



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

- 
- ▲ **Огнеупоры в тепловых агрегатах**
 - ▲ **Сырьевые материалы**
 - ▲ **Производство и оборудование**
 - ▲ **Научные исследования и разработки**
 - ▲ **Экономика и рынок**
 - ▲ **Изобретения**
 - ▲ **Информация и хроника**

8

АВГУСТ 2013



COMPANY

Один из лидеров в области торговли минералами в России и СНГ.

Индустриальные минералы всех видов от одного поставщика!
Поставки из Китая, ЮАР, Турции, Бразилии, Канады и т.д.

Огнеупорные минералы: хромитовый песок, магнезит,
периклаз, графит, боксит, муллит, корунд, карбид кремния и др.

Литейные минералы: шпат, хромитовый песок,
оливин и др.

Поставки в любую точку России и СНГ,
удобные условия работы.



РЕКЛАМА

Standort Deutschland:

EK-Company GmbH & Co. KG
Waltherstrasse 9
DE-97074 Wuerzburg, Germany
Phone: +49 931 666878-0
Fax: +49 931 666878-29

info@ek-company.com
www.ek-company.com



Офисы в России:

ООО „ЕК-РЕСУРСЕС“
ул. Воздвиженка д. 10
125009 г. Москва, Россия
Тел.: +7 495 7973732
Факс: +7 495 7973636

info@ek-company.com
www.ek-company.com

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор **КРАСНЫЙ Б. Л.**
Зам. главного редактора **КАЩЕЕВ И. Д.**

АКСЕЛЬРОД Л. М.	МИГАЛЬ В. П.
АНТОНОВИЧ В.	МОСИНА Т. В.
АНЦИФЕРОВ В. Н.	ОВСЯННИКОВ В. Г.
БАРИНОВ С. М.	ОЙСТРАХ А. В.
БЕЙЛИНА И. Ю.	ОРДАНЬЯН С. С.
БЕЛОУСОВА В. Ю.	ОЧАГОВА И. Г.
БЕЛЯКОВ А. В.	ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.
БУРАВОВ А. Д.	ПИВИНСКИЙ Ю. Е.
ВЕРЕЩАГИН В. И.	ПОМОРЦЕВ С. А.
ВИКУЛИН В. В.	ПРИМАЧЕНКО В. В.
ВИСЛОГУЗОВА Э. А.	ПЫРИКОВ А. Н.
ВЯТКИН А. А.	СЕМЧЕНКО Г. Д.
ГУРИН В. Н.	СИЗОВ В. И.
ДАВЫДОВ С. Я.	СОКОВ В. Н.
ДОРОГАНОВ В. А.	СОКОЛОВ В. А.
ДРУЖИНИН Г. М.	СУВОРОВ С. А.
ИЛЬЮЩЕНКО А. Ф.	СУЗДАЛЬЦЕВ Е. И.
КОНАКОВ В. Г.	ТАРАСОВСКИЙ В. П.
КРАСОВИЦКИЙ Ю. В.	ТРАВИЦКОВА А. Н.
ЛУКИН Е. С.	

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

Журнал зарегистрирован в Министерстве РФ
по делам печати, телерадиовещания
и средств массовых коммуникаций.
Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-46130 от 10.08.2011 г.

Адрес редакции:
127006, Москва, Старопименовский пер., 8, стр. 1-1А
Тел.: (495) 755-90-91, 699-97-85. **Тел./факс:** (495) 755-90-40
E-mail: ogneupor@imet.ru, info@imet.ru
Internet: www.imet.ru



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

Отпечатано с готового оригинал-макета
в ООО «Первая оперативная типография»
115114, Москва, 2-й Кожевнический пер., д. 12, стр. 5
Тел.: (499) 604-41-54, 994-49-94

Журнал включен в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК России для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук, в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ РАН, а также в каталог российских электронных периодических изданий

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

Подписано в печать 12.08.13. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,25
Уч.-изд. л. 9,07. Заказ 18584

Поздравляем юбиляраК 60-летию **Владимира Анатольевича Можжерина**.....3

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Бурмистрова Е. В., Абдрахманов Р. И., Игонин А. Ю. Огнеупорные материалы для вакууматоров ОАО ММК и основные направления повышения их эксплуатационной надежности.....4**Словиковский В. В., Гуляева А. В.** Футеровка свода мартеновской печи повышенной стойкости.....7

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Потапов В. Я., Давыдов С. Я., Потапов В. В. Выделение твердых включений из глинистого сырья по трению и упругости.....10

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Герасимов В. Ф., Журавлёв В. В. Новые возможности в обработке огнеупоров алмазным инструментом.....13

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Порозова С. Е., Кульметьева В. Б., Гуров А. А., Вохманин Д. С. Термомеханический анализ как инструмент оптимизации режимов спекания керамических материалов на основе диоксида циркония.....15**Хмельёв А. В.** Разработка СВС-метода на безводной основе для получения корундового порошка.....20**Бамборин М. Ю., Ярцев Д. В., Колесников С. А.** Влияние высокотемпературной обработки на рентгеноструктурные характеристики и теплопроводность углерод-углеродных композиционных материалов.....27**Суздальцев Е. И., Миронова Е. В.** Применение кремний-органической смолы для модификации керамики радиотехнического назначения.....32**Соколов В. А., Гаспарян М. Д., Киров С. С.** Получение плавлено-литых хромкорундовых огнеупоров при использовании лома бадделеитокорундовых изделий.....36**Красный Б. Л., Тарасовский В. П., Красный А. Б., Омаров А. Ю.** Количественный анализ поровой структуры керамики с помощью компьютерного анализа РЭМ-изображения.....40**Ван Хан, Лан Хекин, Ген Кернин, ЛВ Шипин, Фан Ксу.** Коррозионная стойкость плавленного зернистого Cr₂O₃-Al₂O₃-материала различного состава.....45**Бендовский Е. Б.** Керамические детали для двигателя внутреннего сгорания.....51

ЭКОНОМИКА И РЫНОК

Статистика

Производство отдельных видов продукции черной металлургии в России в январе 2013 г.55

Производство отдельных видов прочих неметаллических минеральных продуктов в России в январе 2013 г.55

Мировое производство чугуна в январе 2013 г.56

Мировая выплавка стали в январе 2013 г.57

Цены на некоторые виды огнеупорного сырья.....59

ИЗОБРЕТЕНИЯ

Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам.....60

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

Очагова И. Г. 55-й Международный коллоквиум по огнеупорам в Аахене — огнеупоры для металлургии. (окончание).....62**Abstracts**.....69**Congratulation**The 60th birthday of **Vladimir Anatol'evich Mozherin**.....3

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Burmistrova E. V., Abdrakhmanov R. I., Igonin A. Yu. Refractory materials for the JSC MMK's degassers and the general trends in their service reliability increasing.....4**Slovikovskii V. V., Gulyaeva A. V.** Open-hearth furnace's roof's lining with improved corrosion resistance.....7

RAW MATERIALS

Potapov V. Ya., Davydov S. Ya., Potapov V. V. Solid inclusions precipitation out of clay raw materials by means of friction and elasticity.....10

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Gerasimov V. F., Zhuravlev V. V. New opportunities of the refractories' processing by means of diamond tooling.....13

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Porozova S. E., Kul'metieva V. B., Gurov A. A., Vokhmanin D. S. Thermomechanical analysis as the optimization tool for the sintering conditions of zirconium dioxide-based ceramic materials.....15**Hmelov A. V.** The development of anhydrous-based self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method for the corundum powder production.....20**Bamborin M. Yu., Yartsev D. V., Kolesnikov S. A.** The influence of high-temperature treatment on the X-Ray characteristics and heat conductivity of carbon-carbon composite materials.....27**Suzdal'tsev E. I., Mironova E. V.** The silicon resin application for the modification of radio ceramics.....32**Sokolov V. A., Gasparyan M. D., Kirov S. S.** Fused-cast chromium-corundum refractories manufacturing with the use of baddeleyite-corundum bricks' scrap.....36**Krasnii B. L., Tarasovskii V. P., Krasnii A. B., Omarov A. Yu.** Ceramic's structure quantitative determination through the computer analysis of SEM-micrographs.....40**Wang Han, Lan Heqing, Geng Keming, LV Shiping, Fang Xu.** Corrosion resistance of fused Cr₂O₃-Al₂O₃ grains with different compositions.....45**Bendovskii E. B.** Ceramic components for the internal combustion engine.....51

ECONOMICS AND MARKET

Statistics

The manufacturing of specific groups of ferrous metallurgy products in Russia in 2012 and January 2013.....55

The manufacturing of specific groups of other nonmetallic mineral product in Russia in January 2013.....55

World production of iron in January 2013.....56

World production of steel in January 2013.....57

Price-list for variety of refractory raw materials.....59

INVENTIONS

Review of patents of the Russian Federation for inventions in refractories (conclusion).....60

INFORMATION

Ochagova I. G. 55th International Colloquium on Refractories in Aachen — the refractories for metallurgy.....62**Abstracts**.....69

К 60-ЛЕТИЮ ВЛАДИМИРА АНАТОЛЬЕВИЧА МОЖЖЕРИНА

7 августа 2013 г. исполнилось 60 лет члену совета директоров, генеральному директору ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров» Владимиру Анатольевичу Можжерину, одному из ведущих специалистов отечественной огнеупорной промышленности.

В. А. Можжерин родился в г. Боровичи Новгородской области. Свой трудовой путь Владимир Анатольевич начал в 1972 г. рабочим на Боровичском комбинате огнеупоров. С 1972 по 1974 г. проходил службу в Советской армии. После окончания в 1979 г. Ленинградского института киноинженеров был направлен на работу мастером на одесский завод «Кинап», по мере приобретения опыта занимал должности начальника участка и начальника цеха на этом заводе. Затем В. А. Можжерин возвращается в г. Боровичи и с 1984 по 1987 г. работает начальником отдела организации труда и заработной платы Боровичского завода деревообрабатывающих станков. С 1987 по 1995 г. Владимир Анатольевич Можжерин — заместитель директора по экономическим вопросам комбината огнеупоров. С 1995 г. — генеральный директор ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров».

В. А. Можжерин принимает непосредственное участие в разработке и реализации многих целевых программ развития акционерного общества. Под его руководством на предприятии внедряются новые технологии, проводятся постоянная реконструкция и техническое перевооружение, успешно реализуется политика улучшения качества выпускаемой продукции.

Система менеджмента качества комбината отвечает высоким требованиям международного стандарта. Осуществлена добровольная сертификация основных видов продукции. Система менеджмента качества производства пропантов сертифицирована на соответствие требованиям спецификации APIQ1 Американского института нефти. За значительный вклад в обеспечение качества продукции В. А. Можжерин признан лауреатом конкурсов «Гарант качества» и «Новгородские приоритеты качества» с вручением именной золотой медали. За значительный вклад в организацию национального производства пропантов и достижение международных стандартов качества на выпускаемую продукцию Европейской общественной комиссией ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров» присуждена премия «Европейский стандарт».

Продукция ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров» начиная с 2000 г., ежегодно лидирует в национальной програм-



ме «100 лучших товаров России», а комбинат огнеупоров вносится в реестр победителей Всероссийского конкурса «1000 лучших предприятий и организаций России». В 2007 г. коллектив комбината за большой вклад в развитие отечественной промышленности удостоен Благодарности Президента Российской Федерации В. В. Путина.

Постоянной заботой В. А. Можжерина является поддержание и развитие социальной сферы. К услугам огнеупорщиков физкультурно-оздоровительный комплекс «Олимп», санаторий-профилакторий, медико-санитарная часть, Дом культуры, стадион, база отдыха, заводские столовые.

Владимир Анатольевич, являясь депутатом Новгородской областной Думы трех созывов, принимает активное участие в ее работе, вносит эффективные предложения по развитию экономического потенциала области, поиску разумных компромиссов в формировании сбалансированного, социально направленного бюджета.

Боровичский комбинат огнеупоров — постоянный участник ежегодного областного благотворительного марафона «Рождественский подарок». В 1997 г. по инициативе В. А. Можжерина создан благотворительный «Фонд развития и сотрудничества», за годы существования которого сотни миллионов рублей перечислены образовательным, социальным, культурным, спортивным, медицинским, молодежным учреждениям, церквям и монастырям, ветеранам. При создании фонда была использована льгота по налогу на прибыль, утвержденная Администрацией и Думой Новгородской области.

За время трудовой деятельности в огнеупорной промышленности Владимир Анатольевич Можжерин проявил себя умелым руководителем и инициативным высококвалифицированным специалистом. За достигнутые успехи Владимир Анатольевич награжден: орденами Святого Константина Великого в 1997 г., Почета в 1999 г., Дружбы в 2003 г., «За заслуги перед Отечеством» IV степени в 2007 г., знаком «1150-летие зарождения российской государственности» в 2012 г., удостоен звания «Почетный гражданин города Боровичи» в 2013 г.

За высокий профессионализм и личные качества Владимир Анатольевич Можжерин пользуется заслуженным авторитетом в коллективе комбината и среди специалистов огнеупорной и металлургической промышленности.

Коллектив Боровичского комбината огнеупоров, редакционная коллегия и редакция журнала «Новые огнеупоры» поздравляют юбиляра и желают ему крепкого здоровья, творческих достижений и дальнейших успехов!



Е. В. Бурмистрова, Р. И. Абдрахманов, А. Ю. Игонин

ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат»,
г. Магнитогорск, Россия

УДК 666.762.453:669.18.046.517-982

ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВАКУУМАТОРОВ ОАО ММК И ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ НАДЕЖНОСТИ*

Проанализированы результаты эксплуатации футеровок днищ циркуляционных вакууматоров кислородно-конвертерного цеха ОАО ММК. Выявлены основные причины разрушения огнеупоров, такие как процессы пропитки изделий шлаком и металлом, химическое разъедание при взаимодействии со шлаком, термическое скалывание рабочей поверхности огнеупора из-за изменения температуры футеровки в процессе эксплуатации. Для повышения эксплуатационных характеристик огнеупоров необходимо решить проблемы термической и коррозионной стойкости используемых материалов. Основные мероприятия были направлены на повышение цикличности работы вакууматоров, а также на подбор оптимального состава шлака, способствующего образованию поверхностного гарнисажа при эксплуатации футеровки.

Ключевые слова: футеровка, стойкость, циркуляционный вакууматор, эксплуатация, интенсивность, огнеупоры, гарнисаж.

С 1996 г. в кислородно-конвертерном цехе (ККЦ) ОАО ММК находится в эксплуатации комбинированная установка вакуумирования стали (КУВС). Технологическая особенность агрегата заключается в возможности его эксплуатации в режиме как порционного, так и циркуляционного способа вакуумирования за счет замены формы нижней части металлоконструкции. С 2003 г. вакуумная установка эксплуатируется только в РН-режиме. Тенденция общего спада производства стали, наметившаяся в 2007 г. и явно проявившаяся в 2008–2009

гг., привела к росту потребности в металле с высокой степенью чистоты (ультранизкоуглеродистые стали), непременным условием производства которого является его обработка в вакууматоре. Максимальный объем производства ОАО ММК обработанных в КУВС сталей был достигнут в 2010 г. и составил более 900 тыс. т при общем объеме выпуска конвертерным цехом 9,530 млн т нерафинированной стали. На рис. 1 представлены данные производства конвертерной и вакуумированной стали за период с 2003 по 2011 г.

В 2010 г. в ККЦ был запущен двухпозиционный циркуляционный вакууматор с плановой годовой производительностью не менее 1,5 млн т металла. Двухпозиционный вакууматор входит в состав агрегатов комплекса МНЛЗ-6, построенных в ККЦ, и предназначен для повышения качества трубного металла, а также для производства сталей глубокой вытяжки.

Конструктивно оба вакууматора аналогичны и состоят из 3 футеруемых изнутри металлоконструкций, соединяемых между собой системой газоплотных высоконадежных фланцевых соединений. Кроме того, схема выполнения футеровки позволяет обеспечить достаточно высокую степень герметичности агрегатов. Комбинированная вакуумная установка (вакууматор № 1), как и двухпозиционный вакууматор (вакууматор № 2), располагаются на вертикаль-

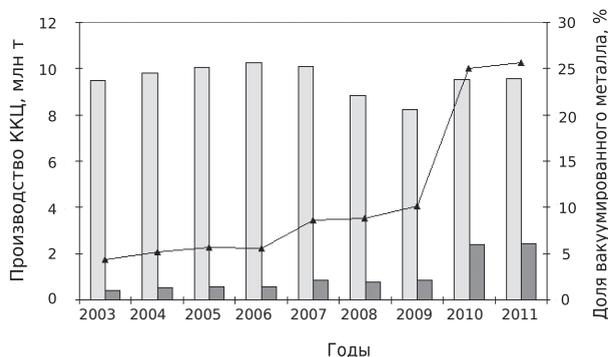


Рис. 1. Динамика соотношения вакуумированного металла к общецеховому производству: □ — конвертерная сталь; ■ — вакуумированная

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

но подвижной платформе, которая опускается в рабочее положение с погружением патрубков в наполненный металлом сталеразливочный ковш, установленный на обычном сталевозе. Вертикальное перемещение платформы обоих вакууматоров обеспечивается системой, оборудованной траверсой, противовесом и снабженной гидроприводом. Наличие разъемной металлоконструкции позволяет производить ремонт вакууматоров с частичной заменой элементов (днища, корпуса, газохода). Разогрев футеровки и поддержание рабочей температуры на вакууматорах, а также вдувание кислорода при вакуумной обработке осуществляются с помощью многофункциональных газокислородных горелок, стационарно закрепленных в верхней части горячего газохода по оси агрегата. Общая высота вакууматора № 1 9950 мм, вакууматора № 2 13300 мм. Каждый вакууматор оборудован четырехступенчатым парожеткаторным насосом (ПЭН). Производительность насоса (по сухому пару) на вакууматоре № 2 достигает 1200 кг/ч, благодаря чему средняя скорость циркуляции составляет не менее 200 т/мин. Производительность насоса (по сухому пару) вакууматора № 1 не превышает 800 кг/ч.

Одна из положительных технических особенностей вакууматора № 2 — наличие стенов для проведения предварительной сушки и разогрева футеровки элементов перед установкой их на агрегат, что позволяет значительно эффективней использовать рабочее время. Коэффициент использования календарного времени на вакууматоре № 1 в 2010 г. составил 0,847, на вакууматоре № 2 — 0,954.

Традиционным огнеупорным материалом, используемым для выполнения рабочей футеровки циркуляционных вакууматоров, служат периклазохромитовые огнеупоры. Поставка периклазохромитовых огнеупоров, используемых на вакууматорах ОАО ММК, осуществляется комплектно. В перечень комплектации включены формованные и неформованные периклазохромитовые материалы, а также бетонные смеси для выполнения наружной футеровки патрубков. Основные поставщики комплектов футеровок для вакууматоров — ООО «Группа «Магнезит» с производственной базой в г. Сатка Челябинской области, а также иностранные фирмы «Mayerton», «Dalmond», «Dufenco», основные производственные мощности которых располагаются на территории КНР.

Для всех зарубежных поставщиков периклазохромитовых огнеупоров характерно применение метода зонной кладки огнеупорами различного качественного состава. Степень ответственности той или иной зоны футеров-

ки определена в ходе эксплуатации агрегатов. Наиболее сильно изнашивается футеровка патрубков днища вакууматоров, наиболее активно контактирующая с высокотемпературным шлако-металлическим потоком, а также периодически подвергающаяся резким перепадам температур.

Основные причины, вызывающие износ огнеупорной футеровки — термические и механические факторы, а также коррозионное воздействие. Толщина слоя структурного растрескивания, связанного с колебаниями температуры, приводит к глубокому проникновению шлака в огнеупор.

Глубина проникновения шлака K , мм, в структуру изделия может быть описана формулой

$$K = \sqrt{\sigma \cdot r \cdot \cos \theta / 2\eta}, \quad (1)$$

где σ — поверхностное натяжение жидкого шлака, Н/м; r — радиус капиллярных каналов в огнеупоре, м; θ — угол смачивания огнеупора шлаком; η — вязкость жидкого шлака, Па·с.

Ослаблению или предотвращению проникновения в структуру изделия расплава шлака способствуют:

— добавка в структуру изделия извести (CaO), которая активно взаимодействует с кремнеземом (SiO_2) шлака с образованием высокотемпературного соединения $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Однако образование в структуре огнеупора двухкальциевого силиката приводит к увеличению глубины коррозии и термического разрушения в период межплавочных простоев;

— уменьшение размера пор в огнеупорных материалах. Практический опыт доказывает, что по сравнению с уменьшением количества пор (снижением открытой пористости) уменьшение размера пор и числа пронизываемых пор более эффективно ограничивает проникновение шлака и повышает коррозионную стойкость.

Степень термической нагрузки на огнеупорную футеровку определяется в основном интенсивностью и продолжительностью обработки плавок. Отрицательное воздействие проявляется в возникновении термических напряжений в локализованных зонах с последующим образованием термических трещин в структуре как изделий, так и кладки в целом. Однако повышение интенсивности и длительности обработки металла неизбежно влечет за собой не только эрозионные процессы износа. Уменьшение интервалов между обработками плавок приводит к росту термических нагрузок и снижению несущей способности металлоконструкций. Температурный

коэффициент линейного расширения (ТКЛР) для металлоконструкции значительно превышает этот показатель огнеупорной кладки. В результате возрастает вероятность образования пустот в швах кладки, в которые проникают жидкие сталь и шлак, способствующие возникновению внутренних напряжений и образованию трещин.

Коррозионный фактор проявляется вследствие химического воздействия компонентов шлака на огнеупоры, их окисления или восстановления. Основной процесс коррозионного воздействия заключается в растворении шлаком структуры соединения $MgO-Cr_2O_3$.

Несмотря на одинаковый принцип обработки металла, для каждого из эксплуатирующихся в ККЦ РН-вакууматоров, отмечены характерные особенности износа футеровки (рис. 2).

Футеровка КУВС (вакууматор № 1), как правило, подвергается термической и коррозионной нагрузкам вследствие неритмичной интенсивности эксплуатации, а также в соответствии с сортаментом обрабатываемых марок стали. При обработке электротехнического металла с низкоосновными шлаками (основность менее 1) износ футеровки периклазохромитового состава значительно ускоряется. Обработка на вакууматоре № 1 нераскисленных обезуглероженных марок стали типа IF с высоким содержанием оксида железа (FeO) в шлаке, действующего как флюсующая добавка, приводит к разрушению кристаллической решетки шпинельных соединений огнеупора с образованием легкоплавких соединений и их последующему вымыванию. Для стабилизации структуры огнеупорного изделия и снижения отрицательного воздействия компонентов шлака на футеровку перед проведением вакуумирования на поверхность шлака в сталеразливочный ковш помещают глиноземистый гранулированный нейтрализатор шлака. К концу процесса вакуумирования нейтрализатор полностью растворяется в шлаке, делая его вязкотекучим. В результате при вытягивании патрубков из сталеразливочного ковша на поверхности внутренней и наружной футеровок образуется слой шлакового гарнисажа. Решение проблемы производственной загрузки вакууматора № 1, приближенной к номинальной (10-12 плавов), позволило сократить количество случаев прекращения кампаний вследствие термического разрушения футеровки. Перечисленный комплекс мер позволил повысить стойкость футеровки днища в среднем со 145 плавов в 2003 г. до 168 плавов в 2010 г. (рис. 3).

Непосредственно после ввода в эксплуатацию двухпозиционного вакууматора комплекса МНЛЗ-6 были выявлены конструктивные недостатки, кото-



Рис. 2. Распределение факторов, влияющих на стойкость футеровки вакууматоров № 1 (а) и № 2 (б)

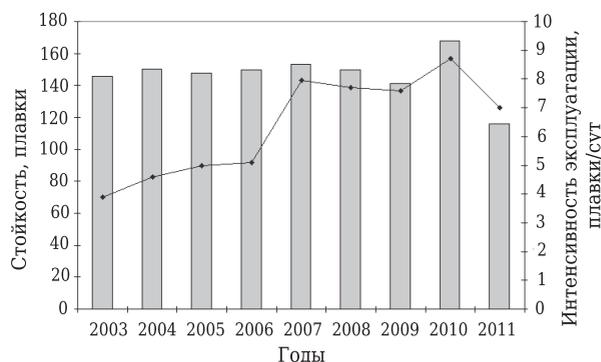


Рис. 3. Динамика влияния интенсивности эксплуатации на стойкость футеровки вакууматоров ККЦ ОАО ММК

рые повлекли за собой возникновение механических нагрузок и оказали негативное влияние на стойкость футеровки патрубков. Из-за небольшого расстояния между нижней кромкой патрубков и бортом сталеразливочных ковшей происходило их соударение, что приводило не только к повреждению наружной

бетонной футеровки, но и к образованию трещин излома на внутренней футеровке из штучных огнеупоров. Кроме того, производительность парожеторного насоса двухпозиционного вакууматора, а также увеличенный диаметр (по сравнению с комбинированным вакууматором) рабочих каналов патрубков за счет уменьшенной толщины кладки футеровки не позволяли повысить стойкость до показателя комбинированного вакууматора. Сравнительный анализ скорости износа внутренней футеровки двух вакууматоров позволил выявить повышенный износ и определить максимальные значения стойкости двухпозиционного вакууматора. В настоящее время расчетная стойкость футеровки вакууматоров определяется суммарным временем обработки металла и

составляет не менее 1800 мин за кампанию днища, что соответствует для комбинированного вакууматора стойкости не менее 180 плавов, для двухпозиционного вакууматора — не менее 100 плавов.

Библиографический список

1. **Стрелов, К. К.** Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев, П. С. Мамыкин. — М. : Metallurgia, 1988.
2. Новости черной металлургии за рубежом / ОАО «Черметинформация». — 2011. — № 1. ■

Получено 21.03.13

© Е. В. Бурмистрова, Р. И. Абдрахманов,
А. Ю. Игонин, 2013 г.

К. т. н. **В. В. Словицкий, А. В. Гуляева**

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

УДК 66.041.49.043.1.67

ФУТЕРОВКА СВОДА МАРТЕНОВСКОЙ ПЕЧИ ПОВЫШЕННОЙ СТОЙКОСТИ

Изучены причины малой стойкости распорно-подвесных сводов мартеновских печей и разработаны огнеупорные изделия с пониженной теплопроводностью и специальным зацепом. При кладке огнеупоров применяли беззасадочный высокотемпературный кладочный раствор. На огнеупорном производстве ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат» налажен промышленный выпуск разработанных огнеупоров. Промышленные испытания проведены в арочных сводах мартеновских печей ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат» (НТМК) и ЗАО «Нижнесергинский метизно-металлургический завод» (НММЗ). По результатам испытаний увеличение стойкости свода составило 20–30 %, полученный экономический эффект для двух мартеновских печей 4,656 млн руб. в год.

Ключевые слова: скалывание огнеупорных изделий, распорно-подвесной свод, специальное огнеупорное изделие с пониженной теплопроводностью, кладочный раствор, арочный свод.

Стойкость футеровок мартеновских печей определяется стойкостью футеровки свода, как наиболее быстроизнашиваемой области кладки. Например, на Нижнесергинском метизно-металлургическом заводе (г. Н. Серги) срок службы футеровок двух мартеновских печей составляет от 150 до 160 сут, что приводит к простоям печей в течение 30 сут для проведения дорогостоящих холодных ремонтов кладки.

В РФ наибольшее распространение получила распорно-подвесная конструкция свода мартеновских печей, сочетающая подвески, препятствующие его проседанию, и ограничители, не допускающие вспучивания. Особенности конструкции являются армирование штырями всех огнеупорных изделий каждого кольца свода и армирование их металлическими пластинами (рис. 1).

За рубежом качеству подвесных пластин уделяется специальное внимание. Содержание хрома в них 20–25 %, никеля 4–8 %. В РФ нет широкого опыта применения жаростойких пластин. При повышении интенсификации работы мартеновских печей, особенно при применении кислорода, наблюдаются случаи интенсивного прогрева и обрыва подвесных пластин, что приводит к преждевременной остановке печей на ремонт при большой остаточной толщине свода.

