting furnaces turned out to be the important secondary zirconium-containing resource. The technical procedure for the processing of bacor lump scrap to obtain the 1 – 8 millimeter bacor concentrate fraction is given, this fraction can be used in the production of various types of refractories. Ill. 2. Ref. 6. Tab. 1.

Key words: zirconium, baddeleyite-corundum refractories, glass-melting furnace, bacor lump scrap grinding, bacor concentrate.

UDC 666.76.017:620.28

Refractory materials' recycling in course of steelmaking at Combined Machinery Works «Spezstal»

Kuznetsov S. N. // *New Refractories*. — 2013. — No 9. — P. 12 – 13.

The «Combined Machinery Works-Spezstal» Ltd which is the largest producer in of semi-finished metallurgical products for various kinds of industries in Russia is presented in the article. The basic materials — flux metals, mortars № 3 and 6, both stopper and hot top mixtures, produced in the «Combined Machinery Works-Spezstal» Ltd out of secondary resources are described. The main processing flow diagram for the refractory materials' recycling is given.

Key words: recycling, secondary resources, flux metal, mortar, refractory mixture.

UDC 621.928.9:666.76.002

Quasi-virtual impactor's application for the dispersion analysis of industrial dust

Krasovitskii Yu. V., Arkhangel'skaya E. V. // *New Refractories*. — 2013. — No 9. — P. 14 – 17.

In order to estimate impartially the particle size distribution of the dust formed during production of refractories, ceramics, bituminous concrete surfaces, in both ferrous and non-ferrous metallurgy, as well as in chemical industry the quasi-virtual impactor developed by the Scientific Research Establishment «NIOGAZ» was recommended by the reason that in a single device it combines the values of both traditional impactors (compactness and ease of operation) and virtual ones (zero re-entrainment of the particles deposited in the cascade). The calculating formulae for the log-normal characteristic's evaluation of the dust particle size distribution are given in the article. The engineering characteristics are described for the most promising quasi-virtual impactors of model V, and as an example the carbon periclase's particle size distribution is presented. The following sampling conditions for the dust-gas flow are recommended: the equal-criterion dust-gas samples near the intake tube mouth and around it; the maintenance of the sample temperature higher than the dew point; the sufficient representative dust portion on the impactor's cellular substrate layer; the installation of the impactor on the straight part of the gas flow. These recommendations have been validated experimentally. Ill. 2. Ref. 5. Tab. 2.

Key words: dust particle size distribution, quasi-virtual impactor NIOGAZ, dispersive analysis, microscopic analysis.

UDC 666.762.14.017:536.496

Heat-resisting refractories produced out of Keivskii deposit's cyanite minerals

Belogurova O. A., Savarina M. A., Sharai T. V. // *New Refractories*. — 2013. — No 9. — P. 19 – 23.

Mullite-graphite, mullite-silicon-carbide and mullite-cordierite refractories are obtained out of cyanite ore. The investigating results for the texturing agents' influence on the refractories' thermal stability is presented in the article. Ill. 4. Ref. 14. Tab. 1.

Key words: cyanite shales, aluminum-silicate matrix' carbonization, pseudo-closed system, texturing agents, ferrosilicon production wastes (FPW).

UDC 666.762.32:666.368(430)

Advances of nanoscaled additives on the thermo-mechanical performance of Al_2O_3 – C and MgO – C refractories

Rungos V., Aneziris C. G., Berek H., Skiera E., Thomser C. // *New Refractories*. — 2013. — No 9. — P. 24 – 36.

Carbon bonded alumina and magnesia refractories with approximately 30 mass % and 10 mass % residual carbon after coking, respectively, are widely used in various sectors of steel production. Compositions with less residual carbon after coking based on nanoscaled magnesium aluminate spinel ($MgAl_2O_4$), alumina ($\alpha-Al_2O_3$) and carbon nanotubes (CNTs) either as single additives or combinations of them have been investigated according to their physical, mechanical and thermo-mechanical properties. Regarding

the $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ system, a combination of nanoscaled powders of carbon nanotubes and alumina nanosheets lead to superior thermal shock performance with approximately 30 % less residual carbon in comparison to commercial available functional components, after coking at the low temperature of 1000 °C. Moreover, this composition was functionalised due to the reaction between alumina nanosheets and CNTs, forming the Al_3CON new phase and thus, offering a chemical interconnecting phase for both carbon and alumina filler. The new refractory composite structure presented excellent thermo-mechanical properties in spite of the lower carbon content, while the Al_3CON phase was identified with the aid of electron backscatter diffraction (EBSD) analyses on fracture surfaces of the coked samples. As for the $\text{MgO} - \text{C}$ system, the best thermo-mechanical performance could be attained with the additions of nanoscaled magnesium aluminate spinel or alumina nanosheets, thus with the use of spinel containing or spinel forming nanoscaled additives. These two $\text{MgO} - \text{C}$ compositions coked at 1000 °C were able to approach the thermo-mechanical performance of the reference composition, which had with 10 mass % the double amount of graphite. Ill. 15. Ref. 46. Tab. 6.