Преждевременный износ происходит также от скалывания огнеупорных изделий свода. Скалывание — преобладающая форма износа, и вызывается оно термическими ударами при охлаждении и разогреве свода, в процессе завалки шихты, во время горячего ремонта наварок подин, а также во время промежуточных холодных ремонтов подин

мартеновских печей. Обычно огнеупоры интенсивно изнашиваются на отдельных участках свода. Вследствие местного износа некоторые арочки свода теряют статическую устойчивость: менее изношенные части их оседают, а более изношенные части поднимаются. В результате свод, работающий в начале кампании как распорный, во второй половине ее начинает служить как подвесной. Для предотвращения его деформации обычно применяют подпорки из огнеупорных изделий или железных конструкций в местах подъема свода. На срок службы свода влияет также осаждающаяся пыль. Она способствует повышению температуры поверхности огнеупоров и быстрому окислению пластин и подвесок. Поэтому не реже двух раз в сутки свод обдувают сжатым воздухом. В настоящее время для кладки сводов мартеновских печей применяют изделия периклазохромитового или хромитопериклазового состава (ПХС или ХП) длиной 380–400 мм [1–3]. Кроме того, причинами разрушения сводов являются:

- возникновение термических напряжений во время разогрева перед пуском агрегата футеровки свода, его «рост». Выявлено, что при одностороннем воздействии температуры на огнеупорные изделия образующийся градиент температур вызывает напряжения, иногда превышающие механическую прочность огнеупора. Зона наибольшей микротрещиноватости (нарушение стойкости) огнеупорных изделий свода расположена на расстоянии от рабочей поверхности 1/3–1/5 его длины [4]. Возникновение трещин, параллельных рабочей поверхности, приводит к сколам изделий от 40 до 80 мм (см. рис. 1);

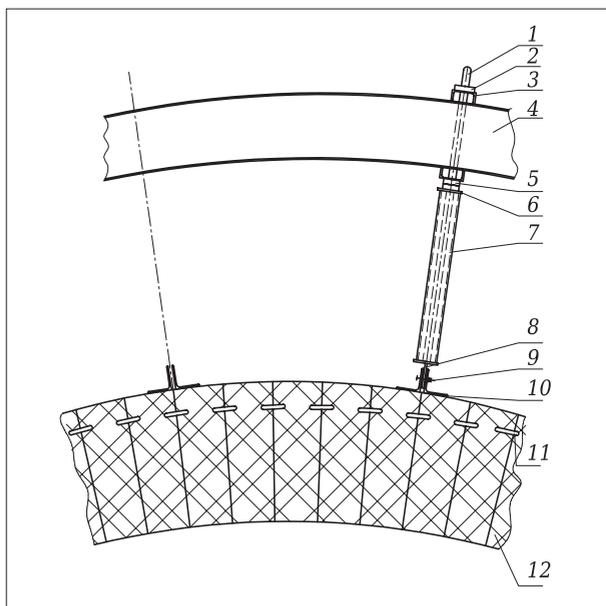


Рис. 1. Продольный разрез крепления свода подвесками: 1 — тяга; 2 — клин; 3 — швеллер; 4 — несущие дуги; 5 — прокладка; 6 — шайба; 7 — трубка; 8 — подвесная пластина; 9 — болт; 10 — уголки; 11 — штырь; 12 — кирпич

- большая длина (380–460 мм) изделий и, как следствие, большая масса кладки, что при арочной конструкции сводов приводит к дополнительным напряжениям в футеровке;

- высокая теплопроводность кладки свода из стандартных огнеупоров (ХП, ПХС, ПХПП), что приводит к теплотерям, т. е. повышенному расходу газа, и, как следствие, делает необходимым использование огнеупорных изделий большей длины (380–460 мм) [4];

- коррозионный износ кладки свода под воздействием высокой температуры (до 1800 °С) и агрессивной газовой среды.

Для повышения стойкости свода мартеновских печей с учетом результатов изучения причин износа огнеупоров были разработаны конструкция и вещественный состав специального огнеупорного изделия (рис. 2), форма которого позволяет снизить термические напряжения в рабочей зоне кладки свода. Наличие зацепа на изделии практически исключает его выпадение во время эксплуатации без расклинивания свода (рис. 3). Искусственные поры в теплоизоляционной зоне

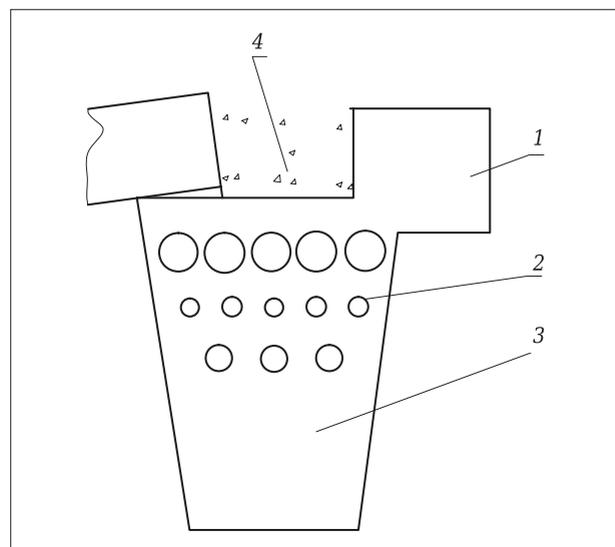


Рис. 2. Специальное огнеупорное изделие: 1 — зацеп; 2 — искусственные поры; 3 — рабочая зона огнеупорного изделия; 4 — теплоизоляционная засыпка из волокнистого материала (каолиновая вата, асбестовое волокно и др.)

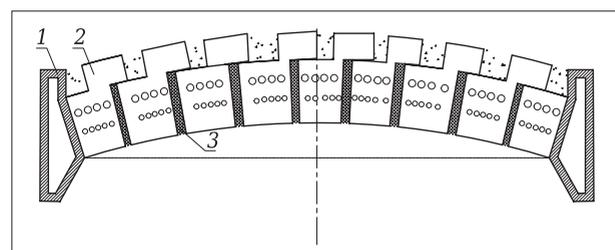


Рис. 3. Усовершенствованный свод: 1 — опора; 2 — специальное изделие; 3 — высокотемпературный огнеупорный клей

разработанного изделия и теплоизоляционная за-сыпка в пазах (каолиновая вата, асбестовое волокно) резко уменьшают теплопотери [5] (см. рис. 2).

Ввиду довольно большого коррозионного износа свода реагентами плавки и газовой среды специальные изделия изготавливают из шихт периклазохромитового состава на основе спеченного или плавленного зерна (ПХС, ПХПП). Изделия прессуют и обжигают по традиционным технологиям [5].

Специальные огнеупорные изделия производят в промышленном масштабе на огнеупорном производстве НТМК. Данные изделия были испытаны в сводах мартеновских печей НТМК и НММЗ. Испытания показали увеличение стойкости футеровки от 20 до 30 %. Полученный экономический эффект для двух мартеновских печей составил 4656 млн руб. в год.

Библиографический список

1. **Бабин, П. Н.** Служба огнеупоров в мартеновских печах / П. Н. Бабин, С. М. Зубаков, Г. А. Эпов [и др.]. — Алма-Ата : Наука Казахской ССР, 1966.
 2. **Выдрина, Ж. Э.** Испытание периклазошпинелидного кирпича в сводах мартеновских печей / Ж. Э. Выдрина, А. П. Панарин, А. И. Узберг // Огнеупоры. — 1963. — № 5.

3. **Антонов, Г. И.** Стойкость кладки мартеновских печей при длительной продувке ванны кислородом с количественной оценкой отдельных факторов методом корреляционного анализа / Г. И. Антонов, Ю. П. Каменский, Б. Д. Минкович, В. П. Недосвитский // Теоретические и технологические исследования в области огнеупоров. — 1965. — Вып. 8 (LV). — С. 211–247.

4. **Словиковский, В. В.** Способы оценки эффективных кладочных растворов и защитных покрытий для кладки футеровок тепловых агрегатов / В. В. Словиковский // Новые огнеупоры. — 2009. — № 7. — С. 34–37.

Slovikovskii, V. V. Methods for evaluating effective mortars and protective coatings for laying a heating unit lining / V. V. Slovikovskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 4. — P. 273–275.

5. **Словиковский, В. В.** Кладка футеровок высокотемпературных металлургических агрегатов из специальных огнеупорных изделий / В. В. Словиковский // Новые огнеупоры. — 2010. — № 8. — С. 7–10.

Slovikovskii, V. V. Brickwork of furnace lining of high-temperature metallurgical plants produced from special refractory materials / V. V. Slovikovskii // Refractories and Industrial Ceramics — 2010. — Vol. 51, № 4. — P. 233–235. ■

Получено 12.11.12

© В. В. Словиковский, А. В. Гуляева, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

56th INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON REFRACTORIES 2013

56-й международный коллоквиум по огнеупорам 2013

ОГНЕУПОРЫ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

25-26 сентября 2013 г.

Аахен, Германия

ТЕМЫ:	
★ Стекло	★ Формованные и неформованные огнеупоры
★ Цемент, известь, гипс	★ Управление качеством
★ Керамика	★ Служба огнеупоров в футеровке
★ Обжиг	★ Износ и коррозия
★ Химические процессы	★ Рециклинг
★ Огнеупорное сырье	★ Охрана окружающей среды

www.feuerfest-kolloquium.de/kolloquium-2013

Д. т. н. В. Я. Потапов, д. т. н. С. Я. Давыдов, к. т. н. В. В. Потапов

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

УДК 622.742

ВЫДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ ИЗ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ ПО ТРЕНИЮ И УПРУГОСТИ

Рассмотрены технологические схемы выделения твердых включений из глины на основе использования фрикционных и упругих характеристик разделяемых фаз. Представлены результаты исследований и оборудование для технологической компоновки схем.

Ключевые слова: технология, схемы, сепараторы, фрикционные и упругие характеристики фаз.

Глинистое сырье не всегда достаточно однородно по составу из-за содержания в нем твердых включений, поэтому целесообразно выделение из глины этих включений, разрушение их и объединение основной массы глины с измельченными твердыми включениями. Прямая дезинтеграция глин с разрушением твердых включений не представляется перспективной, поскольку глинистая часть материала создает демпфирующий эффект и делает совместную дезинтеграцию неэффективной [1–12].

Используемые в настоящее время в технологии подготовки глинистого сырья к кирпичному производству грохоты, колки, валки недостаточно эффективно удаляют твердые включения (кварц, диабаз, базальт) из массива. В результате воздействия аппаратов технологической схемы на твердые включения последние не только не удаляются, но и не разрушаются до технологической крупности. Вследствие их перемешивания с глиной ухудшается качество подготавливаемой сырьевой массы для производства кирпича.

Установлено, что после подготовки глины для формования кирпича в ней содержатся твердые включения класса $-20 + 2$ мм, которые после обжига кирпича ухудшают его структуру, а также прочностные свойства, что приводит к

10–15 %-ному браку в партии продукции. По технологии подготовки глины предусматривается ее «отошение» за счет введения твердых тонкоизмельченных добавок. В качестве отошающих компонентов используют шлаки и присутствующие в глинистом сырье твердые мелкие включения в виде гравия класса $-1 + 0$ мм.

Для повышения эффективности извлечения твердых включений из глины была предложена технология, в которой используется различие в эффектах взаимодействия кусков разделяемых компонентов с рабочей поверхностью аппарата. Признак разделения оценивали по комплексу фрикционных характеристик глинистого сырья, рассматривали коэффициенты трения, упругости, формы, а также материал поверхности разделения в аппарате [1, 3, 4, 7–12]. Оценку упругих и фрикционных характеристик сырья проводили по специально разработанным методикам. В таблице представлены результаты изучения коэффициентов трения (статического и кинематического), восстановления и трения при ударе для включений, входящих в глинистое сырье месторождений Свердловской области.

Полученные о фрикционных и упругих характеристиках глинистого сырья данные свидетельствуют о высокой контрастности исследуемого

Показатели физико-механических свойств фаз глинистого сырья на различных поверхностях разделения (сталь/резина)

Продукт, разделяемый на поверхностях сталь/резина	Коэффициент			
	статического трения	кинематического трения	восстановления	трения при ударе
Глина	0,74/1,1	0,62/0,88	0,12/0,09	0,3/0,48
Кварц	0,46/0,59	0,37/0,47	0,76/0,33	0,08/0,12
Песчаники	0,46/0,59	0,3/0,47	0,73/0,33	0,12/0,19
Известняки	0,55/0,74	0,37/0,59	0,7/0,44	0,13/0,14
Диабазы	0,46/0,60	0,31/0,60	0,76/0,35	0,07/0,18

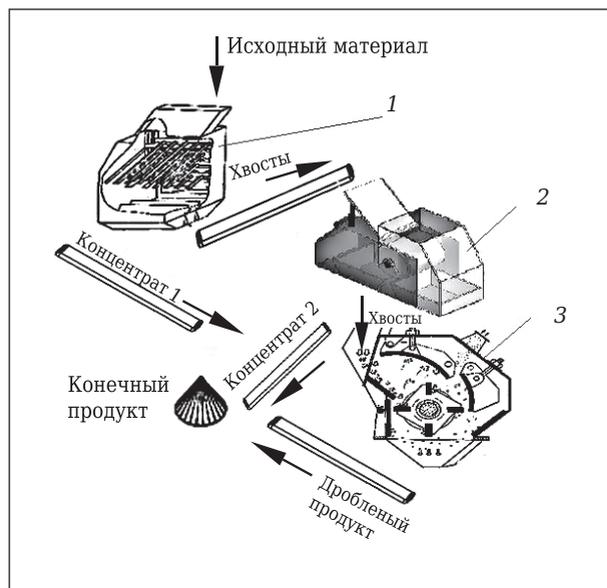


Рис. 1. Двухоперационная схема выделения твердых включений из глины: 1 — сепаратор для разделения сыпучих материалов по трению и упругости (СПРУТ) неподвижной разделительной поверхностью; 2 — барабанно-полочный фрикционный сепаратор (БПФС) с подвижной разделительной поверхностью; 3 — роторная дробилка

признака и возможности его использования для разделения продуктов, входящих в состав сырья. Результаты исследований были использованы при разработке технологии подготовки глиноземистого сырья для кирпичного производства Асбестовского кирпичного завода (АКЗ).

На первом этапе работы изучали гранулометрический состав глинистого сырья АЗК, чтобы определить крупность и количество твердых включений в различных классах материала. Исследования показали, что в исходном сырье содержится не менее 30–35 % твердых включений. Основная доля твердых включений приходится на класс крупности $-100 + 6$ мм, что составляет 69 % от их общего содержания в исходном сырье.

В качестве возможных методов для предварительного отделения твердых включений от глины исследованы методы разделения с использованием различий в трении и упругости разделяемых фаз. Перед разработкой конструкции аппаратов, выбором их параметров, а также схем подготовки глинистого сырья к производству кирпича выполнены теоретические и экспериментальные исследования процесса разделения на полупромышленных моделях сепараторов (рис. 1) [5, 6].

Методика эксперимента предполагает выполнение ситового анализа продуктов разделения с оценкой количества выделенных твердых и глинистых включений в каждый класс крупности. Выделение твердых включений осуществляли по двум схемам. В первой схеме использо-

вали установку из двух сепараторов (см. рис. 1). Хвосты (твердые включения) первой операции разделения (СПРУТ) 1 направляются на вторую операцию разделения (БПФС) 2 с целью доизвлечения глины из этого продукта. Хвосты СПРУТ и БПФС (твердые включения) в дальнейшем подвергали дроблению на роторной дробилке РД 3, мелкодробленые продукты использовали в качестве отощающей добавки к глине.

В результате проведенных опытов было установлено, что выделенные продукты: концентрат (глина) и хвосты (твердые включения) взаимно «засорены». Такая подготовка сырья отразилась на качестве дробимости хвостов и способствовала низкой эффективности разрушения твердых включений, а следовательно, и ухудшению качества массы, подготовленной для производства кирпича. С использованием в схеме одного сепаратора (СПРУТ или БПФС) и роторной дробилки РД (рис. 2) разделение осуществляется в одну операцию с последующим дроблением хвостов сепарации (твердых включений). Такая схема позволила значительно улучшить качество подготовки сырья к последующему формированию глинистой массы.

При анализе результатов проведенной работы установлено, что разделение в одну операцию позволяет получить более чистый от твердых включений концентрат, чем объединенный от двух операций. Последующее дробление твердых включений позволяет получить продукт значительно более мелкий, чем исходный, и с существенно меньшей долей твердых включений. Дополнительная операция разделения перед дезинтеграцией не приводит к заметно-му повышению качества дробленого продукта.

При однооперационном выделении концентрата содержание крупных классов в виде твердых включений ($+12,7$, $+6$ мм) обеспечивает схема с использованием СПРУТ, однако в целом при использовании сепаратора БПФС выделенный концентрат несколько мельче, а полученные при этом дробленые хвосты имеют существенно меньшую крупность, чем при применении сепаратора СПРУТ. Последнее, очевидно, объясняется большим выходом хвостов в сепараторе СПРУТ и, следовательно, большей долей глинистой фазы в хвостах, что несколько снижает эффективность последующего дробления. В двухоперационной схеме выделения твердых включений из глины в первой операции целесообразно использовать БПФС, а во второй — СПРУТ, применение которого позволяет получить более качественный концентрат второй операции разделения.

Использование БПФС в схемах выделения твердых включений из глинистого сырья позволило выделить концентрат в виде глины в количестве 43,2 % с содержанием в ней твердых включений 8 % и второй продукт — хвосты сепарации с содержанием твердых включений

56,8 % и глины 12 %. Использование в схеме для разделения сырья СПРУТ позволило выделить концентрат в виде глины в количестве 38,8 % с засорением продукта твердыми включениями (6 %) и и второй продукт — хвосты с содержанием твердых включений 61,2 % и глины 11 %.

В целом следует отдать предпочтение схеме, представленной на рис. 2, как более простой в реализации и позволяющей получить сопоставимые по качеству продукты с аналогами при использовании схемы, изображенной на рис. 1. В качестве аппарата разделения в схеме, показанной на рис. 2, с близкой технологической эффективностью могут быть использованы сепараторы либо СПРУТ, либо БПФС. Выбор типа сепаратора зависит от специфики условий эксплуатации. Обе схемы были рекомендованы для применения в промышленности и внедрены на Асбестовском, Уктусском и Ревдинском кирпичных заводах.

Предлагаемые технические решения на базе испытанных аппаратов могут быть использованы в схемах подготовки сырья кирпичного производства других предприятий для обеспечения качества производимой продукции. В зависимости от специфики глинистого сырья и предприятий — производителей кирпича в схемы выделения твердых включений могут быть внесены изменения.

Библиографический список

1. **Потапов, В. Я.** Методика определения упругих и фрикционных характеристик сыпучих материалов / В. Я. Потапов, Е. Ф. Цыпин, С. А. Ляцнев [и др.] // Изв. вузов. Горный журнал. — 1998. — № 5/6. — С. 103–108.
2. **Ляцнев, С. А.** Математическое моделированное разделение частиц в барабанно-полочном фрикционном сепараторе / С. А. Ляцнев, Е. Ф. Цыпин, В. Я. Потапов [и др.] // Изв. вузов. Горный журнал. — 1996. — № 7. — С. 147–150.
3. **Потапов, В. Я.** Изучение фрикционных характеристик материалов для обоснования конструкций разделительных аппаратов / В. Я. Потапов, В. В. Потапов, П. С. Куликов // Материалы научного симпозиума (Неделя горняка – 2006 г., Москва) : Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2006. — № 6. — С. 188–190.
4. **Потапов, В. Я.** Закономерности движения куска горной породы по наклонной плоскости фрикционного сепаратора / В. Я. Потапов, В. В. Потапов // Изв. вузов. Горный журнал. — 2011. — № 5. — С. 94–100.
5. **Пат. 111780 РФ.** Сепаратор для разделения материалов по трению и упругости / В. Я. Потапов, А. И. Афанасьев, С. А. Ляцнев, Е. Ф. Цыпин, В. В. Потапов, В. В. Иванов ; заявл. 24.06.10 ; опубли. 27.12.2011, Бюл. № 36.
6. **Потапов, В. Я.** Разработка математической модели движения частиц в сепараторе по трению и упругости / В. Я. Потапов // Изв. вузов. Горный журнал. — 2011. — № 3. — С. 60–66.
7. **Давыдов, С. Я.** Энергосберегающее оборудование для транспортировки сыпучих материалов: исследо-

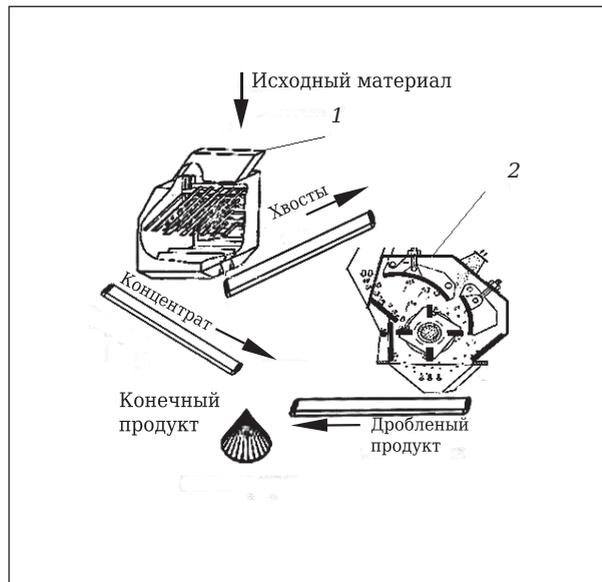


Рис. 2. Однооперационная схема выделения твердых включений из глины: 1 — сепаратор; 2 — роторная дробилка

вание, разработка, производство / С. Я. Давыдов. — Екатеринбург : ГОУ ВПО УГГУ – УПИ, 2007. — 317 с.

8. **Давыдов, С. Я.** Вращающиеся печи предприятий строительных материалов : учебное пособие / С. Я. Давыдов, В. А. Пьячев, И. Д. Кащеев [и др.]. — Екатеринбург : ГОУ ВПО УГГУ – УПИ, 2006. — 352 с.

9. **Давыдов, С. Я.** Использование эффективного комплекса оборудования для перемещения насыпных грузов / С. Я. Давыдов // Новые огнеупоры. — 2012. — № 8. — С. 8–10.

10. **Давыдов, С. Я.** Устройства, исключаящие налипание материала на поверхности грузонесущих емкостей / С. Я. Давыдов, И. Д. Кащеев, С. Н. Сычев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 4. — С. 86–88.

Davydov, S. Ya. Devices that prevent adhesion of material to the surface of load-bearing capacitors / S. Ya. Davydov, I. D. Kashcheev, S. N. Sychev, A. R. Khurmatullin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 2. — P. 76–78.

11. **Давыдов, С. Я.** Вертикальные трубчатые скребковые контейнеры / С. Я. Давыдов, И. Д. Кащеев, С. Н. Сычев // Новые огнеупоры. — 2010. — № 11. — С. 34–37.

Davydov, S. Ya. Vertical tubular scraper conveyor / S. Ya. Davydov, I. D. Kashcheev, S. N. Sychev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 51, № 6. — P. 416–418.

12. **Давыдов, С. Я.** Транспортное и складское оборудование с пневмозагрузкой / С. Я. Давыдов, Ф. Л. Капустин, И. Д. Кащеев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 6. — С. 21–27.

Davydov, S. Ya. Transport and storage equipment with pneumatic loading / S. Ya. Davydov, F. L. Kapustin, I. D. Kashcheev [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 3. — P. 161–166. ■

Получено 07.03.13
© В. Я. Потапов, С. Я. Давыдов,
В. В. Потапов, 2013 г.



В. Ф. Герасимов¹, В. В. Журавлёв²

¹ ОАО «ВНИИалмаз», Москва, Россия

² ООО НТЦ «Вятич», Москва, г. Троицк, Россия

УДК 666.76:[621.9.025.7:671.152

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ В ОБРАБОТКЕ ОГНЕУПОРОВ АЛМАЗНЫМ ИНСТРУМЕНТОМ*

Сообщается о появлении новых алмазно-твердосплавных композиционных материалов, на основе которых можно изготавливать резцы, фрезы и сверла различной формы для обработки изделий из труднообрабатываемых огнеупоров. По износостойкости и режущим свойствам композиционный материал в десятки раз превосходит аналогичные материалы, существовавшие ранее, успешно заменяет лучший твердосплавный инструмент, применяется для обработки корундографитовых, периклазовых и других аналогичных огнеупоров, а также графита различных марок, в том числе силицированного. Разработаны новые типы эффективного алмазного шлифовального инструмента, изготовленного на основе использования последних достижений синтеза алмазных шлифпорошков. Этим шлифовальным инструментом с высокой производительностью шлифуют блоки огнеупоров больших объемов.

Ключевые слова: алмазосодержащие композиционные материалы, огнеупоры, корунд, корундографит, алмазный слой, алмазное сырье.

Усилия ученых и инженеров в разработке алмазосодержащих композиционных материалов (АКМ) приводят к появлению новых типов высокоэффективных резцов, которые позволяют обрабатывать широкий диапазон прочных, твердых и абразивных огнеупорных материалов. АКМ представляют собой двухслойные пластины, режущий слой которых состоит из поликристаллического алмаза, несущий слой — из твердого сплава (рис. 1).

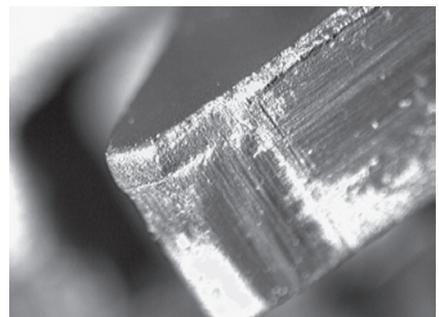
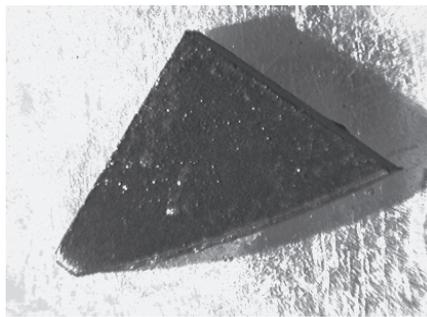


Рис. 1. Образец пластины АТП после резания цилиндров из корундографита

Сравнительные испытания резцов на основе АКМ с резцами из твердых сплавов, проведенные в производственных условиях при обработке изделий из корундографита, показывают, что их износостойкость превышает износостойкость резцов из твердого сплава ВК-8 приблизительно в 100 раз. Кроме высокой износостойкости, данные резцы обладают высокой режущей способностью и позволяют обрабатывать огнеупорные материалы с высокой производительностью. Например, одним резцом (рис. 2) с режущей пластиной размерами 40×8 мм обрабатывается 550–600 деталей из корундографита с характерными размерами: диаметром 160 и длиной 1000 мм.

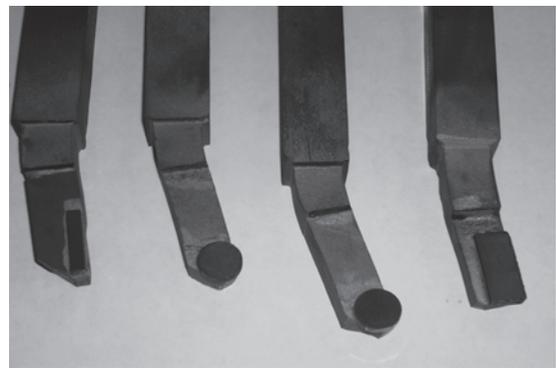


Рис. 2. Токарный резец с пластиной АТП

Также эффективно АКМ можно использовать для обработки других огнеупорных материалов, например графита с различными наполнителями, силицированного графита, периклаза и др.

На основе данных АКМ кроме резцов изготавливают спиральные сверла, фрезы и другой инструмент (рис. 3, 4). Спиральные сверла обладают высокой скоростью сверления корундографитовых изделий. Сверление стенки огнеупорного цилиндра из корундографита толщиной 40 мм занимает всего несколько секунд, а сверло в течение работы практически не требует дополнительной заточки.

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



Рис. 3. Спиральное сверло

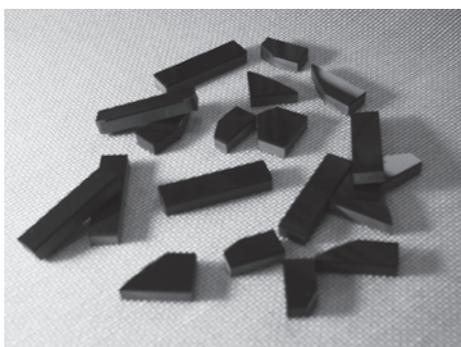


Рис. 4. Пластины АКМ различной формы для изготовления инструмента

Особенно эффективно применять АКМ для комплектования фрез больших диаметров для обработки изделий больших диаметров (рис. 5).

Ужесточение требований к точности изготовления формованных огнеупоров и качеству их поверхности вызывает необходимость шлифования с высокой производительностью больших площадей поверхности огнеупоров. Традиционный шлифовальный инструмент, выпускавшийся алмазной промышленностью, не позволяет достичь необходимых производительности и стойкости, поэтому нашими организациями были разработаны новые конструкции и составы АКМ для решения этой проблемы. Изменения коснулись режущего алмазного слоя, состав связки которого и тип алмазного сырья теперь адаптированы к обрабатываемому материалу, алмазный слой из сплошного стал сегментным (рис. 6).

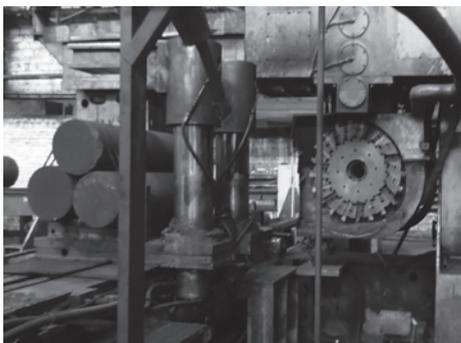


Рис. 5. Обработка графитовых электродов больших диаметров

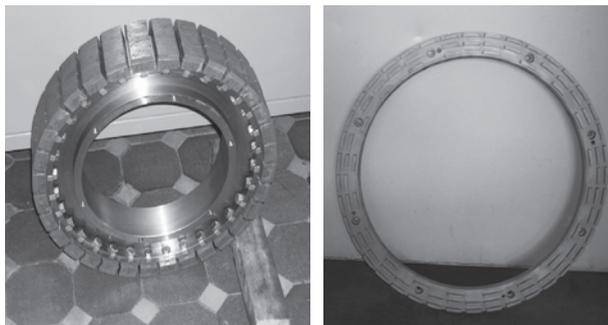


Рис. 6. Алмазные круги $\Phi 500$ формы 1А1 и $\Phi 500$ для торцевого шлифования огнеупоров

Изменение конструкции позволило использовать высокотемпературные связующие для алмазов и современные высокопрочные термостойкие алмазные шлифпорошки, а это, в свою очередь, привело к увеличению ресурса работы одного алмазного круга в несколько раз при незначительном увеличении цены за один шлифовальный круг.

Аналогичное решение с заменой сплошного режущего слоя на сегментный на шлифовальных кругах с радиальной режущей поверхностью и одновременным увеличением ширины режущей поверхности до 100 мм позволило создавать эффективные алмазные шлифовальные круги с высоким ресурсом.

Использование высокопрочных термостойких алмазных шлифпорошков позволяет изготавливать шлифовальные и отрезные алмазные круги, работающие без охлаждения. Это во многих случаях является важным фактором, поскольку не ухудшает качества некоторых видов огнеупорной продукции, которое можно потерять при водяном охлаждении из-за гигроскопичности огнеупорных изделий. Кроме того, появляется возможность работать в неотапливаемых помещениях в зимнее время.

Рассмотренный в данной работе алмазный инструмент используется на различных огнеупорных предприятиях России: ОАО «Магнезит», ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров», ОАО «Теплоагрегат», ОАО «Динур», ЗАО «НТЦ «Бакор» и многих других.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При использовании современных АКМ решаются многие задачи лезвийной обработки твердых, прочных и абразивных огнеупоров и существенно увеличивается производительность. Применение новых конструкций шлифовального и отрезного алмазного инструмента с эффективными связующими и современным высокопрочным алмазным сырьем выводит обработку огнеупоров на новый уровень производительности и качества продукции. Разработанный алмазный инструмент широко используется в огнеупорной промышленности. ■

Получено 22.03.13

© В. Ф. Герасимов, В. В. Журавлёв,
2013 г.

Д. Т. Н. С. Е. Порозова, К. Т. Н. В. Б. Кульметьева, А. А. Гуров, Д. С. Вохмянин

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

УДК 666.762.52.046.44

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАК ИНСТРУМЕНТ ОПТИМИЗАЦИИ РЕЖИМОВ СПЕКАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Изучены и обобщены данные по кинетике спекания различных порошков диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия и церия. Показано, что исследование прессованных (или полученных другим способом компактирования) заготовок на термомеханическом анализаторе/дилатометре «SENTSYS Evolution 24» (Setaram, Франция) позволяет, не прибегая к длительной и энергоемкой серии режимов на высокотемпературных печах, оптимизировать параметры спекания порошков и дает возможность прогнозировать поведение материалов при различных условиях термообработки.

Ключевые слова: порошок, кинетика спекания, диоксид циркония, оксид иттрия, диоксид церия, механохимическая активация.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие методов синтеза различных нанопорошков [1–4], в том числе нанопорошков диоксида циркония [5–9], поставило исследователей перед проблемой изучения процессов спекания ультрадисперсных порошков, представляющих собой зачастую агломераты частиц, возникающих в процессе коагуляции зольей [1, 5] или реализации других методов получения частиц [3, 7]. Известное из классических представлений о спекании порошковых материалов соотношение $T_{сп} = 0,75 \div 0,85 T_{пл}$ [10] к нанодисперсным порошкам неприменимо. В данном случае на кинетические закономерности спекания оказывает влияние не только химический состав частиц, но и сложная внутренняя организация, существенно отличающаяся от крупных частиц, структура поверхности, сильная зависимость свойств порошков от размера частиц. Кроме того, для описания процессов, протекающих в дисперсных системах, важны не только размеры частиц, но и время (скорость осуществления процесса) [11].

Широкие возможности для изучения кинетики спекания порошков и оптимизации режимов термообработки изделий, полученных с применением различных технологических приемов, предоставляет современное лабораторное оборудование. В предлагаемой работе обобщены данные по кинетике спекания порошков диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия и церия, полученные с помощью термомеханического анализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования закономерностей спекания проводили с помощью термомеханического анализатора/дилатометра «SENTSYS Evolution 24» (Setaram, Франция) в атмосфере аргона в интервале 800–1500 °С на образцах из порошков разных составов. Образцы получали полусухим одноосным прессованием с добавкой 4 %-ного водного раствора поливинилового спирта под давлением 200 МПа. Скорость нагрева варьировали от 5 до 15 °С/мин.

В качестве объектов исследования использовали порошки, полученные в лабораторных условиях в Научном центре порошкового материаловедения Пермского национального исследовательского политехнического университета (НЦ ПМ ПНИПУ). Синтез порошков осуществляли из водно-этанольных растворов солей циркония, иттрия и церия осаждением аммиаком [12, 13]. Характеристика и маркировка использованных порошков приведены в таблице.

Удельную поверхность измеряли методом тепловой десорбции азота на приборе «Sorbi 4.1». Фазовый состав определяли методом РСА на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении и методом спектроскопии КРС на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света «Senterra» (Bruker) при длине волны излучающего лазера 532 нм [14]. Дифрактограммы обрабатывали с использованием пакета программ V5.21 для сбора и обработки данных XRD-6000 (Shimadzu). Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали с помощью программы «Powder

Характеристики порошков диоксида циркония

Маркировка порошка ^{*1}	Содержание, мол. %		Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г	Размер частиц (расчет по $S_{уд}$), нм	Размер ОКР, нм
	Y ₂ O ₃	CeO ₂			
1ZrY ^{*2}	2,8	—	74	14	11
2ZrY ^{*3}	2,8	—	59	17	17
ZrCe	—	15,0	68	15	—
ZrYCe-1	2,5	8,0	49	20	16
ZrYCe-2	2,75	7,0	55	18	15
ZrYCe-3	2,25	6,5	46	22	16

^{*1} Модификация всех порошков, определенная методами рентгенофазового анализа (РФА) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), — тетрагональная.

^{*2} Получен обратным осаждением аммиаком из водного раствора солей [12].

^{*3} Получен из водно-этанольного раствора солей с полимерными добавками.

Cell». Агломераты частиц после активации изучали на аналитическом автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Ultra 55 (Carl Zeiss, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость усадки и скорости усадки от температуры и скорости нагрева образцов из лабораторного порошка 1ZrY, содержащего 2,8 мол. % Y₂O₃ [12]. Порошок синтезирован обратным осаждением аммиаком из водных растворов солей без введения полимерных добавок. При всех скоростях нагрева уплотнение начинается после 700 °С. В интервале 950–1000 °С отмечено расширение образцов, при этом происходит замедление скорости усадки, особенно ярко выраженное при скорости нагрева 15 град/мин. С увеличением скорости нагрева повышается температура начала процесса уплотнения. Максимальная скорость усадки также зависит от скорости нагрева, т. е. чем больше скорость нагрева, тем больше скорость усадки. При всех скоростях нагрева характерно наличие на кривой скорости усадки двух пиков, связываемых обычно со спеканием внутри агломератов частиц и между агломератами частиц [15]. Спекание порошка может быть достигнуто при длительных изотермических выдержках при температуре не ниже 1350–1400 °С. Действительно, спеканием пресованных образцов при 1350 °С с изотермической выдержкой 3 ч из порошка 1ZrY получена керамика пористостью менее 5 % [12].

Зависимость скорости усадки от температуры при скорости нагрева 10 град/мин для образцов из лабораторного порошка 2ZrY, содержащего 2,8 мол. % Y₂O₃, показана на рис. 2. Порошок получен из водно-этанольного раство-

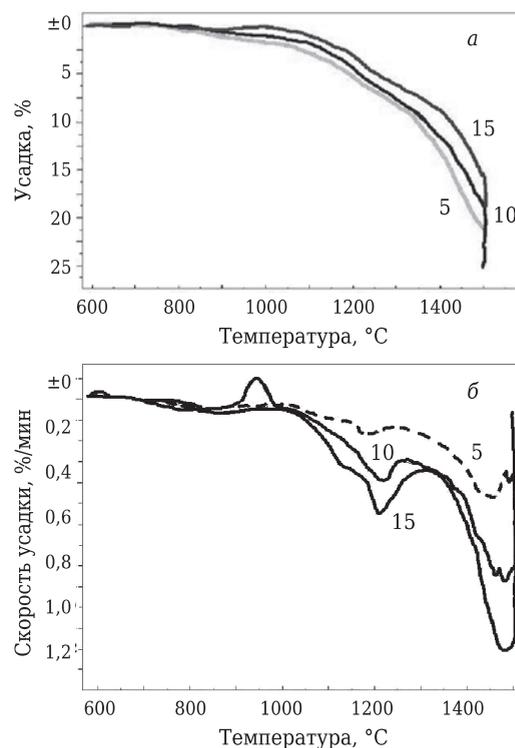


Рис. 1. Усадка (а) и скорость усадки (б) образцов из порошка 1ZrY (2,8 мол. % Y₂O₃) [12] в зависимости от температуры и скорости нагрева (указана на кривых, град/мин)

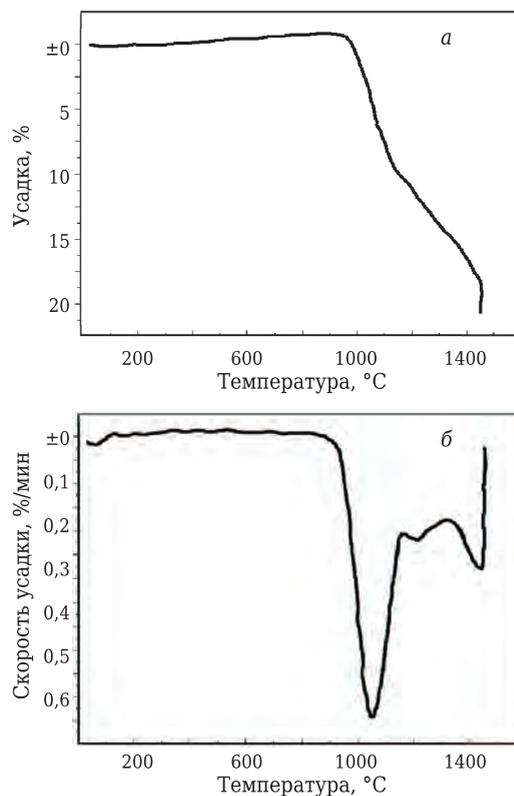


Рис. 2. Усадка (а) и скорость усадки (б) образцов из порошка 2ZrY (2,8 мол. % Y₂O₃) [13] в зависимости от температуры при скорости нагрева 10 град/мин

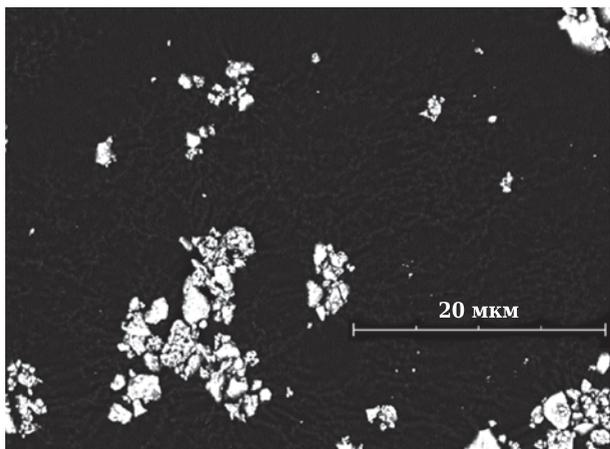


Рис. 3. СЭМ-изображение активированного порошка ZrYCe-1 (ZrO_2 — 2,5 мол.% Y_2O_3 — 8 мол.% CeO_2). $\times 5000$

ра соответствующих солей с полимерными добавками [13] осаждением аммиаком. На кривой скорости усадки зафиксированы три пика, что в современной литературе обычно связывают с наличием агломерированных частиц в порошке [15]. Первый пик — наиболее интенсивный — при температуре термообработки 1000–1050 °С. Второй пик (1200 °С) смещается в сторону снижения температуры при уменьшении скорости нагрева. Положение максимума третьего пика (1400 °С) не зависит от скорости нагрева. Ми-

нимально допустимая скорость нагрева и изотермические выдержки наиболее эффективны при 1000–1200 °С, скорость усадки после 1250 °С невелика и оказывает существенно меньшее влияние на спекаемость образцов. Ранее было показано [16], что при получении пористых образцов методом гелевого литья [17] заготовки из порошка ZrO_2 , стабилизированного 2,8 мол.% Y_2O_3 , могут быть спечены при 1200 °С, при этом образцы не разрушаются при кипячении в дистиллированной воде в течение 3 ч, а их открытая пористость превышает 50 %. Дальнейшее повышение температуры спекания в данном случае нецелесообразно, поскольку, как показывают проведенные эксперименты, не приводит к изменению порового пространства в образцах.

Таким образом, введение полимерных добавок при синтезе порошков диоксида циркония приводит к изменению кинетики спекания образцов. Кроме того, известно [18], что значительное влияние на спекаемость порошков диоксида циркония оказывает также и механохимическая активация порошков перед формованием. Влияние механохимической активации порошков в 0,5 %-ном водном растворе агар-агара, примененного в качестве полимерной добавки, исследовали на порошках, стабилизированных смесью оксидов иттрия и церия (ZrYCe). Механоактивацию проводили в планетарной мельнице

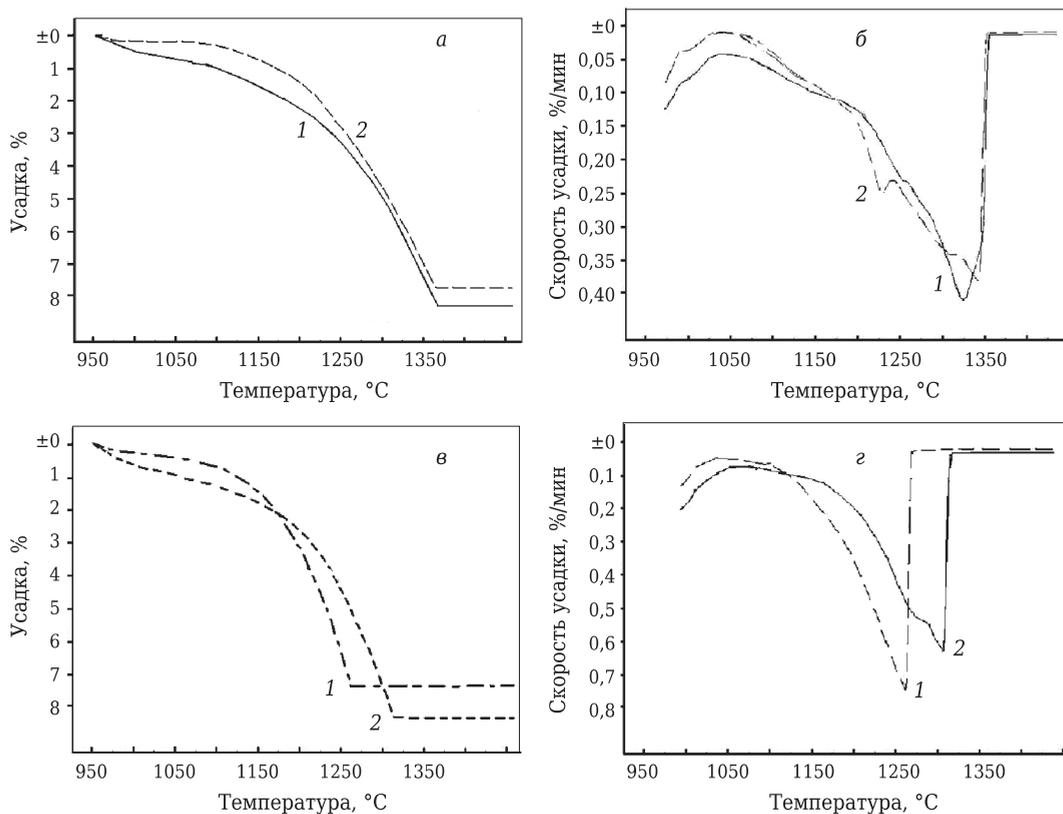


Рис. 4. Усадка (а, в) и скорость усадки (б, г) в зависимости от температуры при скорости нагрева 10 град/мин для образцов из неактивированных (а, б) и активированных (в, г) лабораторных порошков ZrYCe-1 (1) и ZrYCe-3 (2)

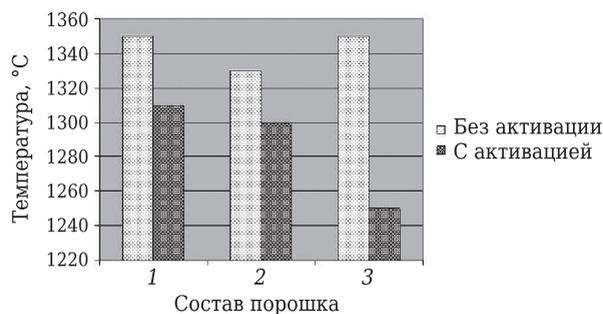


Рис. 5. Зависимость температуры максимальной усадки образцов от механохимической активации и содержания добавок-стабилизаторов, мол. %: 1 — 2,5Y₂O₃-8CeO₂; 2 — 2,75Y₂O₃-7CeO₂; 3 — 2,25Y₂O₃-6,5CeO₂

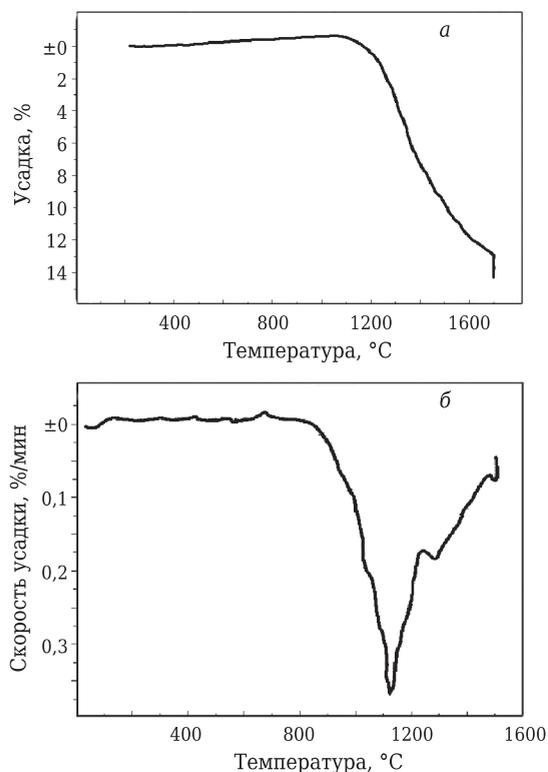


Рис. 6. Усадка (а) и скорость усадки (б) образцов из порошка ZrCe (15 мол. % CeO₂) [19] в зависимости от температуры при скорости нагрева 5 град/мин

«Санд» при 160 об/мин. СЭМ-изображение активированного порошка представлено на рис. 3.

Изучена зависимость усадки (рис. 4, а, в) и скорости усадки (рис. 4, б, г) от температуры при скорости нагрева 10 град/мин для образцов из неактивированных (рис. 4, а, б) и активированных (рис. 4, в, г) лабораторных порошков ZrYCe-1 и ZrYCe-3. На рис. 5 представлена гистограмма, иллюстрирующая зависимость температуры максимальной скорости усадки образцов от состава и проведения механохимической активации. Во всех исследованных случаях уплотнение образцов из порошков, подвергнутых механохимической активации происходило более интенсивно, температура максимальной

скорости усадки образцов сдвигалась в сторону более низких значений. При этом наблюдалась также зависимость от состава образцов.

Отмечено снижение агломерированности порошка в заготовках, фиксируемое по наличию только одного ярко выраженного пика и отсутствию или значительной сглаженности остальных. На необходимость более длительных изотермических выдержек, чем при спекании порошка диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, указывает значительно меньшая усадка при нагреве до температур, превышающих температуру максимальной скорости усадки образцов. Действительно, для получения образцов пористостью менее 5 % из активированных порошков понадобилось значительное изменение режима спекания с увеличением продолжительности нагрева в критическом интервале температур, изменением температуры и длительности изотермической выдержки. Пористость образцов из неактивированных порошков аналогичного состава при идентичных условиях спекания оказалась 20–25 %.

На кривой скорости усадки нанодисперсного порошка диоксида циркония, стабилизированного 15 мол. % диоксида церия (рис. 6), отмечены пики при 1150 и 1300 °C [19]. Наиболее интенсивный пик при 1150 °C.

По данным, приведенным в работе [16], из порошка ZrCe, так же как и из порошка 2ZrY, при 1200 °C могут быть получены образцы пористостью свыше 50 %, не разрушающиеся при кипячении в дистиллированной воде в течение 3 ч. Для получения аналогичных образцов, стабилизированных смесью оксидов иттрия и церия, необходима более высокая температура [16]. Причины такого поведения порошков ZrYCe требуют проведения дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кинетика спекания полученных по различным технологическим схемам нанопорошков диоксида циркония существенно различается. На скорость уплотнения влияют как состав и количество стабилизирующих добавок, так и структура порошка. Полученные результаты согласуются с выводами О. В. Карбань и других авторов статьи [20] о наследовании спеченной керамикой на основе диоксида циркония структуры компактов, которые, в свою очередь, наследуют структуру порошка.

Исследование пресованных (или полученных другим способом компактирования) заготовок на термомеханическом анализаторе/дилатометре «SENTSYS Evolution 24» (Setaram, Франция) позволяет оптимизировать параметры спекания порошков, не прибегая к осу-

шествлению длительной и энергоемкой серии режимов в высокотемпературных печах, и дает возможность прогнозировать поведение компактных и пористых материалов при различных условиях термообработки.

Библиографический список

1. **Альмяшева, О. В.** Получение нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях / *О. В. Альмяшева, Э. Н. Корыткова, А. В. Маслов* [и др.] // Неорганические материалы. — 2005. — Т. 41, № 5. — С. 540–547.
2. **Šćerpanović, M. J.** Characterization of anatase TiO₂ nanopowder by variable-temperature raman spectroscopy / *M. J. Šćerpanović, M. Grujić-Brojčin, Z. D. Dohčević-Mitrović* [et al.] // Science of Sintering. — 2009. — Vol. 41. — P. 67–73.
3. **Ванецев, А. С.** Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов / *А. С. Ванецев, Ю. Д. Третьяков* // Успехи химии. — 2007. — Т. 76, № 5. — С. 435–453.
4. **Лукин, Е. С.** Нанопорошки для получения оксидной керамики нового поколения / *Е. С. Лукин, Н. А. Макаров, А. И. Козлов* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2009. — № 11. — С. 29–34.
5. **Lukin, E. S.** Nanopowders for preparing a new generation of oxide ceramics / *E. S. Lukin, N. A. Makarov, A. I. Kozlov* [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 6. — P. 425–430.
6. **Шевченко, А. В.** Гидротермальный синтез нанокристаллических порошков в системе ZrO₂-Y₂O₃-CeO₂ / *А. В. Шевченко, Е. В. Дудник, А. К. Рубан* [и др.] // Порошковая металлургия. — 2007. — № 1/2. — С. 23–30.
7. **Попов, В. В.** Исследование процессов образования и устойчивости метастабильных фаз в нанокристаллическом ZrO₂ / *В. В. Попов, В. Ф. Петрунин* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2007. — № 8. — С. 8–13.
8. **Chen, C. Y.** Effect of precursor characteristics on zirconia and ceria particle morphology in spray pyrolysis / *C. Y. Chen, T. K. Tseng, S. C. Tsai* [et al.] // Ceramics International. — 2008. — Vol. 34. — P. 409–416.
9. **Tadokoro, S. K.** Physical characteristics and sintering behavior of ultrafine zirconia-ceria powders / *S. K. Tadokoro, E. N. S. Muccillo* // J. Europ. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 22. — P. 1723–1728.
10. **Кульметьева, В. Б.** Получение циркониевой керамики из порошка, синтезированного по золь-гель методу / *В. Б. Кульметьева, С. Е. Порозова, Б. Л. Красный* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2009. — № 11. — С. 42–44.
11. **Kul'met'eva, V. B.** Preparation of zirconia ceramics from powder synthesized by a sol-gel method / *V. B. Kul'met'eva, S. E. Porozova, B. L. Krasnyi* [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 6. — P. 438–440.
12. **Анциферов, В. Н.** Порошковая металлургия и напыленные покрытия : учебник для вузов / *В. Н. Анци-*

феров, Г. В. Бобров, Л. К. Дружинин [и др.]. — М. : Металлургия, 1987. — 792 с.