Key words: carbon bonded alumina (magnesia) refractories, nanoscaled additives, magnesium aluminate spinel, carbon nanotubes, thermo-mechanical performance.

UDC 666.32.11-492.2.004.12

The structure and phase composition of the new ceramic materials produced out of aluminum hydroxide powder by means of aluminum-magnesium alloys' chemical dispersion

Omarov A. Yu., Trifonov Yu. G. // New Refractories. — 2013. — No 9. — P. 37 – 40.

The results of petrographic and X-Ray phase analyses for the aluminum-oxide materials, which have been obtained out of aluminum hydroxide powders by means of chemical dispersion applied for aluminum-magnesium alloys containing 6 and 12 mass percents of magnesium succeeded by sintering. The phase composition's and structure's features of the material derived are discussed in the article and the comparison is made for the phase analysis data obtained by various investigating methods. Ill. 1. Ref. 6. Tab. 2.

Key words: ceramic materials, aluminum hydroxide powders, chemical dispersion method, aluminum-magnesium alloys.

UDC 666.3:539.37

Companion method of analysis and forecasting method applied for ceramic products' deforming when burning

Andreev D. V., Zakharov A. I. // New Refractories. — 2013. — No 9. — P. 41 – 51.

The companion method of analysis is offered in the article to forecast the ceramic production deformation induced by own weight (gravity force) in course of burning. The basis of this analysis consists of thin walled tubes torsion method, finite-element modeling method, calibration technique including the testing of the sample's material at benching through an angle, and the numerical solution validation method. The companion analysis is applicable to forecast the deformation of both thin-walled and solid items produced out of the materials which rheology is founded on viscose and/or diffusion flow mechanisms. Ill. 10. Ref. 14.

Key words: ceramic products, forecasting, modeling, finite-element method (FEM), calibration, validation, deformation, creep, viscosity.

UDC 666.762.93:669.056.9

The influence of TiC covering on the stress-strain behavior of the high-density nitride ceramic plate at non-steady thermoelastic conditions

Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Volosova M. A. // New Refractories. — 2013. — No 9. — P. 52 – 57.

The unique methodic is presented in the article which was used to obtain the dependences between the thickness and heat conductivity of the TiC coating on the one hand and the temperatures, dislocations and stresses inside the nitride ceramic plate on the other hand at non-steady thermoelastic conditions. The is mentioned that the possibility exists to control the strain-stress behavior of details made out of high-density ceramics at non-steady thermoelastic conditions at the expense of coating. Ill. 4. Ref. 11. Tab. 2.

Key words: plate, coating, nitride ceramics, strain-stress state, non-steady thermoelasticity.

UDC 666.762.65:66.022.4

The influence of the sodium carbonate solution impregnation on the beryllium-oxide ceramics' properties

Turnaev S. K., Kiiko V. S., Kil'govatov G. M. // New Refractories. — 2013. — No 9. — P. 58 – 60.

The investigating results for the impregnating of BeO-ceramics samples obtained out of single-burnt (50 mass %) and high-fired (50 mass %) BeO powder influence on the physical and chemical properties of the ceramics are presented in the article. The ceramics microstructure is studied. It was established that the average microcrystal's size in the samples after impregnation is smaller then that in the samples without impregnation. The difference in sample's microstructure influences their mechanical strength — the ceramic samples with the impregnation in the Na_2CO_3 solution have bigger strength then the samples without impregnation do. Ref. 14. Tab. 2.

Key words: beryllium ceramics, impregnation, sodium carbonate, porosity, density, mechanical strength.

UDC 621.726:66.045.5

Electrospark doping for the composite material of both TiN – AlN and TiN – AlN – (Ni – Cr) systems as the method of wear-resistant coating application

Mosina T. V. // New Refractories. — 2013. — No 9. — P. 61 – 64.

The investigation of electrospark doping for the standard tungsten solid alloy BK-8 is carried out in the article using the developed composite materials TiN – AlN and TiN – AlN – (Ni – Cr) as the electrode. The influence of Ni – Cr metal bonding in the electrode TiN – AlN system's material on the properties and structure of the electrospark coating is studied for the solid alloy BK-8. Ill. 2. Ref. 6. Tab. 1.

Key words: composite material, electrospark doping (ESD), micro-hardness.