11. **Рамбиди, Н. Г.** Физические и химические основы нанотехнологий / *Н. Г. Рамбиди, А. В. Берёзкин*. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 2008. — 456 с.
12. **Кульметьева, В. Б.** Синтез нанокристаллического диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, для низкотемпературного спекания / *В. Б. Кульметьева, С. Е. Порозова, Е. С. Гнедина* // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2011. — № 2. — С. 3–9.
13. **Antsiferov, V. N.** Effect of water soluble polymer additives on the phase composition and size of zirconia particles during precipitation from salt solutions / *V. N. Antsiferov, S. E. Porozova, V. B. Kul'met'eva* // Glass Physics and Chemistry. — 2012. — Vol. 38, № 3. — P. 322–326.
14. **Порозова, С. Е.** Сравнительная характеристика результатов определения содержания моноклинной фазы в диоксиде циркония / *С. Е. Порозова, В. Б. Кульметьева, И. Р. Зиганшин* [и др.] // Вопросы материаловедения. — 2010. — Т. 61, № 1. — С. 46–52.
15. **Mazaheri, M.** Densification and grain growth of nanocrystalline 3Y-TZP during two-step sintering / *M. Mazaheri, A. Simchi, F. Golestani-Fard* // J. Europ. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 28. — P. 2933–2939.
16. **Марков, С. В.** Варьирование пористости материалов на основе диоксида циркония, полученных гелевым литьем / *С. В. Марков, И. Р. Зиганшин* // Химия и технология новых веществ и материалов : тезисы докл. II Всерос. молодеж. науч. конф., 14–16 мая 2012, Сыктывкар. Сыктывкар Коми НЦ УрО РАН, 2012. — С. 17.
17. **Porozova, S. Ye.** Molding of zirconia-based heat-resistant materials with nanoporosity and microporosity / *S. Ye. Porozova, V. B. Kulmetyeva, I. R. Ziganshin* // Nanomaterials Yearbook-2009. From nanostructures, nanomaterials and nanotechnologies to nanoindustry. — N. Y. : Nova Science Publishers, 2009. — P. 145–152.
18. **Зиганшин, И. Р.** Изменение характеристик промышленного порошка диоксида циркония и материалов на его основе механохимической активацией / *И. Р. Зиганшин, С. Е. Порозова, В. И. Карманов* [и др.] // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2009. — № 4. — С. 11–15.
19. **Зиганшин, И. Р.** Получение пористого материала на основе нанодисперсного порошка ZrO₂ – 15 мол. % CeO₂ / *И. Р. Зиганшин, С. Е. Порозова, Ю. Ф. Трапезников* // Вопросы материаловедения. — 2010. — № 4. — С. 79–84.
20. **Карбань, О. В.** Наследственность и модификация наноструктурной керамики ZrO₂ в процессе изготовления / *О. В. Карбань, Е. Н. Хазанов, О. Л. Хасанов* [и др.] // Перспективные материалы. — 2010. — № 6. — С. 76–85. ■

Получено 14.02.13

© С. Е. Порозова, В. Б. Кульметьева, А. А. Гуров, Д. С. Вохмянин, 2013 г.

УДК 666.762.11.091

РАЗРАБОТКА СВС-МЕТОДА НА БЕЗВОДНОЙ ОСНОВЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОРУНДОВОГО ПОРОШКА

Показано развитие корундовой фазы, размеров кристаллов, степени кристаллизации, удельной поверхности, микроструктуры, указаны данные практического выхода порошков, полученных в ходе горения на поверхности и внутри образцов с применением СВС-метода на безводной основе с использованием двух различных топлив — лимонной кислоты и сахарозы. Горение внутри образцов в большей степени способствует развитию корундовой фазы независимо от выбранного топлива, росту кристаллов, увеличению степени кристаллизации с использованием лимонной кислоты. Большее количество выделяемой теплоты горения и ее большее накопление внутри образца с использованием лимонной кислоты в ходе горения способствуют развитию крупнозернистой микроструктуры с более крупными порами в порошке, немного большей удельной поверхностью (26,5–25,1 м²/г) в отличие от порошка (25,6–23,9 м²/г), полученного в ходе горения с применением сахарозы, и большему практическому выходу корундового порошка соответственно.

Ключевые слова: СВС на безводной основе, корундовый порошок, фазовый состав.

В последнее время достаточно хорошо зарекомендовали себя различные виды СВС-горения на водной основе, обладающие определенной уникальностью и универсальностью [1–4]. Однако они имеют некоторые недостатки [5, 6], ограчивающие их применение на практике. Это связано с использованием только водорастворимых компонентов, внешнего источника нагрева, т. е. плиток для инициации и развития горения, а также с местоположением проведения синтеза горения [1–4, 7]. Для решения данной задачи некоторыми авторами [8–11] был выбран весьма оригинальный способ, базирующийся на изменении агрегатного состояния исходных компонентов. Такой подход предполагает смешивание исходных компонентов не в водорастворимом состоянии, а в виде расплавов. Смешивание исходных компонентов в расплавленном виде, их растворение в образовавшемся расплаве происходят на молекулярном уровне [9, 12], т. е. расплав является своеобразным растворителем [7, 13]. Механизмы комплексообразования и получения горючих комплексов (ГК) существенно не различаются и аналогичны схеме, представленной в работе [14]. Разница лишь в том, что процесс комплексообразования, кислотность и основность получаемой смеси расплавов исходных компонентов регулируются в самом расплаве [8, 9], т. е. *in situ*, а значит, комплексообразование происходит интенсивнее под действием высоких температур расплавов исходных компонентов.

На практике такой подход применим для получения с помощью самораспространяю-

щегося высокотемпературного синтеза (СВС), например, порошка магниезиальной шпинели [8] с использованием в качестве исходных компонентов окислителей и топлива, способных образовывать расплавы. Метод настолько эффективен, что его применяют для синтеза керамических порошков с пьезо-, ферро- и полупроводниковыми свойствами [10, 11]. Развитию метода способствовала возможность синтеза оксидных порошков в среде расплавов [15]. Однако СВС-метод синтеза порошков на безводной основе широко не применяется вследствие его некоторых нижеуказанных недостатков/особенностей [10, 11].

Преимущества:

- использование как водорастворимых, так и водонерастворимых исходных компонентов;
- нет необходимости иметь данные о водорастворимости;
- удобно и просто смешивать исходные компоненты;
- продукт в ходе плавления компонентов получают в виде пастообразной массы;
- удобно и просто хранить и транспортировать пастообразную массу;
- удобно и просто инициировать синтез горения;
- возможно проведение горения в самой пастообразной массе и в отпрессованном образце;
- возможно проведение горения на открытом пространстве.

Недостатки/особенности:

- использование легкоплавких компонентов, не распадающихся, не выделяющих вредные вещества и не образующих взрывчатые смеси;

- соблюдение последовательности смешивания компонентов;
- получение расплавов исходных компонентов с высокой вязкостью;
- необходимость в применении внешнего источника подвода тепла (плиток для плавления исходных компонентов);
- регулирование температуры в ходе плавления, длительности плавления, тщательности и интенсивности перемешивания получаемых расплавов компонентов;
- получение вязкой, пастообразной массы.

В то же время этот способ весьма универсален с практической точки зрения (проведение синтеза горения при пониженных температурах, легкость в осуществлении процесса горения), что позволяет в некоторой степени регулировать свойства получаемых порошков [9]. В данной работе предлагается использование СВС-метода, основанного на приготовлении расплавов смесей окислителей и топлива, на примере получения корундового порошка и изучения его свойств после проведения горения в отпрессованных образцах. Проведены синтез горения в отпрессованных образцах и изучение развития кристаллической фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, размеров кристаллов, степени кристаллизации корундовой фазы, удельной поверхности, микроструктуры и определение практического выхода порошка в зависимости от горения с применением различных топлив на поверхности и внутри образцов.

Для проведения синтеза горения на безводной основе применяли исходные компоненты (табл. 1) в указанных мольных соотношениях (табл. 2).

Способ приготовления горючего комплекса, проведение синтеза горения и стадий «обработки» порошка после синтеза горения на примере сахарозы (аналогично для другого топлива) показаны на рис. 1. Температуры плавления исходных компонентов регулировались по данным табл. 3 и смешивание компонентов проводилось по мере их плавления, а указанные на схеме длительность перемешивания и температура полученной смеси расплавов для

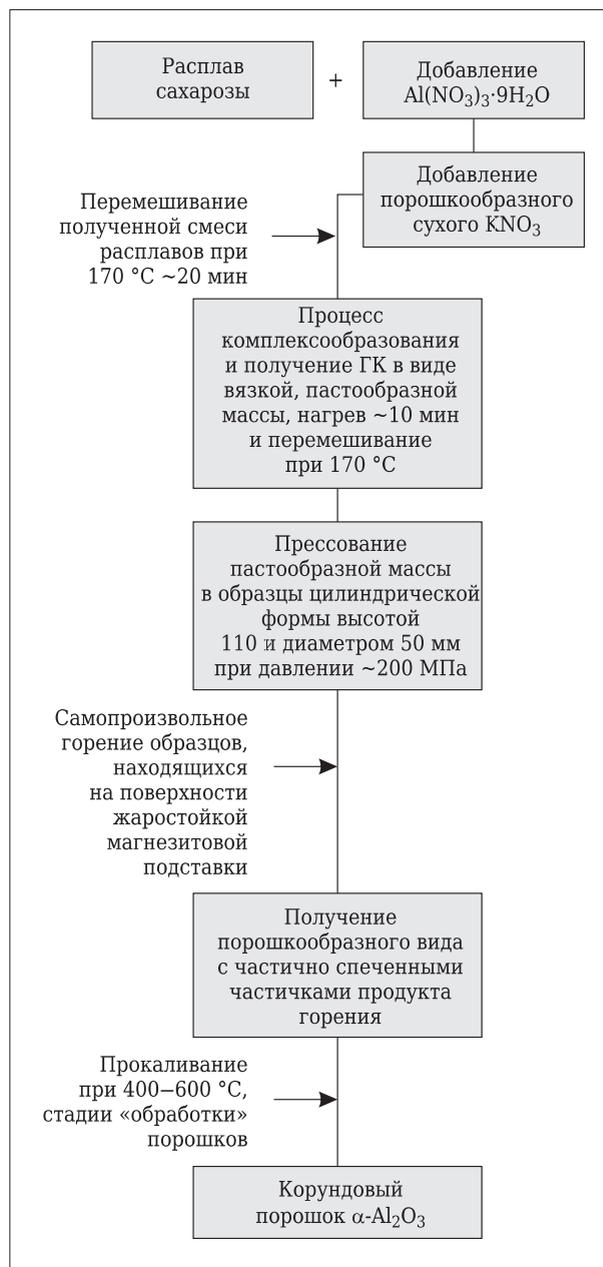


Рис. 1. Схема получения расплавов, проведения синтеза горения и стадий «обработки» порошка

Таблица 1. Характеристика исходных компонентов для синтеза горения

Исходный компонент	Производитель, страна	Степень чистоты, %
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	ACROS Organics, Belgium	98,5
KNO_3	Merck, Germany	97,5
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (сахароза)	ACROS Organics, Belgium	97,0
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (лимонная кислота)	Sigma-Aldrich, США	99,0

Таблица 2. Молярные соотношения исходных компонентов для синтеза горения

Состав*	Топливо	Молярные соотношения исходных компонентов	Процесс горения
<i>a</i>	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	4:4:1	На поверхности образца
<i>б</i>	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	1:1:1	То же
<i>a</i> ₁	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	4:4:1	Внутри образца
<i>б</i> ₁	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	1:1:1	» »

* Все составы содержали в качестве окислителей $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{KNO}_3$.

конкретного из составов определялись, исходя из температур плавления и разложения топлив.

Температуры горения и остывания определяли с использованием оптического пирометра Cусlops модели 300AF с регулируемой в нем термпарой, регистрирующей температуру выделяющихся газов горения. Состав фаз в порошках, полученных после горения на поверхности и внутри образцов, определяли рентгенодифракционным методом (модель PANalytical X'Pert PRO, с Cu K_α-излучением и сканирующим интервалом 2θ = 10÷70° и скоростью 4° в минуту).

Рентгенофазовый анализ проводили отдельно для порошков, полученных в ходе горения на поверхности, и для порошков, полученных в ходе горения внутри образцов, для каждого из составов.

Размеры кристаллов в порошках определяли по рентгенодифракционным максимумам и рассчитывали по формуле Шеррера:

$$D = k\lambda/B \cos \theta,$$

где D — размер кристаллов, нм (мкм); k — постоянная Шеррера, $k = 0,87 \pm 1,0$; λ — длина волны рентгеновского луча, нм, $\lambda = 0,15418$ нм; θ — угол

Таблица 3. Температура плавления и разложения исходных компонентов, °С

Исходный компонент	Температура	
	плавления	разложения
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	66* ¹	73,5* ²
KNO ₃	334	~400
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	186	~187
C ₆ H ₈ O ₇	153	175

*¹ Выделение кристаллогидратной воды.
*² Al(NO₃)₃.

отражения, соответствующий максимальной интенсивности пика.

Величину B , рад, рассчитывали по разнице углов отражения рентгеновского луча. Расчет величины B вели по формуле $B = \theta_2 - \theta_1$, которые соответствуют полуинтенсивности пика;

Степень кристаллизации корундовой фазы рассчитывали по формуле

$$W = I_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} / I_{\text{max}} \cdot 100 \%,$$

где W — степень кристаллизации, %; $I_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ — интенсивность пика $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; I_{max} — максимальная интенсивность пика $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

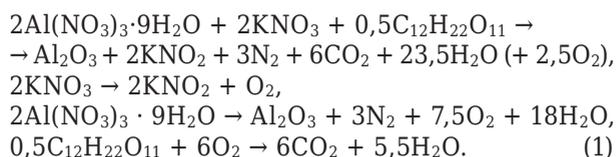
Морфологию частиц, микроструктуру синтезированных порошков определяли, используя сканирующий электронный микроскоп (СЭМ,

модель Tescan Mira / LMU с системой EDS). Удельную поверхность порошков измеряли с помощью Autosorb Quantachrome Instrument модели Nova 1200 E - series в атмосфере азота.

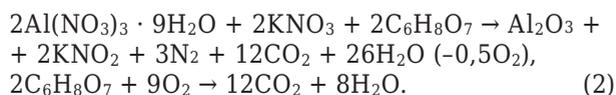
Порошки прокаливали в высокотемпературной муфельной печи модели N 17/HR, С 250.

Температуру горения внутри образцов определяли как разницу между общей температурой горения (расположение термпары над поверхностью образцов) и развиваемой температурой в ходе горения на поверхности образцов (расположение термпары вблизи поверхности образцов на высоте, равной половине высоты образцов). Температуру остывания на поверхности и внутри образцов определяли, размещая оптический пирометр с термпарой вблизи поверхности образцов и помещая оптический пирометр с термпарой на небольшую глубину в образовавшуюся рыхлую (хрупкую) массу, выдерживая определенное время до достижения 500 °С.

Обобщенная реакция горения с участием окислителей и сахарозы в качестве топлива в мольном соотношении 4:4:1 отображена ниже:



Реакция горения с участием окислителей и лимонной кислоты в качестве топлива в мольном соотношении 1:1:1 следующая:



Температура, развивающаяся в ходе горения на поверхности и внутри образцов с использованием различных топлив в мольных соотношениях 4:4:1 и 1:1:1, а также температура и время остывания на поверхности и внутри образцов, влияющие на свойства получаемых порошков, приведены в табл. 4.

Результаты развития кристаллической фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в порошках после синтеза горения на поверхности и внутри образцов показаны на рис. 2.

Порошки, полученные после горения на поверхности образцов, немного различаются по рентгенофазовому составу. В наибольшей степени кристаллизация фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ выражена в ходе горения лимонной кислоты: дифракционные максимумы фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ более узкие, но не слишком интенсивные. На такой результат влияет большая скорость горения лимонной кислоты на поверхности образца, а также теплоконвекция с воздухом. Горение сахарозы более постепенное, развивающиеся дифракци-

онные максимумы полуаморфные и слабокристаллические. Развитие горения внутри образцов формирует порошки с совершенно другими дифракционными максимумами — узкими и наиболее интенсивными с доминирующей кристаллической корундовой фазой. Это связано с более постепенным горением внутри образца независимо от применяемого вида топлива. Вследствие накопления горячих газов, теплоты горения, их излучения внутри образца происходит его лучший прогрев в ходе горения, снижаются тепловые потери. Этот эффект особенно выражен при горении лимонной кислоты (см. табл. 4). При горении сахарозы на развитие корундовой фазы положительно влияет также избыток кислорода (см. реакцию (1)), способствующий более полному выгоранию топлива, т. е. без остатков продукта неполного сгорания (распада) сахарозы (углерода). Поскольку молекула сахарозы более длинная и содержит две циклические структуры (*D*-гликопираноза и *D*-фруктофураноза) в отличие от молекулы лимонной кислоты, то требуется большее количество окислителей для подвода соответствующего количества кислорода (см. табл. 2).

Стоит отметить, что дополнительное развитие образовавшихся в ходе горения дифракционных максимумов корундовой фазы происходит также благодаря накопленной при горении теплоте в получившейся после горения внутри образцов рыхлой массе, т. е. в ходе остывания массы (см. табл. 4). Кроме того, сказывается время остывания, которое зависит от горючих свойств топлив, а также от диффузии кислорода воздуха через образовавшуюся рыхлую массу. Развитие дифракционных максимумов корундовой фазы может происходить не только при остывании, но и при затухании горения образцов (когда фронт горения достигает основания образцов), когда горение уже слабое, но еще наблюдается. В этом заключается преимущество

Таблица 4. Температура горения и остывания образцов

Показатели	Топливо	
	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	C ₆ H ₈ O ₇
Температура горения образца, °C (±10 °C):		
на поверхности	930	~1120
внутри	1180	1260
Температура остывания образца, °C (±10 °C):		
на поверхности	750–500	640–500
внутри	1180–500	1260–500
Время остывания образца:		
на поверхности, с	46	35
внутри, мин	3,45	5,35

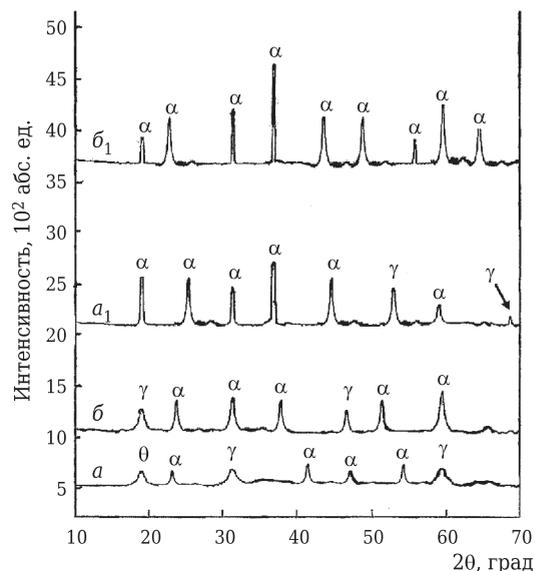


Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа порошков, полученных в ходе горения на поверхности и внутри образцов в мольных соотношениях 4:4:1 и 1:1:1 (см. табл. 2): θ — θ-Al₂O₃; γ — γ-Al₂O₃; α — α-Al₂O₃

горения внутри образцов в отличие от горения на поверхности образцов и горения из водной среды, когда образование и развитие соответствующей фазы происходит в основном в ходе продвижения фронта горения через поверхность образцов и кристаллизация из водной среды горючего комплекса идет на границе контакта с кислородом воздуха, что способствует теплоконвекции с воздухом. В ходе остывания образование новых дифракционных максимумов невозможно, поскольку к этому времени процесс горения полностью завершен.

Исходя из данных рентгенофазового анализа порошков (см. рис. 2), определяли размеры кристаллов корундовой фазы (табл. 5) в зависимости от горения на поверхности или внутри образцов.

Разной интенсивностью горения на поверхности и внутри образцов при использовании различного топлива определяются размеры

Таблица 5. Размеры кристаллов и степень кристаллизации фазы α-Al₂O₃ в порошках

Показатели	Топливо	
	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	C ₆ H ₈ O ₇
Размер кристаллов, мкм, при горении образца:		
на поверхности	13,1–14,3	14,5–15,9
внутри	20,6–22,3	23,5–25,6
Степень кристаллизации, %, при горении образца:		
на поверхности	10,1–11,2	11,0–12,7
внутри	22,5–25,7	26,4–28,7

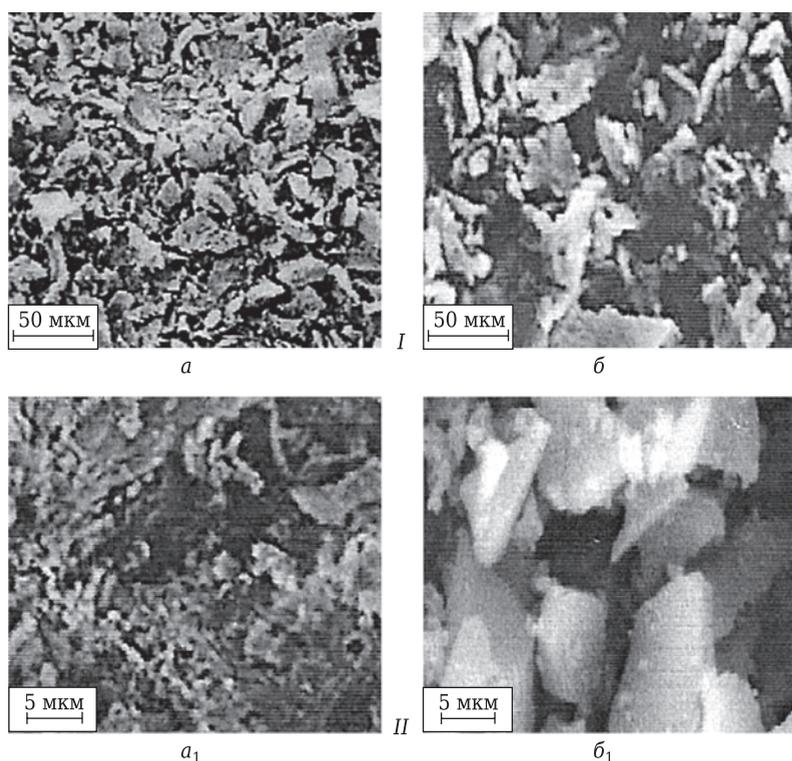


Рис. 3. Микроструктура порошков (СЭМ) после горения на поверхности (I) и внутри образцов (II) с применением в качестве топлива сахарозы (а, а₁) и лимонной кислоты (б, б₁)

кристаллов корундовой фазы. При применении лимонной кислоты и горении на поверхности образцов размеры кристаллов небольшие. Рост кристаллов происходит в ходе горения внутри образцов — более значительно в присутствии лимонной кислоты, чем при использовании сахарозы, и определяется большей интенсивностью горения и накопленной теплотой в ходе горения.

Дополнительно, исходя из интенсивности дифракционных максимумов порошков на рентгенограммах, определяли степень кристаллизации корундовой фазы (см. табл. 5).

Как видно, степень кристаллизации корундовой фазы существенно зависит от места горения — на поверхности или внутри образцов. Развитость корундовой фазы в ходе горения внутри образцов в наибольшей степени способствует увеличению степени кристаллизации, особенно при использовании лимонной кислоты. И, наоборот, степень кристаллизации меньше в порошках после горения на поверхности образцов.

Микроструктура порошков после горения на поверхности и внутри образцов различается в зависимости от используемого топлива (рис. 3).

Заметны некоторые существенные различия в микроструктурах порошков после горения на поверхности образцов (рис. 3, I). На рис. 3, I, а частицы размерами ~ 5–10 мкм имеют чешуйча-

тую или пластинчатую форму. В то же время микроструктура порошка на рис. 3, I, б выглядит раскрошенной, с более крупными частицами (5–20 мкм), что вызвано более интенсивным горением и произошедшим в результате этого крошением частиц выделяющимися газами при горении лимонной кислоты, хотя и не в полной мере, поскольку большая часть газов горения выделяется в окружающее пространство и характер горения определяется теплоконвекцией с воздухом.

Развитие микроструктуры порошков в ходе горения внутри образцов (рис. 3, II) теоретически можно разделить на три этапа: порообразование, связанное с разрыхляющим действием первой части выделяющихся газов горения, развивающийся за этим инфильтрационный этап, связанный с распространением газов горения через образовавшиеся в ходе первого этапа поры внутри образцов, и этап горения образ-

цов изнутри и связанные с ним процессы: накопление теплоты, газов горения внутри образцов, прогрев, разогрев образцов изнутри.

На практике разделить эти этапы весьма трудно. Тем более что назвать их последовательными невозможно, поскольку один этап дополняет другой, а также из-за того, что этапы могут проходить практически одновременно. В ходе инфильтрационного этапа при горении лимонной кислоты интенсивность газовой выделения и количество выделяемой теплоты больше, поскольку она горит быстрее и мощнее (см. табл. 4), а значит, инфильтрация газов горения через поры более интенсивная и вызванное этим заполнение образующихся пор газами и теплотой горения происходит быстро. Это вызывает резкий прогрев образца изнутри, возникает градиент температур между прогретой и холодной частями образца, что способствует росту частиц в отличие от происходящего при горении сахарозы, при котором инфильтрация газов горения через поры носит постепенный характер. Вызванное инфильтрационным этапом горение образцов изнутри также различно в зависимости от используемого топлива. Интенсивная инфильтрация газов через поры при горении лимонной кислоты, обуславливающая развитие мощного горения, с одной стороны, компенсируется, с другой стороны, накоплением

газов и теплоты горения порами внутри образца. В результате поры быстро прогреваются газами горения, а развивающаяся температура в порах становится сравнима с температурой горения топлива. Наступает саморегулирование горения внутри образца, что вызывает снижение скорости горения. Возникает обратный эффект: уменьшение интенсивности газовой выделения, а значит, и крошение частиц. Но создается большое давление газов в порах в ходе инфильтрационного этапа, вследствие чего формируются более крупные поры. Накопление большей теплоты горения внутри образца и меньшей степени крошения частиц при горении лимонной кислоты способствуют росту частиц, на что указывают их значительные размеры (5–25 мкм). В ходе горения сахарозы в силу постепенной инфильтрации газов горения через поры происходит более равномерный прогрев образца изнутри, что не вызывает стремительного роста частиц и способствует формированию отдельных крупных пор из мелких благодаря постепенно возрастающему давлению газов горения в этих порах (рис. 3, II, a_1) и более плотной микроструктуре.

От различий в характере горения на поверхности и внутри образцов с применением двух видов топлива зависит удельная поверхность порошков (табл. 6). Наименьшую удельную поверхность имеют порошки, полученные в ходе горения на поверхности образцов независимо от используемого топлива, что проявляется большей степенью крошения частиц газами горения, так как горение происходит на границе с кислородом воздуха, выделение газов в окружающее пространство интенсивное.

Определенное увеличение удельной поверхности порошков в ходе горения внутри образцов не так однозначно, поскольку развитие удельной поверхности определяется не только крошением частиц при горении, но и вышеуказанными условиями, определяющими развитие микроструктуры (рис. 3) в ходе горения внутри образцов.

Порошки, полученные в ходе горения на поверхности и внутри образцов, характеризуются различным практическим выходом (табл. 7), в частности при мольных соотношениях 4:4:1 и 1:1:1. Практический выход порошков немного меньше после горения на поверхности образцов, что определяется расходом части выделяемых газов и излучаемой ими теплоты горения на теплоконвекцию с воздухом и более низкими температурами в ходе горения. Большой практический выход порошков после горения внутри образцов связан с накоплением газов, теплоты горения, прогревом образцов изнутри. Значимость используемого метода и целесообразность применения его на практике определяются выходом корундового порошка.

Таблица 6. Удельная поверхность порошков

Топливо	Горение образца	Удельная поверхность, м ² /г
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	На поверхности	19,5–17,6
	Внутри	23,6–22,9
C ₆ H ₈ O ₇	На поверхности	13,6–12,8
	Внутри	26,5–25,1

Таблица 7. Выход порошка Al₂O₃

Топливо	Мольное соотношение	Горение образца	Выход порошка Al ₂ O ₃ , г
Сахароза (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁)	4:4:1	На поверхности	13,11
		Внутри	14,10
Лимонная кислота (C ₆ H ₈ O ₇)	1:1:1	На поверхности	13,70
		Внутри	14,35

Таким образом, преимущество СВС на безводной основе по сравнению с разновидностями горения на водной основе заключается в следующем:

- возможности приготовления и получения больших порций (до 100 г или до 1 кг) смесей исходных компонентов и продуктов горения (порошков) в ходе одного этапа синтеза горения;

- возможности получения порошка Al₂O₃ в ходе горения из порошка Al путем внедрения его в остывшую пастообразную массу, полученную на основе окислитель/топливо с предварительным перемешиванием компонентов, что может удешевлять себестоимость самого метода и получаемого порошка;

- целесообразности внедрения данного метода горения в производство, что связано с более простым подходом к приготовлению расплавов исходных компонентов, а также с тем, что не требуются реакторы для проведения синтеза горения, аналогичные необходимым при горении на водной основе;

- скорости горения с выделением большой энергии и большого количества теплоты и целесообразности применения пастообразной массы на основе окислитель/топливо без металлосодержащих соединений, что определяет его использование в качестве твердотопливных элементов и ячеек, добавки в топливо для стимуляции горения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы изучены развитие кристаллической корундовой фазы, определены, исходя из рентгенограмм, размеры кристаллов фазы α-Al₂O₃, степень кри-

сталлизации в порошках, развитие удельной поверхности и микроструктуры порошков, полученных в ходе горения на поверхности и внутри образцов с применением разных топлив: сахарозы и лимонной кислоты.

Развитие кристаллической корундовой фазы в наибольшей степени наблюдается в порошках, полученных в ходе горения внутри образцов. Такие условия горения способствуют росту кристаллов (23,5–25,6 мкм) и увеличению степени кристаллизации (26,4–28,7 %), особенно при использовании лимонной кислоты, развитию удельной поверхности. Порошки, полученные в ходе горения внутри образцов, отличаются также большим практическим выходом благодаря более развитым и различным видам теплоотдачи в разной степени в зависимости от применяемого топлива.

Наблюдаются отдельные существенные различия в микроструктуре порошков, полученных в ходе горения на поверхности образцов. Микроструктура порошка выглядит раскрошенной и несколько более крупнозернистой при горении лимонной кислоты. Микроструктура порошков, полученных в ходе горения внутри образцов, в значительной мере зависит от используемого топлива. Более интенсивное горение в присутствии лимонной кислоты в определенной степени «гасится» большим накоплением газов и теплоты горения в порах, что способствует увеличению давления в порах и вызывает рост частиц примерно до 25 мкм, развиваются крупные поры. Постепенная инфильтрация газов горения через поры при использовании сахарозы и вызванное этим горение оказывают меньшее разрыхляющее действие на микроструктуру, и она выглядит более плотной, однако одновременно формируются отдельные крупные поры из более мелких.

Библиографический список

1. **Peng, T.** Effect of acidity on the glycine-nitrate combustion synthesis of nanocrystalline alumina powder / *T. Peng, X. Liu, K. Dai* // *Mat. Res. Bul.* — 2006. — Vol. 41, № 9. — P. 1638–1645.
2. **Li, J.** Alumina precursors produced by gel combustion / *J. Li, Y. Wu, Y. Pan, J. Guo* // *Ceramics International.* — 2007. — Vol. 33, № 3. — P. 361–363.
3. **Zhuravlev, V. D.** Solution combustion synthesis of α -Al₂O₃ using urea / *V. D. Zhuravlev, V. G. Vamburov,*

A. R. Beketov, L. A. Perelyaeva // *Ceramics International.* — 2013. — Vol. 39, № 2. — P. 1379–1384.

4. **Zhuravlev, V. D.** Glycine-nitrate combustion synthesis of finely dispersed alumina / *V. D. Zhuravlev, V. G. Vasil'ev, E. V. Vladimirova, I. G. Grigorov* // *Glass Physics and Chemistry.* — 2010. — Vol. 36, № 4. — P. 506–512.

5. **Laishram, K.** A novel microwave combustion approach for single step synthesis of α -Al₂O₃ nanopowders / *K. Laishram, R. Mann, N. Malhan* // *Ceramics International.* — 2012. — Vol. 38, № 2. — P. 1703–1706.

6. **Ganesh, I.** Densification ability of combustion-derived Al₂O₃ powders / *I. Ganesh, M. C. Paula, J. M. Ferreira* // *Ceramics International.* — 2009. — Vol. 35, № 3. — P. 1173–1179.

7. **Li, J.** Agglomeration of α -Al₂O₃ powders prepared by gel combustion / *J. Li, Y. Wu, Y. Pan, Y. Zhu* // *Ceramics International.* — 2008. — Vol. 34, № 6. — P. 1539–1542.

8. **Prakashi, A. S.** Hexamethylenetetramine: A new fuel for solution combustion synthesis of complex metal oxides / *A. S. Prakashi, A. M. Khadar, K. C. Patil, M. S. Hegde* // *J. Mat. Synt. Proc.* — 2002. — Vol. 10, № 3. — P. 135–141.

9. **Liu, G.** Low-temperature self-mixing combustion synthesis of spinel LiMn₂O₄: effect of igniting temperature / *G. Liu, J. Guo, B. Wang* // *Appl. Mech. Mat.* — 2011. — Vol. 80–81, № 4. — P. 440–443.

10. **Liu, G.** Molten salt combustion synthesis of LiMn₂O₄ at 600 °C: the effect of calcination time / *G. Liu, J. Guo, B. Wang, Y. He* // *Adv. Mat. Res.* — 2011. — Vol. 230–232. — P. 457–460.

11. **Huang, M.** Effect of temperature on spinel LiMn₂O₄ by mol-ten-salt flameless combustion synthesis / *M. Huang, Y. Xia, J. Guo, Y. Zhang* // *Appl. Mech. Mat.* — 2011. — Vol. 80–81. — P. 153–157.

12. **Балкевич, В. Л.** Техническая керамика / *В. Л. Балкевич.* — М.: Стройиздат, 1984. — 256 с.

13. **Saket, S.** Solution combustion synthesis of nanocrystalline alumina powders / *S. Saket, S. Rasouli, K. Tahmasebi* // *J. Mat. Sci. Eng.* — 2010. — Vol. 4, № 8. — P. 80–84.

14. **Kaus, J.** Synthesis and characterization of nanocrystalline YSZ powder by smoldering combustion synthesis / *J. Kaus, P. Dahl, J. Mastin* // *Journal of nanomaterials.* — 2006. — Vol. 35. — P. 237–244.

15. **Safaci-Nacini, Y.** Low temperature molten salt synthesis of nanocrystalline MgAl₂O₄ powder / *Y. Safaci-Nacini, F. Colestani-Fard, M. Aminzare, S. Zhang* // *Iran. J. Mat. Sci. Eng.* — 2011. — Vol. 8, № 3. — P. 23–28. ■

Получено 04.04.13
© А. В. Хмелёв, 2013 г.

М. Ю. Бамборин, Д. В. Ярцев, д. т. н. С. А. Колесников

ОАО «НИИГрафит», Москва, Россия

УДК 666.762.81

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ НА РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исследовано влияние технологических параметров на структурные характеристики и воспроизведение величины теплопроводности двух- и четырехмерно армированных углерод-углеродных композиционных материалов. Установлено ранжирование факторов, определяющих уровень средней величины теплопроводности материала. Определены физико-механические свойства углерод-углеродных композитов с различным уровнем теплопроводности.

Ключевые слова: высокотемпературная обработка, углерод-углеродные композиты, прочность композита, теплопроводность, структурные характеристики.

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ), представляющие собой гетерогенную структуру, состоящую из волокон, матрицы и пор, обладают широким диапазоном теплопроводности, достигающим нескольких порядков, благодаря чему применяются как в качестве теплоизоляторов, например конструкционной теплоизоляции в электровакуумных печах (ЭВП), так и в качестве теплопроводников (защитная «плитка» в термоядерном реакторе). Заданный уровень теплопроводности может быть получен путем надлежащего выбора компонентов, схемы армирования и условий обработки.

Минимальной теплопроводностью (0,30–0,35 Вт/(м·К)) обладают теплоизоляционные изотропно армированные УУКМ на основе диспергированных углеродных волокон и углеродной матрицы из фенольных смол, каменноугольного пека или пироуглерода [1]. В составе этих материалов, используемых для изготовления конструкционной теплоизоляции, при их плотности 0,12–0,35 г/см³ объемная доля углерода составляет 5–10%. Остальной объем материала — поры, заполненные инертным газом или рабочей газовой средой ЭВП.

Композиты с высокоориентированными графитированными волокнами, или графитированной матрицей, или их комбинацией, например такой, как мезофазные пековые углеродные волокна и матрица, при пористости 2,35–9,35% обладают очень высокой теплопроводностью (250–350 Вт/(м·К)) в направлении волокон [2, 3].

Для изготовления теплозащитных корпусов (ТЗК) тепловых блоков (ТБ), предназначенных для использования в летных экземплярах луннохода и лунного посадочного модуля в рамках программы по освоению космического простран-

ства, применяются УУКМ двух- (2D) и четырехмерного (4D) армирования. ТБ необходимы для поддержания определенного теплового режима и обеспечения работоспособности приборов и аппаратов. Специфической особенностью ТБ является наличие в них радиоактивных материалов, что накладывает на разработчика определенные обязательства по обеспечению радиационной безопасности изделия. Радионуклидный источник тепла (РИТ) содержит топливные таблетки диоксида плутония-238. Основное требование к теплозащитным корпусам из УУКМ — сохранить собственную целостность либо в случае собственного разрушения сохранить целостность РИТ при аварийных режимах эксплуатации космического аппарата, например при его неуправляемом падении в плотных слоях атмосферы, и тем самым не допустить рассеяния радиоактивного элемента в околоземном пространстве и на земной поверхности. Теплозащитные корпуса из УУКМ двух- и четырехмерного армирования производства ОАО «НИИГрафит» показаны на рис. 1.

ТЗК состоят из тигля и крышки. На рис. 1 представлены большой тигель — монолитный и малый тигель — сборный, состоящий из оболочки (боковой стенки) и днища, в качестве которого используется вторая крышка. Большой тигель и крышки для обоих тиглей изготовлены из 4D-УУКМ (на основе стержневых каркасов). В случае малой толщины изделия вследствие слабой адгезионной прочности связи между волокном и матрицей при разрушении УУКМ на основе стержневых каркасов происходит вытягивание стержней из матрицы. Поэтому тонкостенная цилиндрическая оболочка малого тигля изготовлена из 2D-УУКМ на основе тканого



Рис. 1. Теплозащитные корпуса из УУКМ

наполнителя. Для сборки малого тигля применяется клеерезьбовое соединение оболочки и дна [4].

По функциональному назначению ТБ является источником тепловой энергии. При этом тепловая мощность ТБ не зависит от механических, климатических и другого вида внешних воздействий, ее величина в начальный момент определяется количеством используемого радионуклида. С течением времени тепловая мощность ТБ уменьшается, подчиняясь закону радиоактивного распада плутония-238 (первые 10 лет эксплуатации тепловая мощность ежегодно уменьшается на 0,78 %) [5].

Для увеличения КПД при сьеме тепловой энергии и ее эффективной генерации в электрическую необходимо, чтобы материал теплозащитного корпуса обладал высокой теплопроводностью. Традиционным технологическим приемом управления уровнем теплопроводности углеродных материалов является вариация предельной температуры обработки. В настоящей работе исследовали диапазон от 2170 до 2900 °С. Температура (2170 ± 30) °С соответствует температуре завершения образования двухмерной углеродной кристаллической структуры. Выше этой температуры идут процессы графитации, при этом в основном происходит трехмерная кристаллизация [6].

Структурные превращения, происходящие в углеродистом материале в зависимости от температуры и времени изотермической выдержки, отражаются в изменениях физических и химических свойств. Высокотемпературная обработка (ВТО) заготовок — тот этап технологических процессов производства углеродных композитов, с помощью которого регулируют не

только теплопроводность, но и истинную плотность углеродного материала, его электропроводность, а также скорость окисления и показатели других химических свойств [7, с. 187–218, 8].

Работу проводили с целью исследования влияния температуры ВТО на структурные параметры и теплопроводность УУКМ, применяемых в конструкциях ТЗК. Объектами исследования служили композиты двух- и четырехмерного армирования на основе углеродной нити из полиакрилонитрильного (ПАН) волокна и углеродной матрицы из кокса каменноугольного пека. Карбонизацию выполняли в условиях изостатического прессования под давлением, достаточным для двукратного повышения коксового числа по сравнению с карбонизацией при атмосферном давлении. Принципиальная технологическая схема изготовления УУКМ описана ранее [9, 10]. Необходимо отметить, что после заключительного цикла пропитки и карбонизации под давлением заготовки проходили ВТО при температуре 2170 °С, достаточной для достижения истинной плотности углеродного материала 2,1 г/см³, и лишь затем — заключительную ВТО при различных температурах и продолжительности изотермической выдержки. Величину теплопроводности УУКМ определяли в направлении оси Z, перпендикулярном плоскости укладки слоев ткани в 2D-УУКМ и плоскости (XYR) в 4D-УУКМ, после охлаждения, при комнатной температуре. Для 4D-УУКМ технологически достижимой и допустимой согласно техническим условиям (ТУ) нормой является значение теплопроводности, не превышающее 75 Вт/(м·К). Поэтому в данной работе ставилась задача повышения уровня теплопроводности с сохранением приемлемых физико-механических показателей материала.

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Высокотемпературную обработку образцов УУКМ диаметром 15, высотой 10 и 20 мм проводили в камере диаметром 40 и длиной 1300 мм водоохлаждаемой печи графитации в температурном диапазоне от 30 до 3000 °С по режиму: нагрев от (2170 ± 30) до 2900 °С, изотермическая выдержка от 1 до 17 ч. Температуру внутри рабочей камеры печи измеряли при помощи оптического пирометра «Проминь», показатели фиксировались с поверхности графитового нагревателя через кварцевое стекло смотрового окна. Отклонение от истинного значения температуры, обусловленное такими факторами, как индивидуальная чувствительность оператора, поглощение среды и стекла в окне измерения, неточность учета степени черноты тела, и другими, менее значимыми факторами, составляло от –40 до +10 °С от номинального значения.

Среднюю величину теплопроводности измеряли в стационарном осевом тепловом потоке по методике сертификационного центра ОАО

«НИИГрафит» МИ 00200851-125–2007. Сущность метода заключается в измерении величины теплового потока, пропускаемого через испытуемый образец, и возникающего при этом перепада температур между рабочими поверхностями образца. Метод основан на сравнении теплопроводности исследуемого образца с теплопроводностью эталонных материалов. Для устранения конвекции измерительную кювету помещали в термостат. Максимальная расчетная погрешность эксперимента с учетом измерительных устройств и различия термосопротивления эталона и исследуемых образцов не превышала 7 %.

Рентгенофазовый анализ проводили по методике сертификационного центра ОАО «НИИГрафит» МИ 00200851-343–2011 на порошковом дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» в геометрии «на отражение», оснащенном рентгеновской трубкой с медным анодом. Образец перетирали до фракции мельче 80 мкм и укладывали тонким слоем на плоскую кювету из аморфного кварца. В качестве внутреннего стандарта в образец добавляли порошок кремния. Съемку дифрактограммы проводили с шагом 0,02° и экспозицией в точке 11 с. Полученные данные обрабатывали с помощью программы TOPAS. Дифрактограммы образцов моделировались двумя фазами: турбостратной и графитоподобной.

Размеры кристаллитов L_c и L_a компонентов УУКМ (волокна и матрицы) рассчитывали по формуле Селякова – Шеррера

$$L = \frac{0,89\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}, \quad (1)$$

где L — размер кристаллитов; λ — длина волны излучения; θ — угол падения луча; β — полуширина рефлекса.

По рефлексу (002) оценивается размер ОКР вдоль оси c , по рефлексу (110) — вдоль оси a . Положение рефлексов на шкале 2θ связано с межплоскостным расстоянием уравнением Вульфа – Брегга:

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda, \quad (2)$$

где d — межплоскостное расстояние; n — целое число.

По угловому положению 2θ интерференционного максимума (002) определяется межплоскостное расстояние d_{002} .

Степень графитации компонентов УУКМ рассчитывали по формуле

$$g = \frac{d_{\tau} - d_{002}}{d_{\tau} - d_{\text{пр}}} = \frac{3,44 - d_{002}}{0,086}, \quad (3)$$

где g — степень графитации; d_{τ} — межплоскостное расстояние в турбостратной структуре (0,344 нм); $d_{\text{пр}}$ — межплоскостное расстояние в структуре природного графита (0,3354 нм); d_{002} — межплоскостное расстояние в структуре исследуемого компонента УУКМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Известно, что теплопроводность углеродных материалов обусловлена тепловыми колебаниями решетки и описывается формулой Дебая

$$k = \frac{1}{3} C_v v l, \quad (4)$$

где k — теплопроводность; C_v — удельная теплоемкость; v — скорость звука; l — средняя длина свободного пробега фонона.

Повышение теплопроводности графитируемого тела связано с ростом размера кристаллита, так как при этом увеличивается соизмеримая с ним длина свободного пробега фонона. Результаты определения теплопроводности и рентгенофазового анализа образцов УУКМ приведены в табл. 1. Видно, что по мере увеличения температуры обработки совершенствуется структура матрицы и волокна: увеличиваются параметры L_a и L_c , уменьшается межплоскостное расстояние d_{002} . Это находит отражение в росте величины теплопроводности материала и степени графитации углеродных компонентов.

Влияние температуры обработки на теплопроводность образцов УУКМ показано на рис. 2. Повышение температуры на каждые 100–110 °С начиная с уровня (2170 ± 30) °С дает среднюю прибавку ~ 7 Вт/(м·К). Высокие значения теплопроводности (≥ 75 Вт/(м·К)) достигаются в интервале температур обработки 2700–2900 °С при наибольших степенях графитации матрицы ($g_m \geq 85\%$) и волокна ($g_b \geq 17\%$). Было установлено, что разброс экспериментальных результатов для температуры 2170 °С может объясняться двумя причинами: неточным соблюдением температурного режима и большой продолжительностью изотермической выдержки. В первом случае температура либо не достигала заданного значения и низкие показатели определяются неполноценным прогревом заготовки, либо превышала заданное значение (перегрев заготовки). Во втором случае время изотермической выдержки более 10 ч позволяло достичь нормы $k = 75$ Вт/(м·К).

Как известно [11], для углеродных материалов время выдержки на этапе ВТО — один из факторов, влияющих на рост теплопроводности и увеличение степени графитации. Так, на рис. 2 значения теплопроводности для температуры обработки 2700 °С, равные 80 Вт/(м·К) при $g_m = 85\%$ и $g_b = 17\%$ и 130 Вт/(м·К) при $g_m = 100\%$ и $g_b = 79\%$, определяются различным временем изотермической выдержки: 1 и 17 ч соответственно.

Методика исследования рентгеноструктурных характеристик углеродных материалов позволяет выделить роль компонентов УУКМ в процессе совершенствования кристаллической структуры материала, происходящем при ВТО.

Таблица 1. Результаты рентгеноструктурного анализа образцов УУКМ, прошедших ВТО при различных температурах и времени изотермической выдержки 1 ч

Температура ВТО, °С	Теплопроводность, Вт/(м·К), при 300 К		L_a матрицы, нм	L_c^{*2} , нм	d_{002}^{*2} , нм	Степень графитации ^{*2} , %
	номинал	СКО ^{*1}				
<i>Схема армирования 2D</i>						
2170	36,4	1,14	21,3	-/34,8	-/0,3388	-/60,5
<i>Схема армирования 4D</i>						
2170	39,2	0,936	18	5,1/31,0	0,349/0,3402	-/45
2300	57,1	3,30	32	6,2/40,6	0,345/0,3375	-/75
2500	68,1	3,18	41	7,4/51,8	0,343/0,3370	8/82
2700	80,0	2,21	42	8,4/50,5	0,343/0,3367	17/85
2900	86,3	5,13	47	10,6/60,0	0,341/0,3363	31/90

^{*1} Среднеквадратичное отклонение.
^{*2} Числитель — волокно, знаменатель — матрица.

Дифрактограммы образцов 4D-УУКМ, прошедших термообработку при температурах выше $(2170 \pm 30)^\circ\text{C}$, характеризуются наличием четкого пика в районе $2\theta \approx 26^\circ$, соответствующего базовой плоскости (002) и свидетельствующего о развитии процесса графитации в материале во время ВТО. Для вычисления d_{002} волокна и матрицы применяли математическое деление рентгеновской линии (рис. 3). В случае если показатель d_{002} углеродного волокна превышал d_T , степень графитации не определялась.

На рис. 4, а, б показана зависимость средней величины теплопроводности УУКМ от степени графитации матрицы и волокна соответственно. За короткий промежуток времени углеродная матрица прографитировалась более эффективно, чем волокно (см. табл. 1 и рис. 3), поэтому ее вклад в величину теплопроводности УУКМ существен для материала с неграфитированным волокном (рост к с увеличением степени графитации матрицы) и ослабляется при достижении

значения $k \sim 60$ Вт/(м·К) при $g_m = 60 \div 75\%$. Связанное с величиной межплоскостного расстояния d_{002} определение степени графитации волокна становится возможным начиная с температуры 2500°C ($g_v = 8\%$), при которой начинается частичная гетерогенная графитация [12], либо после 12 ч изотермической выдержки при 2170°C ($g_v = 5\%$). Рис. 4 демонстрирует возможность технологического варианта управления степенью графитации матрицы и волокна, а значит, на уровне теплопроводности УУКМ. Видно, что на уровне теплопроводности 60 Вт/(м·К) можно провести границу, которая будет указывать на то, что на уровень выше этого порога при помощи технологического варианта управления степенью графитации матрицы не перейти. Следовательно, для достижения уровня теплопроводности свыше 60 Вт/(м·К) требуется добиться трехмерной кристаллизации (графитации) и углеродного наполнителя. При степени графитации волокна 79 % возрас-

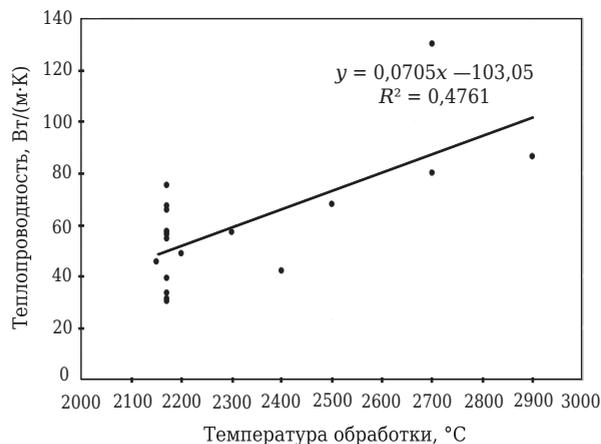


Рис. 2. Влияние температуры обработки на среднюю величину теплопроводности УУКМ

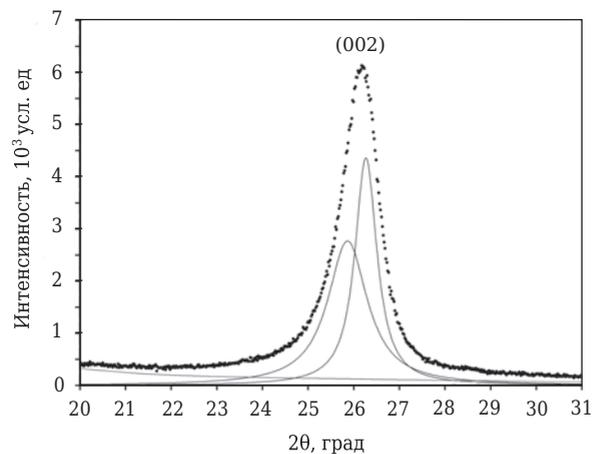


Рис. 3. Участок дифрактограммы образцов 4D-УУКМ с математическим разделением линии (002) на турбостратную (1) и графитоподобную (2) составляющие

тает и теплопроводность УУКМ примерно до 130 Вт/(м·К).

Физико-механические свойства 4D-УУКМ различного уровня теплопроводности приведены в табл. 2. Аналогичные характеристики 2D-УУКМ представлены в табл. 3.

Повышение уровня армирования приводит к большей изотропности свойств материала. При этом уменьшается как абсолютное содержание армирующего наполнителя в КМ, так и относительная доля углеродных волокон, приходящихся на каждое основное направление армирования. Результатом является абсолютное уменьшение показателей прочности в основных направлениях армирования. Теплопроводность при этом остается в интервале постоянных значений (для одинаковых температур обработки).

Как видно из представленных результатов, физико-механические характеристики 4D-УУКМ повышенной теплопроводности ($\kappa \geq 75$ Вт/(м·К)) не уступают аналогичным показателям конструкционных графитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенной работы было изучено влияние температуры ВТО на рентгеноструктурные характеристики УУКМ двух- и четырехмерного армирования. Установлена технологическая возможность регулирования теплопроводности УУКМ при помощи управления степенью трехмерной кристаллизации (графитации) его компонентов:

Таблица 2. Свойства 4D-УУКМ, термообработанного при температурах до 2900 °С

Теплопроводность, Вт/(м·К), при 300 К	Кажущаяся плотность, г/см ³	Предел прочности (ось Z), МПа	
		при растяжении	при сжатии
34	1,94	123,7	–
57	1,94	116,8	–
67	1,91	115,0	151,6
86	1,88	71,1	104,4
130	1,88	46,5	71,1
139*	1,94*	85*	>100*

* После дополнительного цикла пропитки и карбонизации под давлением и заключительной ВТО при 1450 °С

Таблица 3. Свойства 2D-УУКМ с температурой обработки (2170 ± 30) °С

Теплопроводность (перпендикулярно слоям), Вт/(м·К), при 300 К	Кажущаяся плотность, г/см ³	Предел прочности (по основе ткани), МПа	
		при растяжении	при сжатии
29,2	1,83	189,6	86,4
36,4	1,88	216,6	108,6

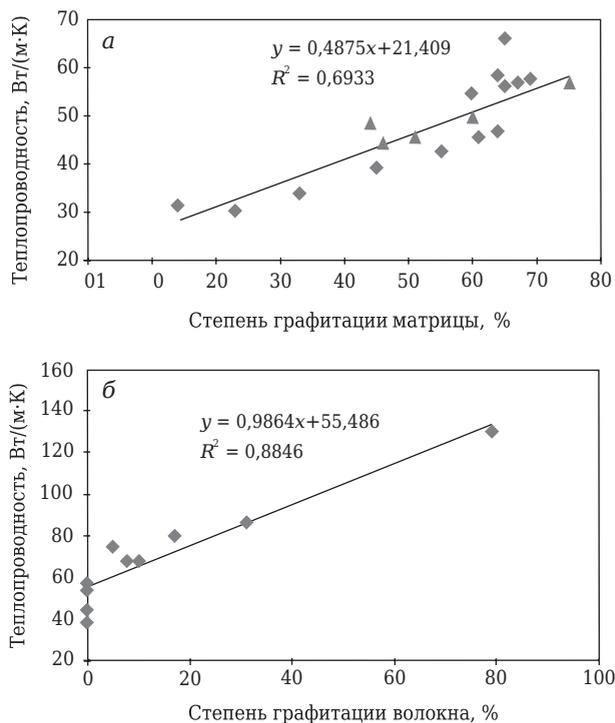


Рис. 4. Влияние степени графитации матрицы (а) и углеродного волокна (б) на среднюю величину теплопроводности УУКМ

— для достижения уровня теплопроводности УУКМ свыше 60 Вт/(м·К) достаточна графитация волокна до $g_v > 8$ %;

— для достижения повышенных показателей теплопроводности (~ 130 Вт/(м·К)) необходимо длительное время изотермической выдержки (около 17 ч), которое позволяет достичь степени графитации углеродной матрицы ($g_m = 100$ %) но при этом степень графитации волокна повышается примерно до 80 %.

Физико-механические свойства УУКМ, прошедших ВТО при различных температурах до 2900 °С, оказываются достаточными для использования в конструкциях высокотемпературной техники.

Библиографический список

1. **Соколов, А. И.** Разработка легковесных углерод-углеродных композиционных конструкционных материалов / А. И. Соколов, А. К. Проценко, С. А. Колесников // Новые промышленные технологии. — 2009. — № 4. — С. 42–48.
2. **Manocha, L. M.** Thermophysical properties of densified pitch based carbon/carbon materials — I. Unidirectional composites / L. M. Manocha, A. Warriar, S. Manocha [et al.] // Carbon. — 2006. — № 44. — P. 480–487.
3. **Manocha, L. M.** Thermophysical properties of densified pitch based carbon/carbon materials — II. Bidirectional composites / L. M. Manocha, A. Warriar, S. Manocha [et al.] // Carbon. — 2006. — № 44. — P. 488–495.

4. **Бамборин, М. Ю.** Разработка сборных конструкций из УУКМ высокой теплопроводности / М. Ю. Бамборин, Н. В. Титова, Д. В. Ярцев [и др.] // Сб. тез. докл. междунар. молодежной конф. «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья — основа инновационного развития экономики России», 10–12 июля 2012 г., г. Геленджик.

5. **Бекман, И. Н.** Плутоний / И. Н. Бекман. — М. : Будва, 2009.

6. **Колесников, С. А.** Высокотемпературная обработка углерод-углеродных композиционных материалов. Сообщение 1. Термическая стабилизация свойств деталей из углерод-углеродных композиционных материалов двухмерного армирования / С. А. Колесников, Г. Е. Мостовой // Новые огнеупоры. — 2012. — № 4. — С. 31–38.

Kolesnikov, S. A. High-temperature treatment of carbon-carbon composite materials. Communication 1. Thermal stabilization of two-dimensionally reinforced carbon-carbon composite material object properties / S. A. Kolesnikov, G. E. Mostovoi // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, № 2. — P. 123–129.

7. **Костиков, В. И.** Технология изготовления изделий из композиционных материалов на основе углерода / В. И. Костиков // Технология производства изделий и интегральных конструкций из композиционных материалов в машиностроении. — М. : Готика, 2003. — 516 с.

8. **Разумов, Л. Л.** Исследование свойств композиционного углерод-углеродного материала, термообработанного при повышенных температурах / Л. Л. Разумов, С. К. Клюев, А. Б. Комаров // Цветные металлы. — 1987. — № 10. — С. 67–70.

9. **Колесников, С. А.** Углерод-углеродные композиты, разработка, исследование и применение в высокотемпературной технике / С. А. Колесников, А. К. Проценко // Сб. докл. междунар. конф. «Современное состояние и перспективы развития электродной продукции», 25–26 ноября 2010 г., г. Челябинск. — С. 259–271.

10. **Ярцев, Д. В.** Исследование пористой структуры и проницаемости углерод-углеродного композиционного материала двухмерного армирования, полученного по технологии изостатической карбонизации / Д. В. Ярцев, С. А. Колесников // Новые огнеупоры. — 2012. — № 8. — С. 30–34.

11. **Шулепов, С. В.** Физика углеграфитовых материалов / С. В. Шулепов. — М. : Metallurgy, 1972. — 256 с.

12. **Бушуев, Ю. Г.** Углерод-углеродные композиционные материалы : справочник / Ю. Г. Бушуев, М. И. Персин, В. А. Соколов. — М. : Metallurgy, 1994. ■

Получено 29.04.13

© М. Ю. Бамборин, Д. В. Ярцев, С. А. Колесников, 2013 г.

Д. Т. Н. Е. И. Суздальцев, Е. В. Миронова

ОАО «ОНПП «Технология», г. Обнинск Калужской обл., Россия

УДК 666.3.015.4

ПРИМЕНЕНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОЙ СМОЛЫ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ КЕРАМИКИ РАДИОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Представлены результаты исследований в области спекания керамических материалов радиотехнического назначения при модифицировании сырьевых материалов полимерными связующими, которые при высокотемпературной обработке образуют нанодисперсный оксид кремния. Предложенный способ наномодифицирования способствует интенсификации процесса спекания с обеспечением основных технических характеристик керамики на высоком уровне.

Ключевые слова: кремнийорганическая смола, керамика, спекание, наноразмерный SiO₂.

Известно, что благодаря введению в исходное сырье различных добавок удается существенно повлиять на конечные свойства продукта. Даже незначительные количества модифицирующих добавок способны улучшить технические характеристики различных материалов. В металлургии с целью получения сплавов с определенными свойствами вводят небольшие добавки хрома, марганца, углерода, никеля и др. В сте-

кольной промышленности в качестве модификаторов используют различные оксиды, получая необходимые оптические свойства. Улучшить качество керамики на основе каолина можно за счет введения в состав шихты алюмокремнехромового порошка [1]. При производстве огнеупорной керамики для активации спекания можно использовать малые количества добавок, вводимых в исходный порошок, например 1 % TiO₂, для

получения высокоплотных известьсодержащих тиглей, стаканов-дозаторов и др. [2]. Кроме того, введением различных добавок можно регулировать диэлектрические свойства керамики. Например, в работе [3] показано, что зависимость диэлектрической проницаемости от состава материала может быть описана с помощью уравнения Лихтенекера

$$lg\varepsilon = clg\varepsilon_1 + (l - c)lg\varepsilon_2,$$

где ε — диэлектрическая проницаемость композиционного материала; c — объемная концентрация материала добавки; ε_1 и ε_2 — диэлектрическая проницаемость материала добавки и матрицы соответственно. Так, в работе [4] приводятся результаты исследований по получению радиопрозрачных стеклокерамических материалов β -сподуменового состава с регулируемой диэлектрической проницаемостью в пределах 7–12 ед., модифицированных добавками оксида титана.

В производстве изделий радиотехнического назначения в ОАО «ОНПП «Технология» используют керамические технологии изготовления ситаллов и кварцевой керамики. При этом процесс спекания керамики требует длительных выдержек и энергетических затрат. При термообработке сырца происходит довольно ощутимая усадка, что вызывает необходимость формования изделий с большим припуском, что, в свою очередь, осложняет механическую обработку. В настоящей работе исследовали влияние модифицирования сырца керамики различными типами кремнийорганическими смолами на процесс спекания.

На первом этапе исследований объектом наблюдений стала кварцевая керамика, которая, как известно, обладает уникальным сочетанием физико-технических и технологических свойств. До сих пор ученым и практикам не удалось хотя бы приблизительно в такой же мере реализовать аналогичные свойства керамических материалов других видов. В то же время кварцевая керамика имеет открытую пористость 9–11 %, что существенно ограничивает возможности ее использования в конструкциях изделий и требует

специальных мер по обеспечению влагозащиты путем нанесения на поверхность керамики различных кремнийорганических смол или лакокрасочных материалов.

Известно, что путем модифицирования исходных материалов различными смолами удается существенно улучшить характеристики кварцевой керамики и расширить возможности использования изделий на ее основе. В связи с этим многие годы в ОАО «ОНПП «Технология» велись работы по пропитке кварцевой керамики. С этой точки зрения представляется актуальным найти способ получения кварцевой керамики с минимальными значениями пористости. Технология изготовления изделий из кварцевой керамики [5, 6], использующаяся в настоящее время, включает приготовление водного шликера кварцевого стекла, формование заготовок методом шликерного литья в гипсовые формы, сушку заготовок и их обжиг при 1200–1300 °С. Понятно, что такие высокие температуры требуют специальных печей и больших энергозатрат, поэтому снижение температуры обжига также является одной из актуальных проблем. Отметим, что снижение температуры должно способствовать и уменьшению концентрации кристобалита в составе конечного материала, что неизбежно приведет к улучшению физико-технологических свойств кварцевой керамики.

При выполнении данной работы было предложено проводить наномодифицирование кварцевой керамики непосредственно перед ее термообработкой после формования. В качестве модифицирующей добавки были опробованы четыре кремнийорганические смолы, характеризующиеся высоким содержанием кремния — растворы метилфенилспироксилоксана (МФСС-8), тетраэтоксисилана (ТЭОС), полиметилфенилсилоксана (ПМФС) и этилсиликата (ЭТС-40). После пропитки образцов этими смолами проводили обжиг при 1000 °С с выдержкой 4 ч и при 1250 °С с выдержкой 2 ч. Результаты эксперимента приведены в табл. 1. Наилучшей модифицирующей добавкой оказалась МФСС-8, массовая доля кремния в ней 20–30 %, следовательно, при

Таблица 1. Свойства керамических образцов после обжига при модифицировании сырца кварцевой керамики различными смолами

Модифицирующая добавка	Режим термообработки*		Кажущаяся плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Водопоглощение, %
	температура, °С	выдержка, ч			
МФСС-8	1000	4	1,98	10,2	5,12
	1250	2	2,09	4,98	2,39
ТЭОС	1000	4	1,94	11,53	5,91
	1250	2	1,98	10,5	5,33
ПМФС	1000	4	1,98	10,36	5,23
ЭТС-40	1000	4	1,92	12,92	6,73

* Скорость подъема температуры 300 °С/ч.

выжигании полимера образуется до 45 % оксида кремния. Именно МФСС-8 была выбрана для дальнейшей работы.

Так как спекание — это термически активированный процесс, происходящий в пористых материалах, то его можно существенно интенсифицировать введением модифицирующих добавок, к которым относятся образующиеся при термическом разложении МФСС-8 частицы нанодисперсного SiO₂.

Для лучшего понимания предложенного процесса модифицирования необходимо рассчитать теоретическую толщину пленки кремнийорганической смолы в объеме сырца кварцевой керамики. Толщину h рассчитывали по формуле

$$h = \frac{V_{\text{пол}}}{S},$$

где $V_{\text{пол}}$ — объем полимера в порах, см³; S — суммарная поверхность частиц в образце см². Объем полимера в порах вычисляли по формуле

$$V_{\text{пол}} = PV_{\text{обр}}\delta/100,$$

где P — пористость сырца кварцевой керамики, %; $V_{\text{обр}}$ — объем образца, см³; δ — изменение массы образца после пропитки и полимеризации. Формула для вычисления суммарной поверхности частиц в образце

$$S = S_{\text{уд.ч}}m_{\text{обр}},$$

где $S_{\text{уд.ч}}$ — удельная поверхность частиц, составляющих образец сырца кварцевой керамики, см²/г; $m_{\text{обр}}$ — масса образца, г.

Исходя из вышеизложенного получили формулу для расчета:

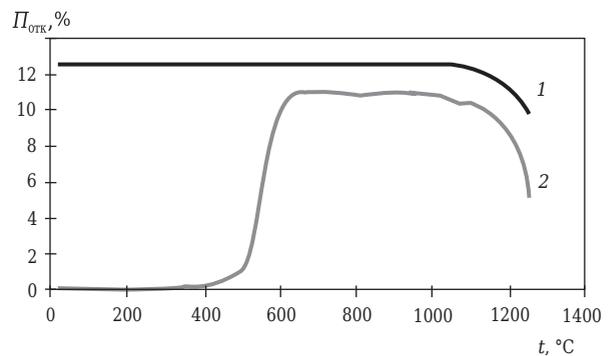
$$h = \frac{PV_{\text{обр}}\delta}{100S_{\text{уд.ч}}m_{\text{обр}}},$$

Результаты расчета показали, что толщина полимера в образце составляет около 3,0 нм, т. е. в образце образуется пленка наноразмера, которая укрывает частицы, составляющие сырец кварцевой керамики. Таким образом, можно предполагать следующий механизм предложенного модифицирования кварцевой керамики: при термообработке нанопленка полимера разлагается, образуя летучие органические соединения (ацетон, бензол, метан и др.), а также твер-

дый остаток — оксид кремния в нанодисперсном состоянии. Далее при повышении температуры начинается спекание с участием полученных частиц.

Особый интерес представляют температурные интервалы выгорания органической составляющей смолы и начинающегося затем процесса спекания. Для их определения провели термообработку модифицированных образцов кварцевой керамики от 300 до 1250 °С с последующим измерением пористости. По полученным данным была построена зависимость, изображенная на рисунке.

При термообработке до 300 °С изменение пористости не зафиксировано, до 500 °С происходит медленное разложение полимера, после 500 °С разложение идет с более высокой скоростью. При 650–700 °С наблюдается полное выгорание полимера с образованием пор, но спекание материала не прослеживается — материал проявляет свойства сырца, но с меньшей пористостью. Повышение температуры от 1000 °С вызывает спекание материала, что подтверждается уменьшением пористости. При температуре термообработки свыше 1125 °С модифицированный сырец достигает значений пористости обычной кварцевой керамики — 10 %, а при более высоких температурах его пористость становится еще меньше. При этом нужно отметить, что усадка в процессе спекания модифицированной керамики значительно сокращается, что подтверждается данными табл. 2. При обжиге обычной кварцевой керамики при 1250 °С и выдержке 2 ч усадка 1,2–1,6 %, пористость спеченного материала 9–11 %.



Зависимость открытой пористости кварцевой керамики $P_{\text{отк}}$ от температуры термообработки t (выдержка 2 ч): 1 — кварцевая керамика; 2 — кварцевая керамика, модифицированная смолой МФСС-8

Таблица 2. Открытая пористость и усадка ($\Delta l/l$) модифицированной кварцевой керамики после обжига

Показатели	Температура обжига*, °С							
	1000	1100	1125	1150	1175	1200	1225	1250
$P_{\text{отк}}$, %	10,5	10,3	10,1	9,7	9,5	8,9	4,3	1,8
$\Delta l/l$, %	0,16	0,20	0,41	0,42	0,66	0,9	0,91	0,95

* Выдержка 2 ч.

Полученные в ходе эксперимента данные по плотности и прочности материала при различных температурах обжига также подтвердили, что процесс спекания существенно интенсифицируется, поскольку уровень показателей этих свойств, реализованных термообработкой модифицированных образцов при 1100 °С, сравним с аналогичными показателями образцов обычной кварцевой керамики, обожженной при 1230–1250 °С.

Далее был проведен ряд экспериментов по модифицированию представленным методом других керамических материалов. Результаты работы свидетельствуют, что предлагаемый метод перспективен не только для кварцевой керамики, но и для кварцевой керамики с оксидом хрома и для стеклокерамики литийалюмосиликатного состава. При проведении экспериментов было установлено, что при спекании стеклокерамики при 1250 °С в течение 2–3 ч можно получать материал с физико-техническими свойствами стеклокерамики, спеченной при 1250 °С в течение 7 ч. При введении в матрицу добавки SiO₂ наблюдается снижение диэлектрической проницаемости. Использование кремнийорганической смолы в качестве модифицирующей добавки сырца керамических материалов уменьшает линейную усадку всех исследованных материалов при их спекании.

Таким образом, предложенный способ наномодифицирования пригоден для керамики различных видов, способствует интенсификации процесса спекания с обеспечением основных технических характеристик на высоком уровне.

* * *

Работа выполнена при поддержке РФФИ и правительства Калужской области, грант № 12-08-97502.

Библиографический список

1. **Анциферов, В. Н.** Применение отходов производства синтетических каучуков при получении алюмосиликатной керамики / В. Н. Анциферов, Т. С. Голоднова, С. Е. Порозова [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2002. — № 10. — С. 22–26.
2. **Гропянов, А. В.** Технология получения высокоплотных спеченных известковых огнеупоров / А. В. Гропянов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 1. — С. 35–39.
3. **Суздальцев, Е. И.** Свойства кварцевой керамики / Е. И. Суздальцев // Неорганические материалы. — 1984. — Т. 20. — С. 330.
4. **Суздальцев, Е. И.** Исследования по получению стеклокерамики β-сподуменового состава с регулируемой диэлектрической проницаемостью / Е. И. Суздальцев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2002. — № 5. — С. 15–17.
5. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика / Ю. Е. Пивинский, А. Г. Ромашин. — М.: Металлургия, 1974. — 264 с.
6. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. Т. 1. Теоретические основы и технологические процессы: справ. изд. / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М.: Теплоэнергетик, 2008. — 672 с. ■

Получено 23.04.13

© Е. И. Суздальцев, Е. В. Миронова, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Физико-химия и технология
неорганических материалов

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

Д. т. н. В. А. Соколов¹, к. т. н. М. Д. Гаспарян², к. т. н. С. С. Киров¹

¹ НИТУ «Московский институт стали и сплавов», Москва, Россия

² ООО «НПФ «БакорСпецОгнеупор», Москва, г. Щербинка, Россия

УДК 666.762.5+666.762.11]:002.68

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛАВЛЕННО-ЛИТЫХ ХРОМКОРУНДОВЫХ ОГНЕУПОРОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЛОМА БАДДЕЛЕИТОКОРУНДОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Приведены результаты получения плавлено-литых хромкорундовых огнеупоров с использованием в шихте кусковых отходов бадделеитокорундовых огнеупоров после службы в стекловаренных печах. Показано, что плавлено-литые хромкорундовые огнеупоры, содержащие 41,2 и 62,1 % Cr_2O_3 и полученные из шихты с использованием лома бадделеитокорундовых огнеупоров, характеризуются повышенной коррозионной стойкостью в минераловатном расплаве по сравнению с плавлено-литыми бадделеитокорундовым и хромалюмоцирконовым огнеупорами промышленных марок ER 1711 и ХЦ-45.

Ключевые слова: плавлено-литые огнеупоры, хромшпинелид, хромкорунд, бадделеит, лом, коррозионная стойкость, стекловаренная печь.

Высокая агрессивность расплавов при производстве минеральной ваты требует применения в футеровке плавильных печей огнеупоров с высокой коррозионной стойкостью. Наиболее эффективными материалами, позволяющими увеличить кампанию печей минераловатного производства, следует считать плавлено-литые хромсодержащие огнеупоры — хромалюмоцирконовые ХАЦ-30 и ХЦ-45 и высокохромистые ХПЛ-85 и ХМГ [1]. Однако использование чистых сырьевых материалов в шихте для производства хромсодержащих огнеупоров указанных марок является одной из причин их высокой стоимости. Поэтому вовлечение различных видов промышленных отходов в производство плавлено-литых хромалюмоцирконовых и высокохромистых огнеупоров позволит снизить их стоимость и расширить объемы применения.

В работе [2] показана возможность получения плавлено-литых хромшпинелидных огнеупоров, содержащих, мас. %: Cr_2O_3 7,2–50,4, MgO 1,9–13,1, ZrO_2 12,0–30,1, Al_2O_3 18,4–46,4, SiO_2 5,2–12,8, из шихты на основе сырья из оксидов хрома и магния с использованием лома бадделеитокорундовых огнеупоров. Оксиды хрома и магния вводили в шихту огнеупоров в соотношении 79,2 % Cr_2O_3 и 20,8 % MgO , обеспечивающем расчетный состав шпинелида MgCr_2O_4 . Определены рациональные составы синтезированных огнеупоров, которые характеризуются повышенной коррозионной стойкостью в минераловатном расплаве по сравнению с плавлено-литыми бадделеитокорундовыми и хромалюмоцирконовыми огнеупорами промышленных марок ER 1711, ХАЦ-30 и ХЦ-45.

Цель данной работы — получение плавлено-литых хромсодержащих огнеупоров из шихты,

состоящей из оксида хрома и измельченных кусковых отходов бадделеитокорундовых огнеупоров после службы в стекловаренных печах.

Для синтеза плавлено-литых хромсодержащих огнеупоров использовали сырьевые материалы: измельченный лом бадделеитокорундовых огнеупоров усредненного состава, %: ZrO_2 31,4, SiO_2 15,9, Al_2O_3 48,5, Na_2O 2,3, другие оксиды 1,9; оксид хрома марки ОХМ-1 (ГОСТ 2912) с содержанием 98 % Cr_2O_3 . Также для плавления использовали гранулированный материал ХМТ производства ОАО УНИХИМ, содержащий, %: Cr_2O_3 68,4, MgO 20,6, TiO_2 8,0. Составы шихт для плавления и плавленных материалов приведены в табл. 1.

Плавки шихт хромсодержащих огнеупоров, слив расплава массой 45–60 кг в графитовые формы размерами 180×180×400 мм, подготовку образцов для исследований, определение фазового состава и структуры огнеупоров проводили по методикам, приведенным в работе [2].

Наиболее технологичным из синтезированных материалов является огнеупор М11, отливка которого характеризовалась плотной текстурой по всей высоте и наличием концентрированной усадочной раковины. Остальные отливки, хотя и не имели трещин и посечек углов, характеризовались пористой текстурой, что свидетельствовало об объемном характере кристаллизации (литейные формы из-за быстрой кристаллизации расплава полностью залиты не были). Для повышения технологичности этих материалов требуются дополнительные исследования по совершенствованию режимов плавления и литья.

Фазовый состав и структуру полученных огнеупоров исследовали методами рентгенофазового и петрографического анализов [2]. Рентге-

Таблица 1. Состав шихт и плавяных огнеупоров, %

Материал	Состав шихты			Состав плавяного материала				
	бадделеитокорундовый лом	оксид хрома	оксид магния	ZrO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O
M11	80,0	20,0	—	26,4	10,4	41,1	20,8	1,2
M12	60,0	40,0	—	19,7	8,1	30,0	41,2	0,9
M13	40,0	60,0	—	13,2	4,6	19,4	62,1	0,6
M14*	—	68,4	20,6	—	—	—	70,1	—

* Материал ХМТ содержит 8 % TiO₂ и 20,6 % MgO.

нограммы образцов огнеупоров на основе шихты из дробленого бадделеитокорундового лома с добавкой оксида хрома представлены на рис. 1.

На всех рентгенограммах присутствуют характерные пики, принадлежащие моноклинной модификации диоксида циркония (*d* равно 0,370, 0,317, 0,284, 0,2209, 0,1846 нм и др.) и твердого раствора (Al,Cr)₂O₃ (*d* равно 0,3504; 0,2580; 0,2390; 0,2094; 0,1613 нм и др.). С ростом содержания оксида хрома интенсивность полос бадделеита на рентгенограммах уменьшается, а твердого раствора (Al,Cr)₂O₃ увеличивается. На рентгенограмме образца M13 (X-114) (рис. 1, б) отмечается образование двойных полос, например, *d* равно 0,2592 и 0,2575 нм; *d* равно 0,2421 и 0,2390; *d* равно 0,1630 и 0,1613 нм, что связано, по-видимому, с насыщением твердого раствора

(Al,Cr)₂O₃ оксидом хрома. По данным рентгенофазового анализа синтезированные огнеупоры по преобладающей фазе в структуре условно отнесены к хромкорундовым материалам.

На рентгенограмме огнеупора M11 (X-104) (рис. 2) все отмеченные дифракционные максимумы (*d* равно 0,4780; 0,2928; 0,2490; 0,2072; 0,1467 нм и др.) принадлежат шпинели MgCr₂O₄.

По результатам петрографического исследования структура всех образцов синтезированных огнеупоров, не содержащих оксида магния, состоит из кристаллической и стекловидной фаз (рис. 3). Основными структурными составляющими кристаллической фазы являются бадделеит и твердый раствор хромкорунда (рис. 3). В подчиненном отношении наблюдается металлический хром. Оптически прослеживается закономерность: с уменьшением содержания в огнеупоре оксидов кремния и циркония в его составе уменьшается количество стеклофазы и бадделеита. В составе всех образцов преобладает фаза твердого раствора (Al,Cr)₂O₃. Бадделеит и металлический хром, выделившиеся при охлаждении в последнюю очередь, приурочены к стеклофазе.

В образце огнеупора M11 в некоторых кристаллах твердого раствора оптически наблюда-

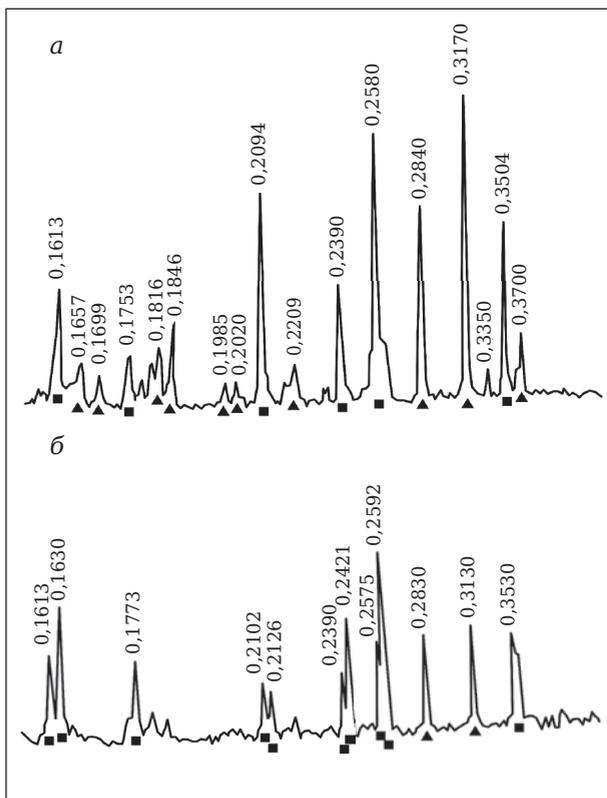


Рис. 1. Рентгенограммы образцов плавяно-литых хромсодержащих огнеупоров M11 (а) и M13 (б): ■ — твердый раствор (Al,Cr)₂O₃; ▲ — ZrO₂

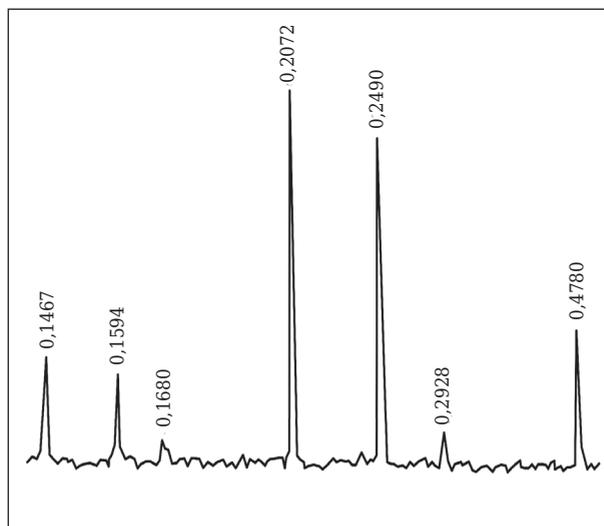


Рис. 2. Рентгенограмма образца плавяно-литого хромсодержащего огнеупора M14

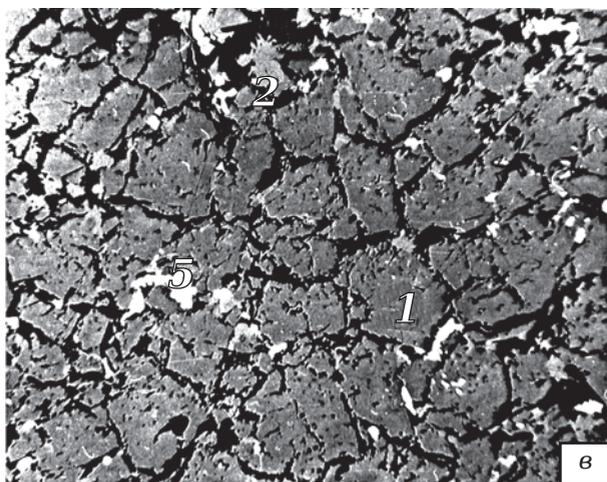
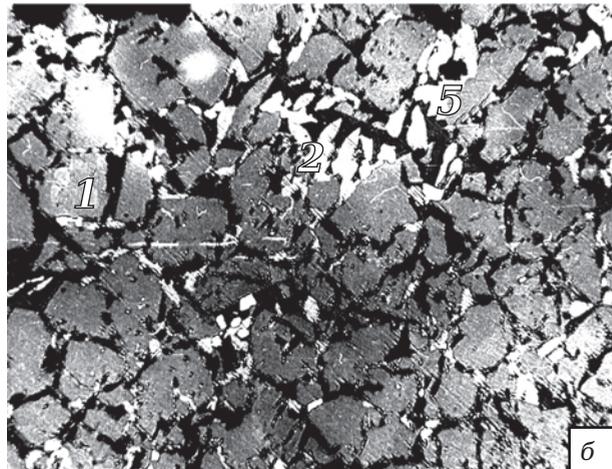


Рис. 3. Микроструктура плавлено-литых огнеупоров М11 (а), М12 (б) и М13 (в): 1 — твердый раствор $(Al,Cr)_2O_3$, 2 — бадделеит, 3 — стеклофаза, 4 — поры, 5 — металлический хром. $\times 100$. Свет отраженный

ется зональность с постепенным переходом от центральных участков с высокой отражающей способностью к периферии с более низкой. При этом в большинстве кристаллов твердых растворов зональности не обнаружено. Результаты рентгеноспектрального микрозондирования образцов свидетельствуют о непостоянстве состава минеральных фаз в различных объемах огнеупора (табл. 2). Так, в твердом растворе хромкорунда образца М11 количество оксида хрома колеблется от 19,5 до 43,2 %, алюминия — от 56,3 до 80,1 %. При этом четко наблюдается зональность отдельных кристаллов от центра к периферии по содержанию Al_2O_3 и Cr_2O_3 (см. табл. 2, точки 1–4). Бадделеитовая фаза, присутствующая в образце в значительном количестве, представлена, по-видимому, твердым раствором, содержащим также оксиды алюминия до 0,5 % и хрома до 0,9 %.

Образец М13 отличается от образца М11 значительно меньшим содержанием стеклофазы и бадделеита и большим количеством металлического хрома (см. рис. 3, в). Основной фазой огнеупора является твердый раствор $(Al,Cr)_2O_3$ без видимой зональности. Кристаллы характеризуются непостоянством состава и в отличие

от твердого раствора огнеупора М11 содержат большее количество оксида хрома. Бадделеит содержит в виде твердого раствора только оксид хрома, причем в отличие от огнеупора М11 количество его достигает 2,7 % (см. табл. 2).

Таким образом, показано, что в огнеупорах исследуемых составов с уменьшением содержания оксидов циркония, кремния и алюминия и ростом доли оксида хрома уменьшается количество стеклофазы; увеличивается количество твердого раствора $(Al,Cr)_2O_3$ и металлического хрома; в твердом растворе $(Al,Cr)_2O_3$ растет доля хрома вместо алюминия; в твердом растворе бадделеита увеличивается содержание хрома и отсутствует алюминий.

Коррозионные испытания огнеупорных образцов размерами $10 \times 10 \times 100$ (70) мм проводили в статических условиях по методике [4]. Результаты испытаний огнеупоров в минераловатном расплаве при $1450^\circ C$ продолжительностью 24 ч представлены на рис. 4.

Коррозионные свойства синтезированных хромкорундовых огнеупоров определяли по отношению к расплаву минеральной ваты (индекс 4МВ) химического состава, %: SiO_2 44,3, CaO 35,1,

Таблица 2. Химический состав минеральных фаз хромсодержащих огнеупоров по данным рентгеноспектрального микрозондирования

Компоненты	Твердый раствор (Al,Cr) ₂ O ₃									Бадделеит (твердый раствор)				
	в исследуемых точках*													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<i>Огнеупор М11</i>														
Al ₂ O ₃	56,3*	70,0	74,1	75,2	72,5	72,0	80,1	69,1	65,7	0,3	0,3	0,5	0,2	0,1
	72,5	75,9	79,7	78,7										
Cr ₂ O ₃	43,2	29,4	25,2	24,4	27,2	27,8	19,5	30,3	34,1	0,7	0,6	0,9	0,9	0,6
	27,0	23,4	20,0	21,0										
ZrO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	96,9	96,0	95,0	96,4	97,0
<i>Огнеупор М13</i>														
Al ₂ O ₃	55,3	55,8	47,0	54,9	58,5	57,2	59,4	58,4	60,1	—	—	—	—	—
Cr ₂ O ₃	44,2	43,7	52,3	44,5	41,1	42,4	40,2	41,2	39,7	2,0	2,7	1,7	2,0	2,1
ZrO ₂	0,1	—	0,4	—	0,1	0,1	0,2	0,2	—	93,9	92,6	96,0	96,0	97,0

* В точках 1–4 огнеупора М11 в числителе указано содержание компонента в центре зерна, в знаменателе — содержание компонента на периферии зерна.

Al₂O₃ 11,9, MgO 3,2, FeO 0,35, Na₂O 0,87. Для сравнения коррозионным испытаниям подвергали плавлено-литые огнеупоры: бадделеитокорундовый ER 1711 (Франция) — аналог отечественного огнеупора Бк-41, применяемого в промышленных печах при плавке минеральной ваты, а также хромалюмоцирконный огнеупор ХЦ-45 и высокохромистый ХМГ-3. Также испытывали образцы керамического хромоксидного огнеупора С 1215 (SEPR, Франция), являющегося наиболее коррозионно-устойчивым материалом к действию агрессивных минеральных расплавов при высоких температурах. Коррозионная стойкость исследованных огнеупоров приведена ниже:

Материал.....	M11	M12	M13	M14
Скорость коррозии образца в минераловатном расплаве, мм/сут.....	2,5	0,75	0,70	0,70
Материал.....	С 1215	ХМГ-3	ХЦ-45	ER 1711
Скорость коррозии образца в минераловатном расплаве, мм/сут.....	0,50	0,65	1,65	Разрушился

Проведенные исследования показали, что плавлено-литые хромкорундовые огнеупоры, полученные из шихт на основе бадделеитокорундового лома и 40–60 % оксида хрома, характеризуются повышенной коррозионной стойкостью в минераловатном расплаве по сравнению с плавлено-литыми бадделеитокорундовыми и хромалюмоцирконными огнеупорами промышленных марок ER 1711 и ХЦ-45. Уступая по коррозионной стойкости огнеупорам С 1215 (оксиду хрома) и ХМГ-3, они тем не менее могут быть альтернативой им при использовании в печах минераловатного производства.

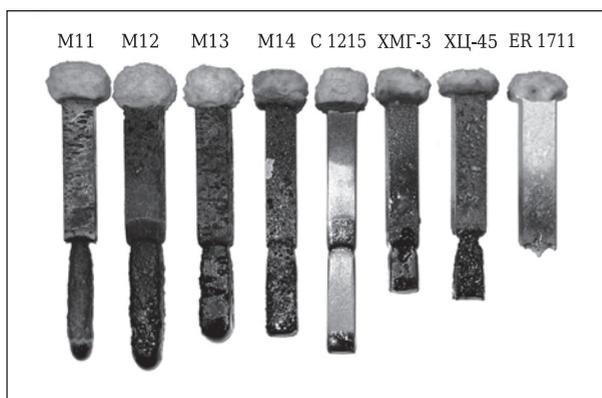


Рис. 4. Образцы огнеупоров после коррозионных испытаний при 1450 °С в течение 24 ч в минераловатном расплаве

Библиографический список

1. **Соколов, В. А.** Плавлено-литые хромсодержащие огнеупоры — наиболее перспективные материалы для варки высокоагрессивных расплавов / В. А. Соколов // Сб. науч. тр. ОАО «УкрНИИО им. А. С. Бережного». — Харьков : Каравелла, 2010. № 110. — С. 238–244.
2. **Соколов, В. А.** Получение плавлено-литых хромшпинелидных огнеупоров при использовании баковорого лома / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, С. С. Киров // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 160.
3. **Соколов, В. А.** Синтез и свойства плавленных высокоглиноземистых материалов в системе Al₂O₃ – Me_xO_y (Me = Na, Ca, Mg, В) / В. А. Соколов // Тр. Междунар. науч.-практ. конференции «Металлургия легких металлов. Проблемы и перспективы». — М. : МИСиС, 2006. — С. 462–472. ■

Получено 04.02.13
© В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян,
С. С. Киров, 2013 г.

Д. т. н. Б. Л. Красный¹, к. т. н. В. П. Тарасовский^{1, 2},
к. т. н. А. Б. Красный¹, к. т. н. А. Ю. Омаров²

¹ ЗАО «НТЦ «Бакор», Москва, г. Щербинка, Россия

² ФГБУ ВПО МГИУ, Москва, Россия

УДК 666.3-127:66.067.124

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПОРОВОЙ СТРУКТУРЫ КЕРАМИКИ С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРНОГО АНАЛИЗА РЭМ-ИЗОБРАЖЕНИЯ

В настоящее время отмечено несовпадение расчетных и экспериментальных данных о скорости пропитки пористых материалов, влиянии пористости на термостойкость и др. Это несовпадение нельзя объяснить погрешностью расчетов или экспериментальных данных. В представленной работе проведено исследование поровой структуры пористой керамики с мембранным покрытием с использованием методики количественного анализа изображения на растровом электронном микроскопе (РЭМ) с целью получения таких ее количественных показателей, как форма пор, распределение пор по форме, коэффициент извилистости пор и др. Показано, что на основании полученных численных значений параметров поровой структуры материала появилась возможность целенаправленного проектирования требуемой для каждого конкретного изделия структуры материала.

Ключевые слова: керамика, структура, поры, коэффициент удлинения частиц, извилистость, проницаемость.

Из всего многообразия характеристик структуры материала одними из наиболее важных являются количественные значения показателей, характеризующих поровую структуру материала. Для характеристики порового пространства керамики были введены и наиболее часто применяют следующие понятия: общая пористость, открытая и закрытая пористость, капиллярная и проницаемая пористость, эффективная и канальная пористость, фактор лабиринта и фактор структуры, величина пор и их распределение по размерам, средний размер пор, удельная поверхность, газопроницаемость, водопроницаемость [1]. Получение количественных оценок этих параметров обеспечивалось существующими методиками измерения [2]. Для решения задач, стоящих перед исследователями и технологами, этих параметров, как правило, было достаточно.

В то же время в литературе накопилось много данных, показывающих, что для описания влияния параметров поровой структуры на свойства пористых материалов недостаточно имеющихся параметров пористой структуры. Так, например, для описания процесса транспорта вещества (уравнение Козени – Кармана) в пористых мембранах исследователями была введена константа, которая зависит от формы пор и их извилистости [3]. При изучении влияния пористости на прочность и модуль упругости автор работы [4] при выводе уравнения, адекватно описывающего процесс, ввел эмпирический коэффициент k , зависящий от формы пор и их распределения. В работе [5] показано, что если

кристаллы заполнителя имеют одинаковый размер, но различную форму, то пористый материал имеет различную проницаемость. По аналогии с протеканием воды в трубах различного сечения (круг, эллипс с различным соотношением малой и большой полуосей) [6] нами высказано предположение о том, что различие в проницаемости связано с такими параметрами поровой структуры, которые не удается определить традиционно используемыми методами измерения.

Кроме того, необходимо отметить, что все методы определения параметров поровой структуры применимы только к однородному массиву материала. Измерить параметры поровой структуры пористой подложки с мембранным слоем отдельно для подложки и мембранного слоя с целью определения их раздельного влияния на свойства материала этими методами не удастся. В связи с этим нами были предприняты попытки поиска методов и методик измерения, которые позволяют измерить такие параметры, как форма пор, коэффициент извилистости пор и др. Это позволило бы объяснить полученные результаты проведенных ранее исследований.

Среди многочисленных методов, применяемых для изучения микроструктуры керамических материалов, наиболее информативна и наглядна растровая электронная микроскопия. Важным преимуществом РЭМ является то, что она дает возможность получать изображение исследуемой микроструктуры и выполнять различные операции по обработке этого изображения и количественной оценке ее морфометриче-

Таблица 1. Химический состав электрокорунда и технологического связующего

Материал	Содержание, мас. %								
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	B ₂ O ₃
Электрокорунд:									
F 240	99,77	0,03	—	0,015	—	—	—	0,18	—
F 1200	99,74	0,03	—	0,017	—	—	—	0,019	—
Алюмосиликатное связующее	31,67	51,58	0,45	0,86	7,52	0,57	0,42	0,47	2,41

ских и геометрических признаков. Этот метод разработан на геологическом факультете МГУ им. М. В. Ломоносова и применяется для количественного анализа грунтов [7].

В представленной работе проведено исследование поровой структуры пористой керамики с мембранным покрытием с использованием методики количественного анализа РЭМ-изображения с целью получения ее количественных показателей.

Для исследования были изготовлены образцы корундовой керамики из порошка электрокорунда марок F 240 и F 1200 производства ОАО «РУСАЛ Бокситогорск» (ТУ 3988-064-00224450-94) с использованием технологического связующего, синтезированного в ЗАО «НТЦ «Бакор». Химический состав электрокорунда и технологического алюмосиликатного связующего представлен в табл. 1. Шихта для формования образцов (подложка) состояла из 85 мас. % электрокорунда F 240 и 15 мас. % алюмосиликатного связующего. Использовали временное технологическое связующее марки KB 2097 фирмы «Zschimmer&Schwarz GmbH», Германия. Связующее вводили в количестве 10 мас. % сверх 100 мас. % по отношению к шихте.

Образцы формовали методом полусухого двухстороннего прессования на гидравлическом прессе в виде цилиндров диаметром 40 и высотой 3–5 мм под давлением 30 МПа. Затем их обжига-

ли при 1300 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 2 ч в печи с нагревателями из карбида кремния. На поверхность спеченного образца наносили мембранное покрытие в виде суспензии на водной основе из порошка электрокорунда марки F 1200 и алюмосиликатного связующего с влажностью 80 мас. %. Мембранное покрытие наносили распылением под давлением 0,12–0,14 МПа (избыточное 1,2–1,4 ат) на обожженную подложку и после высушивания образцы обжигали при 1300 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 2 ч. Характеристики гранулометрического состава используемых порошков приведены на рис. 1 и в табл. 2.

Микроструктура пористой керамики с мембранным покрытием представлена на рис. 2. Толщина мембранного слоя 250–300 мкм. Результаты компьютерного анализа образца пористой керамики с мембранным покрытием представлены на рис. 3–5 и в табл. 3, 4.

Анализ распределения пор по коэффициенту формы (см. рис. 3) позволяет сделать вывод о том, что и в подложке, и в мембранном слое присутствуют поры различной формы. В мембранном покрытии количество пор округлой формы больше, чем в подложке, что с точки зрения гидродинамики должно играть положительную роль при фильтрации суспензий. Кроме того, можно сделать вывод о том, что при создании

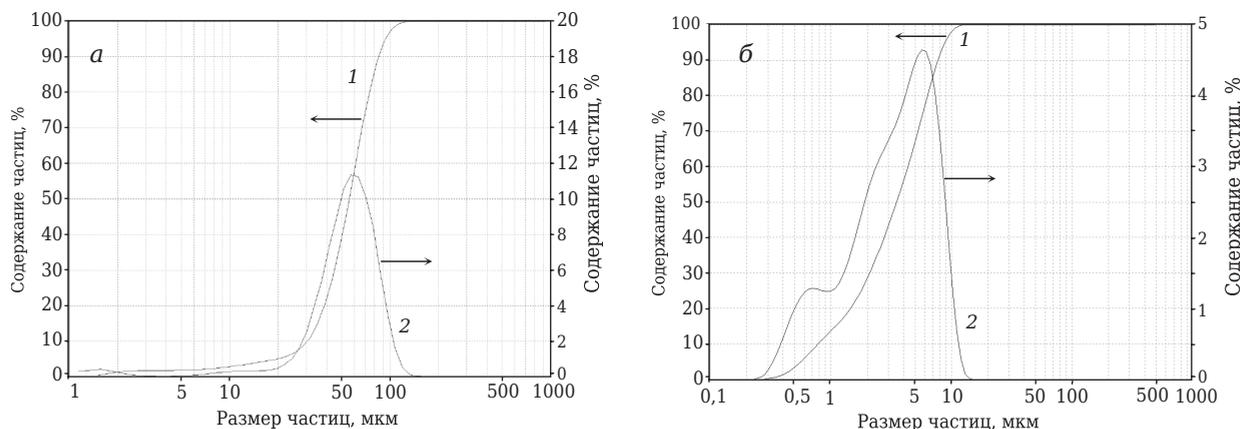


Рис. 1. Распределение частиц по размерам: а — подложка; б — мембранное покрытие; 1 — интегральная кривая распределения частиц порошка по размерам; 2 — дифференциальная



Рис. 2. Микроструктура образца пористой проницаемой керамики с мембранным покрытием. $\times 500$

фильтрующих элементов из пористой керамики для получения изделий с высокой проницаемостью необходимо, чтобы в материале было по возможности максимальное количество округлых пор.

Максимальный вклад в проницаемость (см. рис. 4) вносят поры диаметром от 22 до

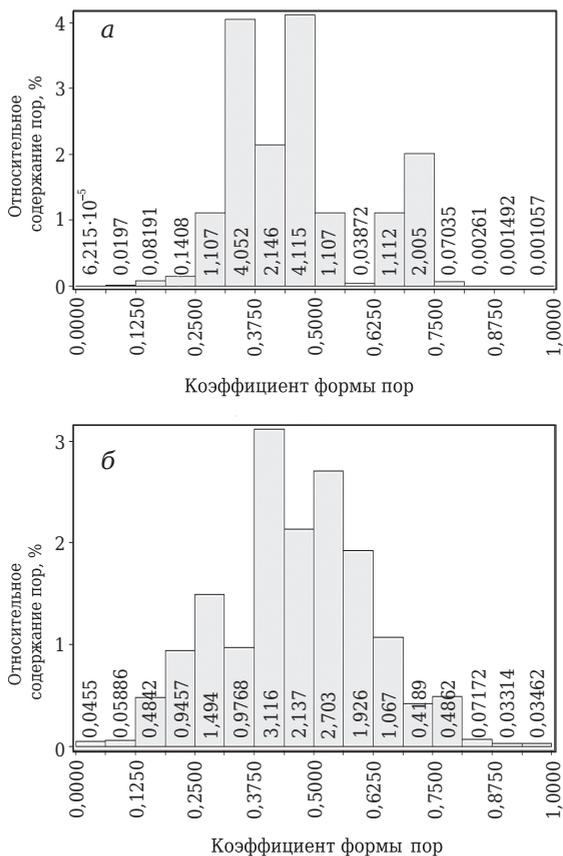


Рис. 3. Распределение пор по коэффициенту формы: а – подложка; б – мембранное покрытие; K_f – коэффициент формы 0–0,4 для щелевидных пор; 0,4–0,7 для эллипсовидных; 0,7–1,0 для округлых

Таблица 2. Характеристика порошка электрокорунда

Показатели	Порошок электрокорунда марки	
	F 240	F 1200
Эквивалентный размер частицы порошка $d [3, 4]$, мкм	56,27	3,96
Среднеарифметический размер частиц порошка, мкм	56,26	3,95
Размер частиц, мкм:		
D_{10}	30,41	0,78
D_{50}	55,42	3,51
D_{90}	84,78	7,70
Кoeffициент удлинения частиц порошка	2,00	3,51

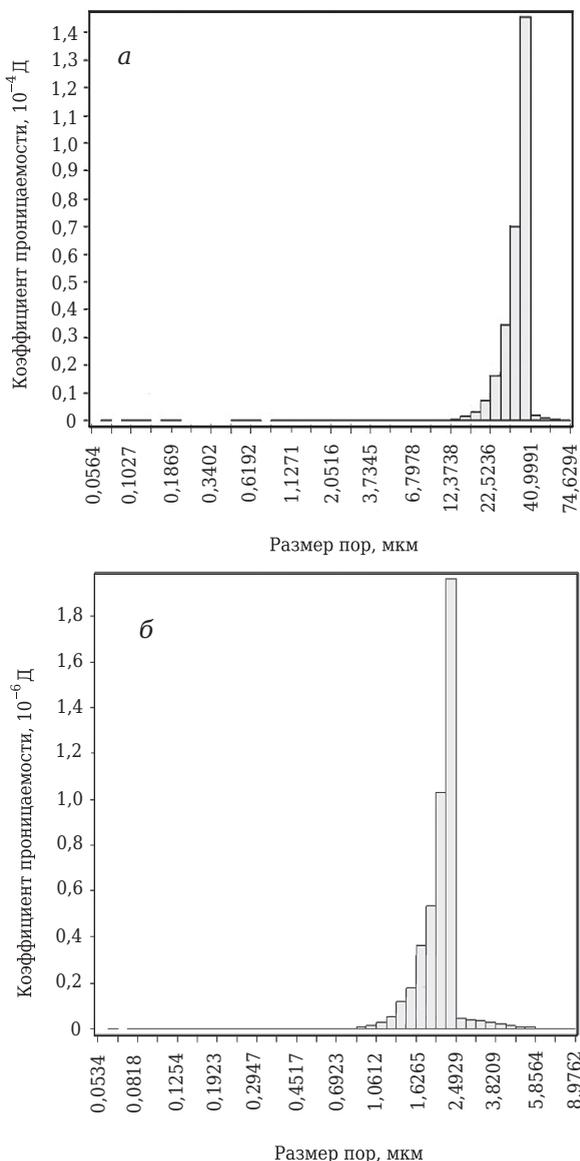


Рис. 4. Влияние пор различного размера на проницаемость материала: а – подложка; б – мембранное покрытие

Таблица 3. Результаты анализа распределения пор по размерам и коэффициенту формы пор

Показатели*	Категория пор			Общая пористость плоского сечения, %
	D_1	D_2	D_3	
Подложка:				
D , мкм	0,05–0,15	0,15–12,96	12,96–74,62	41,5
N , %	0,7	16,2	83,1	
K_f	0,31–0,50; 0,68–0,75			
Мембранное покрытие:				
D , мкм	0,05–0,15	0,15–0,71	0,71–8,97	42,4
N , %	0,4	3,2	96,4	
K_f	0,31–0,50; 0,68–0,75			

* D — диаметр пор; N — содержание пор; K_f — коэффициент формы пор (0–0,3 — щелевидные; 0,3–0,6 — эллипсовидные; 0,6–1,0 — округлые).

40 мкм для подложки и от 1,5 до 2,5 мкм для мембранного покрытия.

Подложка и мембранное покрытие изготовлены из порошков с различной формой частиц (см. табл. 1). Частицы порошка марки F 1200 характеризуются коэффициентом удлинения 3,51, порошок марки F 240 величиной 2,00, т. е. частицы порошка F 1200 имеют более удлиненную форму. Кроме того, методы формирования подложки и мембранного слоя различны. Все это нашло отражение в значении коэффициента анизотропии структуры K_a . Структура подложки ($K_a = 19,61\%$) менее ориентирована, чем структура мембранного покрытия ($K_a = 31,17\%$).

В табл. 3 приведены данные о распределении пор по размерам, на основании которых можно сделать вывод о том, что для создания перспективных фильтрующих элементов необходимо использовать порошки с более узким распределением зерен по размерам. Это позволит создавать материалы с более узким распределением пор по размерам, что очень важно для создания фильтрующих элементов, имеющих высокую селективность разделения суспензий.

Результаты определения общей пористости плоского сечения, т. е. определения именно той величины, которая входит в уравнение Козени – Кармана (а не общего объема пор), позволяют сделать вывод о том, что практически величины для подложки и мембранного покрытия соизмеримы, так как максимальное значение этого показателя не может превышать 45 % для плотнейшей шаровой упаковки.

Структура мембранного покрытия, как отмечено выше, является более анизотропной, что нашло свое отражение в таком показателе, как коэффициент извилистости пор (рис. 6 и табл. 4). Разница между коэффициентом извилистости в двух взаимно перпендикулярных направлениях

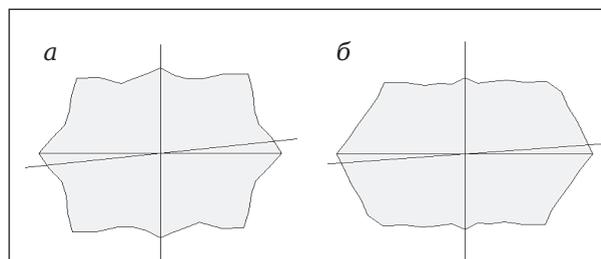


Рис. 5. Ориентация структурных элементов в пространстве: а — подложка (×125); б — мембранное покрытие (×500); а — $K_a = 19,61\%$, угол разориентации структурных элементов $\alpha = 6,73^\circ$; б — $K_a = 31,17\%$, $\alpha = 4,99^\circ$

Таблица 4. Значения коэффициентов извилистости поровых каналов и проницаемости образцов из корундовой керамики

Образец	Коэффициент извилистости в направлении		Коэффициент проницаемости
	вертикальном	горизонтальном	
Подложка	0,56	0,49	$2,83 \cdot 10^{-4}$
Мембранное покрытие	0,65	0,48	$4,47 \cdot 10^{-7}$

у мембранного покрытия значительно больше, чем у подложки.

Коэффициент проницаемости мембранного покрытия примерно в $1,5 \cdot 10^{-3}$ раза меньше, чем коэффициент проницаемости подложки. Невысокий коэффициент проницаемости мембранного покрытия является основным препятствием для увеличения проницаемости фильтрующего элемента из такого материала. Для увеличения коэффициента проницаемости фильтрующего элемента необходимо особое внимание обратить на увеличение проницаемости мембранного покрытия. Этого можно добиться двумя

способами: увеличить в материале количество округлых пор и снизить количество эллипсовидных и особенно щелевидных; уменьшить анизотропию структуры материала, т. е. снизить коэффициент извилистости пор.

В результате проведенных исследований продемонстрирована возможность применения компьютерного анализа РЭМ-изображения для получения количественных параметров поровой структуры керамики. Получены численные значения коэффициентов извилистости пор и коэффициента формы пор для образца пористой керамики с мембранным покрытием. Показано, что на основании полученных численных значений параметров поровой структуры материала появилась возможность целенаправленного проектирования требуемой для каждого конкретного изделия структуры материала.

* * *

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного контракта № 16.552.11.7082 и на оборудовании ЦКП «Наукоемкие технологии в машиностроении».

Библиографический список

1. **Стрелов, К. К.** Структура и свойства огнеупоров / К. К. Стрелов. — М. : Металлургия, 1982. — 207 с.
2. **Плаченов, Т. Г.** Порометрия / Т. Г. Плаченов, С. Д. Колосенцев. — Л. : Химия, 1988. — 176 с.
3. **Мулдер, М.** Введение в мембранную технологию : пер. с англ. / М. Мулдер. — М. : Мир, 1999. — 513 с.
4. **Hasstlman, D. P.** Effects of particle packing characteristics on solid-state sintering / D. P. Hasstlman // J. Amer. Ceram. Soc. — 1969. — Vol. 52, № 8. — P. 457.
5. **Красный, Б. Л.** Влияние размера и формы кристаллов электрокорунда на микроструктуру и про-

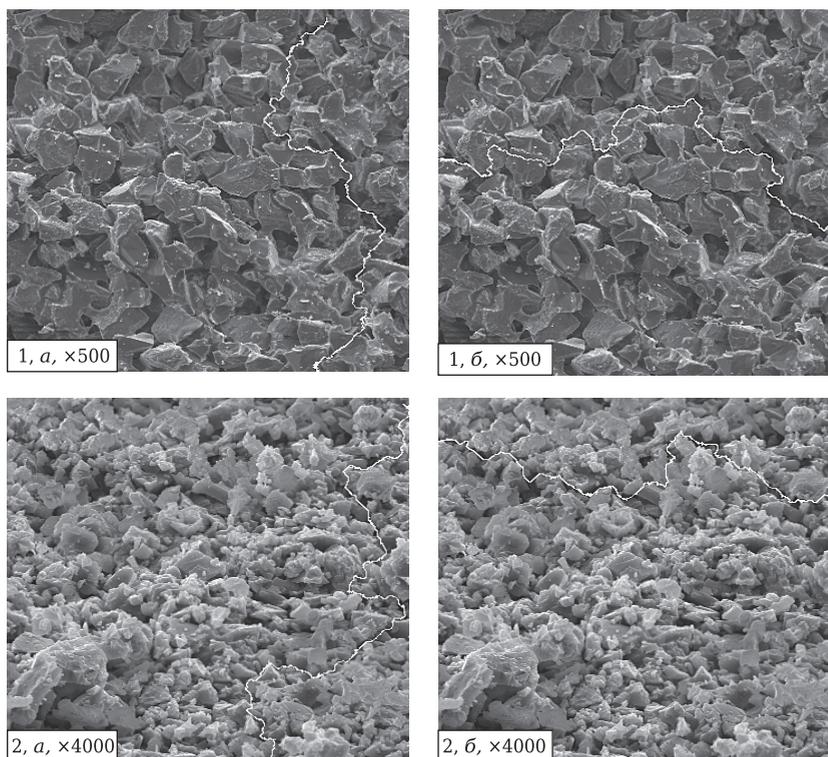


Рис. 6. Извилистость поровых каналов в вертикальном (1, а — подложка; 2, а — мембранное покрытие) и горизонтальном (1, б — подложка; 2, б — мембранное покрытие) направлениях

ницаемость пористой керамики / Б. Л. Красный, В. П. Тарасовский, А. Б. Красный [и др.] // Новые огнеупоры. — 2009. — № 12. — С. 20–24.

Krasnyi, B. L. Effect of electromelted corundum crystal size and shape on the microstructure and permeability of porous ceramic / B. L. Krasnyi, V. P. Tarasovskii, A. B. Krasnyi [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 6. — P. 451–455.

6. **Павлов, К. Ф.** Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии, изд. 8-е, пер. и доп. / К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков. — Л. : Химия, 1976. — 552 с.

7. **Соколов, В. Н.** Исследование микроструктуры грунтов с помощью компьютерного анализа РЭМ-изображения / В. Н. Соколов, Д. И. Юрковец, О. В. Разгулина // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. — 2008. — № 4. — С. 1–6. ■

Получено 05.02.13

© Б. Л. Красный, В. П. Тарасовский, А. Б. Красный, А. Ю. Омаров, 2013 г.

Ван Хан¹, Лан Хекин², Ген Кернин¹, ЛВ Шипин¹, Фан Ксу¹

¹ Государственная лаборатория передовых огнеупоров, Синостил Луоянг
Институт исследований в области огнеупоров, Луоянг, Китай

² Компания «Baoshan Iron & Steel Co.», Ltd, Шанхай, Китай

УДК 666.762.4:66.018

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПЛАВЛЕННОГО ЗЕРНИСТОГО Cr₂O₃-Al₂O₃-МАТЕРИАЛА РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА*

Исследовано шесть видов плавленного зернистого материала Cr₂O₃-Al₂O₃ (содержание Cr₂O₃ — 15, 40, 50, 60, 85 и 99 % соответственно). В качестве исходных материалов использовали хромовую руду и порошок Al₂O₃, которые после электроплавания получили обозначения CR15, CR40, CR50, CR60, CR85 и CR99 соответственно. Коррозионная стойкость шести марок плавленного зернистого Cr₂O₃-Al₂O₃-материала (4–1 мм) была изучена с помощью метода исследования коррозионной стойкости к воздействию шлака во вращающейся печи. Результаты показали, что коррозионная стойкость плавленного зерна возрастает по мере увеличения содержания Cr₂O₃ и размера зерна; зернистый материал марок CR99 и CR85 с более высоким содержанием Cr₂O₃ подвергается коррозии под воздействием слоя шлака, потому что в ней присутствуют FeO и Al₂O₃; FeO вступает в реакцию с Cr₂O₃ в заполнителе с образованием шпинели (Fe,Cr)₃O₄, которая, в свою очередь, вступает в реакцию с другими фазами с образованием композитной шпинели; после полного израсходования FeO Al₂O₃ проникает в зерна, вступает в реакцию с Cr₂O₃, образуя твердый раствор Al₂O₃-Cr₂O₃ на поверхности зерен; у CR60 коррозия наблюдается и в поверхностном слое шлака, и в слое, который подвергся проникновению; в слое, где произошло проникновение, CaO и SiO₂ вступают в реакцию с Al₂O₃ в твердом растворе Al₂O₃-Cr₂O₃ с образованием анортита, гелентита и стекловидной фазы; CR50, CR40 и CR15 обладают тем же механизмом коррозии, что и CR60 в слое, который подвергся проникновению шлака.

Ключевые слова: высокохромистые огнеупоры, плавленное зерно из оксидов хрома и алюминия, метод исследования коррозии шлаком во вращающейся печи, механизм коррозии.

Высокохромистые огнеупоры с отличной стойкостью к коррозии угольным шлаком являются наиболее подходящими футеровочными материалами для газогенератора водно-угольного шлама [1]. Исследования механизма разрушения высокохромистых огнеупоров показали, что коррозия под воздействием расплавленного шлака — одна из самых распространенных причин их разрушения [2–5]. Зарубежные исследователи изучили взаимосвязь между содержанием Cr₂O₃ и коррозией расплавленным шлаком. Они обнаружили, что чем выше содержание Cr₂O₃, тем выше показатель стойкости к коррозии шлаком (особенно расплавленным шлаком с содержанием CaO ≥ 30 %). Следовательно, коррозионную стойкость можно улучшить путем увеличения содержания Cr₂O₃ в изделиях с высоким содержанием хрома. Проведенные исследования касаются

только взаимозависимости между содержанием Cr₂O₃ и стойкостью к коррозионному воздействию расплавленного шлака. Исследованиями стойкости плавленного зерна Cr₂O₃-Al₂O₃ к коррозии под воздействием угольного шлака мало.

В настоящей работе плавленный зернистый материал из Cr₂O₃ и Al₂O₃ был приготовлен методом электроплавания. Исходными материалами служили хромовая руда и порошок Al₂O₃. Из полученного материала были изготовлены стандартные изделия. Коррозионную стойкость изделий к воздействию угольного шлака исследовали методом коррозии шлаком во вращающейся печи, был проанализирован также механизм коррозии.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исходные материалы

Материал CR99 был получен путем плавания хромовой руды в большой трехфазной дуговой печи, плавленный зернистый материал CR85, CR60, CR50, CR40 и CR15 из Cr₂O₃ и Al₂O₃, содер-

* **Han, Wang.** Corrosion resistance of fused Cr₂O₃-Al₂O₃ grains with different compositions / Wang Han, Lan Heqing, Geng Kerning, LV Shiping, Fang Xu // China's Refractories. — 2012. — Vol. 21, № 2. — С. 11–16.

жащихся в определенной пропорции, получили в дуговой печи. Содержание Cr_2O_3 и плотность плавленного зерна представлены в таблице.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Шесть стандартных изделий были изготовлены из одного и того же количества зернистого материала марок CR99, CR85, CR60, CR50, CR40 и CR15 в качестве крупнозернистого заполнителя (4–1 мм) и того же количества материала марки CR99 в качестве мелкозернистого заполнителя (≤ 1 мм). Те же порошки использовали в качестве матрицы. Смешивание происходило с одной и той же связкой. Затем проводили формование, сушку и обжиг. Коррозионную стойкость определяли по стандарту GB/T 8931–1988 в высокотемпературной вращающейся печи при $(1600 \pm 10)^\circ\text{C}$, время выдержки 72 ч. Угольный шлак был взят с завода удобрений в Китае. Химический состав шлака, мас. %: SiO_2 37,68, Al_2O_3 14,25, FeO 15,48, TiO_2 0,58, CaO 26,52, MgO 2,73, K_2O 0,64, Na_2O 2,12.

Изделия после проведения теста на коррозию были разрезаны, отшлифованы для изготовления образцов. Морфология плавленного зерна в

Содержание Cr_2O_3 и плотность плавленного зернистого материала $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$

Показатели	CR99	CR85	CR60	CR50	CR40	CR15
Содержание Cr_2O_3 , %	99,3	85,5	60,2	48,5	37,8	15,9
Плотность, г/см ³	5,02	4,77	4,38	4,16	4,00	3,63

образцах была проанализирована на сканирующем электронном микроскопе (XL30 PHILIPS, Нидерланды). Было также проведено исследование в энергодисперсионном спектрометре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Коррозия плавленного зернистого материала $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$

Зернистый материал CR15

На рис. 1 показана микроструктура образца из CR15. На рис. 1, а дана микрофотография образца, сделанная на сканирующем электронном микроскопе небольшой мощности. Темное пятно сверху — это слой шлака, а именно стекловидная фаза с основными фазами CaO , SiO_3 и Al_2O_3 . Белое пятно посередине в зоне В — это слой, образовавшийся в результате реакции с основной фазой $(\text{Mg, Fe}) (\text{Al, Cr})_2\text{O}_4$ композитной шпинели; исследование на энергодисперсионном спектрометре EDS показало, что состав содержит, мас. %: Cr_2O_3 44,82, FeO 35,45, Al_2O_3 14,95, MgO 4,77. Слой, подвергшийся проникновению шлака, расположен ниже зоны В. Темное пятно С — это зерна CR15, на которых видны явные следы коррозии. На рис. 1, б представлена сделанная на сканирующем электронном микроскопе SEM подробная микрофотография подвергнутых коррозии зерен CR15 на глубине проникновения шлака 1–2 мм. Нижняя темная часть — это исходный материал CR15 с содержанием Cr_2O_3 15,2 % и Al_2O_3 84,8 %. Верхняя часть зерна носит следы коррозии

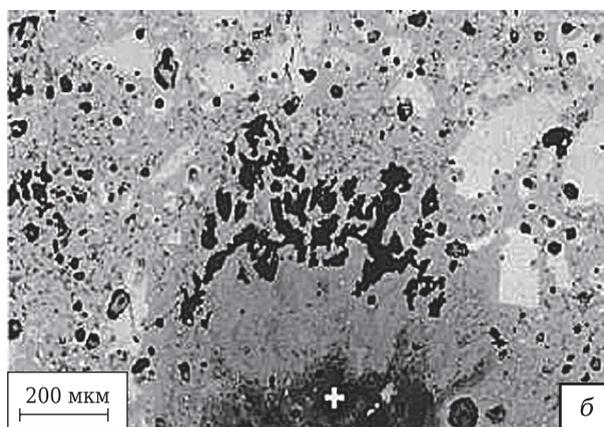
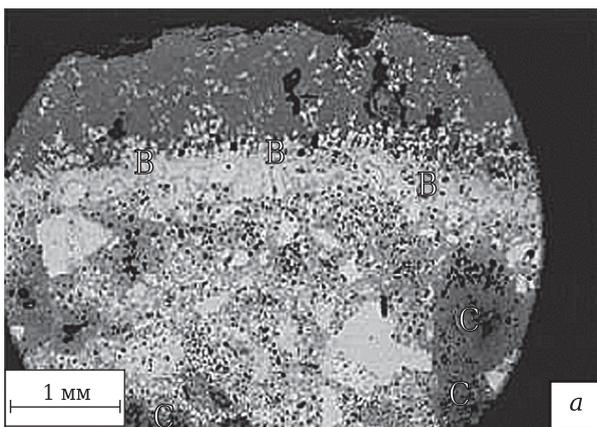


Рис. 1. Микроструктура (SEM) образца, содержащего зерно марки CR15, подвергнутого коррозии шлаком; а — фотография меньшей четкости; б — подробная фотография

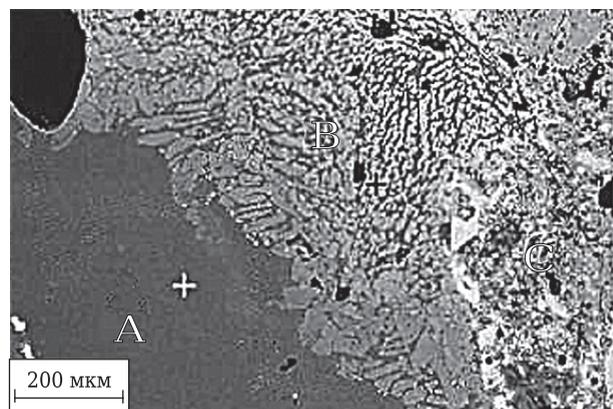


Рис. 2. Микроструктура (SEM) образца, содержащего CR40, подвергнутого коррозии шлаком

зии с образованием длинных пор. Вещества светлого цвета на «островке» рядом с порами — это твердый раствор $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$, темное вещество — стекловидная фаза. Бледный участок между исходными зернами и порами — переходный участок коррозии.

Зернистый материал CR40

Микроструктура (SEM) образца, содержащего CR40, показана на рис. 2. Это зерно находится в слое, где произошло проникновение шлака на 2–3 мм от его поверхности. Плотная темно-серая область А в левой нижней части — исходная часть зерна марки CR40 (62,2 мас. % Al_2O_3 и 37,8 мас. % Cr_2O_3). В центральной зоне В зерно подверглось коррозии расплавленным шлаком и его структура разрушена. Разбросанные пятна светлого цвета — твердый раствор $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ с 34,5 мас. % Al_2O_3 и 65,5 мас. % Cr_2O_3 . Темная часть этого раствора — стекло с основными фазами CaO , SiO_2 и Al_2O_3 . Зона С — часть матрицы.

Зернистый материал CR50

Микроструктура (SEM) образца, содержащего CR50, представлена на рис. 3. Зерна материала CR50 видны в слое, который оказался под воздействием шлака, проникшего на глубину 2–3 мм от его поверхности. Видно, что зона С — это матрица, зона А — плотные исходные зерна с 52,2 мас. % Al_2O_3 и 47,8 мас. % Cr_2O_3 . В зоне В расплавленный шлак проникает внутрь зерен по границам кристаллов, образуя длинные промежутки, которые разорваны не полностью. Из-за проникновения в изделие шлака Al_2O_3 в зерне расплавляется и выпадает твердый раствор $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ с более высоким содержанием Cr_2O_3 , чем в исходном зерне.

Зернистый материал CR60

Микроструктура (SEM) образца, содержащего CR60, показана на рис. 4. На рис. 4, а показана

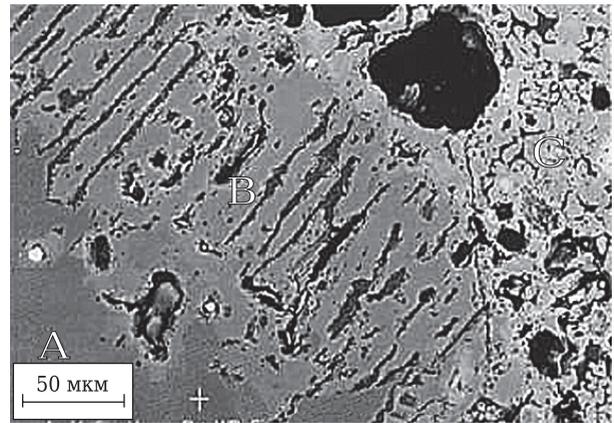


Рис. 3. Микроструктура (SEM) образца, содержащего CR50, подвергнутого коррозии шлаком

степень коррозии зерна CR60 на поверхности изделий, а на рис 4, б показана степень коррозии зерна CR60 в слое, в который проник шлак, на глубине 1 мм от поверхности шлака.

Зерно CR60 обладает различными механизмами коррозии в двух зонах. На поверхности изделия FeO , MgO и Al_2O_3 вступают в реакцию с Cr_2O_3 с образованием плотного слоя композитной шпинели (зона С на рис. 4, а). На рис. 4, а зона А — это исходные зерна с 61,5 мас. % Cr_2O_3 . Зона В — это часть, которая подверглась воздействию коррозии на глубину 200 мкм. Твердый раствор $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ в зоне В прерывистый, содержание Al_2O_3 30,4 мас. %, Cr_2O_3 69,6 мас. %. Содержание Cr_2O_3 больше, чем в исходных зернах. На рис. 4, б зона D — зерно CR60 на глубине 1 мм от поверхности изделия. Видна явная коррозия по краям (зона E), глубина коррозии примерно 60 мкм. В слое проникновения шлака он проник внутрь зерен вдоль границ кристаллов. Коррозия в основном заключается в том, что большое количество Al_2O_3 и малое Cr_2O_3 в твердом растворе расплавляется в шлаке. Содержание Al_2O_3 и Cr_2O_3 в конечном расплавленном шлаке 31,6 и 68,4 мас. % соответственно.

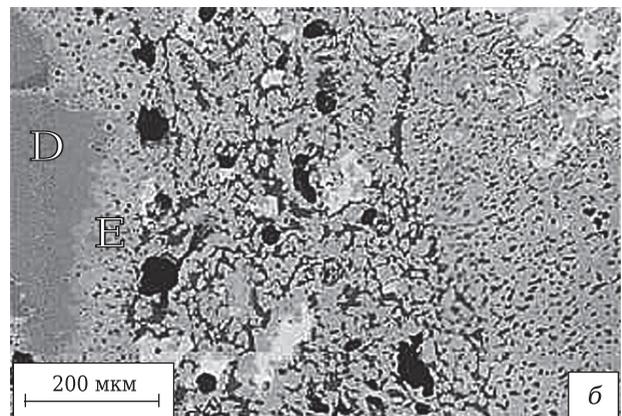
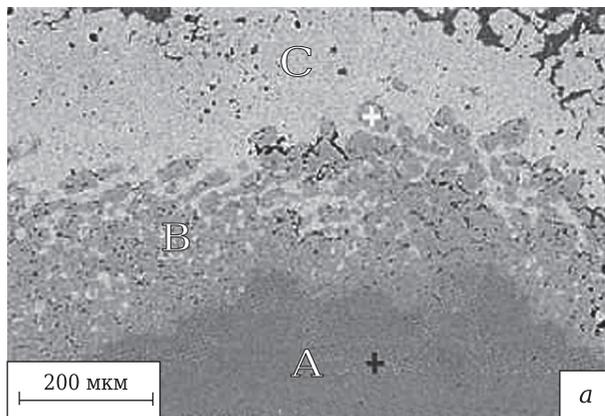


Рис. 4. Микроструктура (SEM) образца, содержащего CR60, подвергнутого коррозии шлаком: а — степень коррозии на поверхности изделия; б — в слое, куда проник шлак

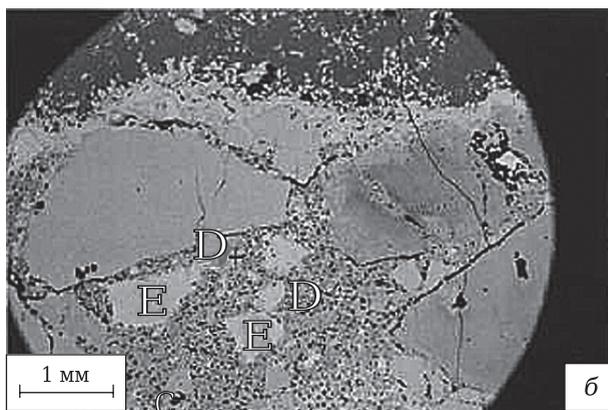
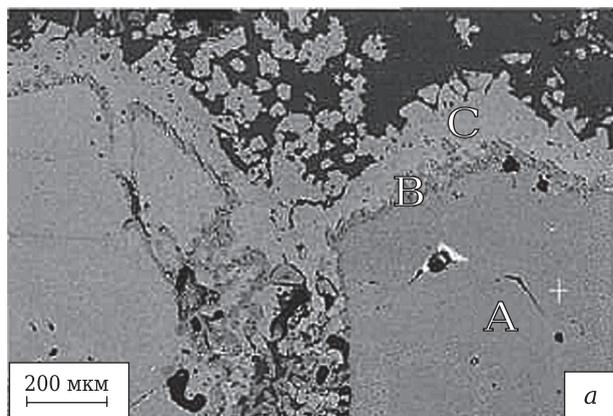


Рис. 5. Микроструктура (SEM) образца, содержащего CR85, подвергнутого коррозии шлаком: а — поверхность шлака; б — слой, в который проник шлак

Зернистый материал CR85

Микроструктура (SEM) образца, содержащего CR85, показана на рис. 5. На рис. 5, а показана морфология подвергнутого коррозии зерна CR85 на поверхности изделия. Видно, что область А состоит из зерна CR85, и что на поверхности шлака имеется слой композитной шпинели в расплавленном зерне (зона С). Слой той же толщины, что у зерна CR60. Но толщина переходного слоя (зона В) между исходным зерном CR85 и слоем композитной шпинели составляет примерно 50 мкм, т. е. этот слой тоньше, чем у зерна CR60. В переходном слое содержание Cr_2O_3 в твердом растворе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ 4 мас. %. На рис. 5, б показана степень коррозии зерна CR85 на глубине примерно 1,5–2,0 мм от поверхности шлака. Зона D — это зерно CR85 диаметром примерно 0,5 мм с содержанием 13,6 мас. % Al_2O_3 и 86,4 мас. % Cr_2O_3 .

Зернистый материал CR99

На рис. 6 представлена микроструктура образца, содержащего CR99. В точках 1–4 — зерна CR99. Зерна CR99 на слое шлака характеризуются теми же степенью коррозии и ее механизмом, что и зерна CR85, а композитный слой шпинели, образовавшийся на поверхности зерен CR99, имеет ту же толщину, что у зерна CR85. В твердом растворе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ между слоем композитной шпинели и исходным зерном CR99 содержание Cr_2O_3 составляет 71,3 мас. %, Al_2O_3 поступает из шлака. По различной степени коррозии в точках 1–4 можно заметить, что слой шпинели образуется по краям крупных зерен CR99. Слой твердого раствора $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ в переходном слое тонок. Небольшие зерна CR99 явно подверглись коррозии. Это означает, что они более легко поддаются коррозии расплавленным шлаком. Можно убедиться по рис. 5, б: зона Е — это мелкое зерно CR99 размерами 1–0,5 мм, потому что все составы высокохромистых изделий содержат небольшие зерна CR99 со 100 мас. % Cr_2O_3 , зерно в области Е

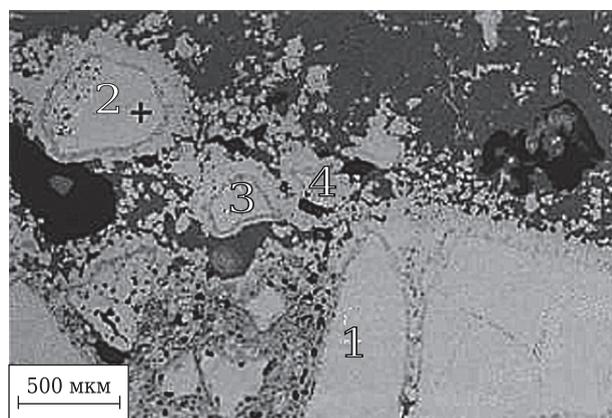


Рис. 6. Микроструктура (SEM) образца, содержащего CR99, подвергнутого коррозии шлаком

имеет хороший внешний вид без признаков коррозии.

АНАЛИЗ СТЕПЕНИ КОРРОЗИИ

Степень проникновения угольного шлака в изделия

Механизм проникновения угольного шлака в образцы всех шести видов одинаков, так как у них одинаковый состав матрицы и одинаковая структура они также подвергаются эрозии и коррозии расплавленным шлаком в печи равномерно. Например, рассмотрим образец, содержащий CR85. Химический состав этого образца был проанализирован на разной глубине от поверхности шлака с помощью энергодисперсионного спектрометра EDS, чтобы оценить глубину проникновения расплавленного шлака в высокохромитовые изделия, как показано на рис. 7. Al_2O_3 в шлаке и Al_2O_3 в изделии невозможно различить, содержание TiO_2 и R_2O слишком мало, чтобы его точно определить, поэтому на рис. 7 видна только глубина проникновения SiO_2 , CaO , MgO и FeO .

На рис. 7 видно, что SiO_2 и CaO , содержание которых в шлаке более высокое, обладают

той же тенденцией: степень их проникновения постепенно уменьшается по мере увеличения глубины проникновения и равна почти нулю на расстоянии 30 мм от поверхности шлака, поэтому можно считать, что глубина проникновения SiO_2 и CaO не превышает 30 мм; MgO и FeO обладают одинаковой тенденцией: их количества возрастают в поверхностном слое изделия, а затем резко уменьшаются, поэтому они характеризуются небольшим проникновением.

Анализ методом рентгеновской дифракции XRD

Образцы шести видов, содержащие плавленное зерно $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, были помещены в футеровку одной вращающейся печи для проведения тестов на коррозию шлаком. Образцы одновременно подвергались коррозии расплавленным шлаком. При проведении анализа методом рентгеновской дифракции (XRD) слоя шлака, прилипшего к поверхности изделий, обнаружили, что у шести видов образцов одинаковые минеральные фазы, количество которых различается незначительно. Дифрактограмма образца, содержащего зерно CR85, показана на рис. 8. Имеются четыре фазы: Cr_2O_3 , $(\text{Mg, Fe})(\text{Al, Cr})_2\text{O}_4$, CAS_2 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) и C_2AS ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$).

Анализ степени коррозии плавленного зерна $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ после воздействия расплавленного шлака

Имеются два механизма коррозии угольным шлаком по отношению к зерну, содержащему Cr_2O_3 .

По одному из них коррозия происходит на поверхности шлака, содержащего FeO . FeO вступает в реакцию с Cr_2O_3 из расплавленного заполнителя и образующей матрицу $(\text{Fe, Cr})_3\text{O}_4$ шпинели [7, 8]. Шпинель вступает в реакцию с MgO и Al_2O_3 , имеющимися в шлаке, с образова-

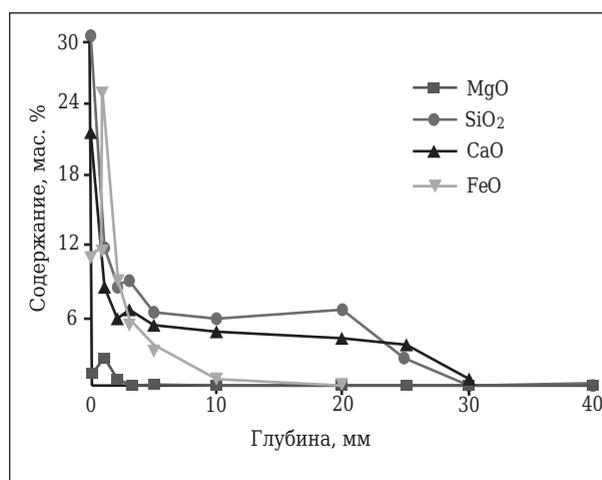


Рис. 7. Изменение состава в образцах, содержащих CR85 на разной глубине от поверхности шлака

нием плотного слоя композитной шпинели $(\text{Mg, Fe})(\text{Al, Cr})_2\text{O}_4$, которая мешает дальнейшему проникновению шлака и служит защитным слоем. Слой композитной шпинели содержит FeO и MgO , т. е. содержание FeO и MgO достигает максимальных величин, что видно по результатам анализа, проведенного на энергодисперсионном спектрометре. Слой на поверхности изделия содержат много зерен хрома CR99, CR85 и CR60 вблизи поверхности шлака. Кроме того, рядом с образовавшимся слоем композитной шпинели имеется рыхлый слой из твердого раствора $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Причина в следующем: шлак проникает в зерна, содержащие Cr_2O_3 , вдоль границ кристаллов, и FeO вступает в реакцию с частью Cr_2O_3 с образованием шпинели $(\text{Fe, Cr})_3\text{O}_4$, в результате чего структура плавленного зерна разрушается. Когда FeO полностью израсходован, Al_2O_3 вступает в реакцию с остатками Cr_2O_3 с разрушенной структурой с образованием твердого раствора $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Толщина рыхлого

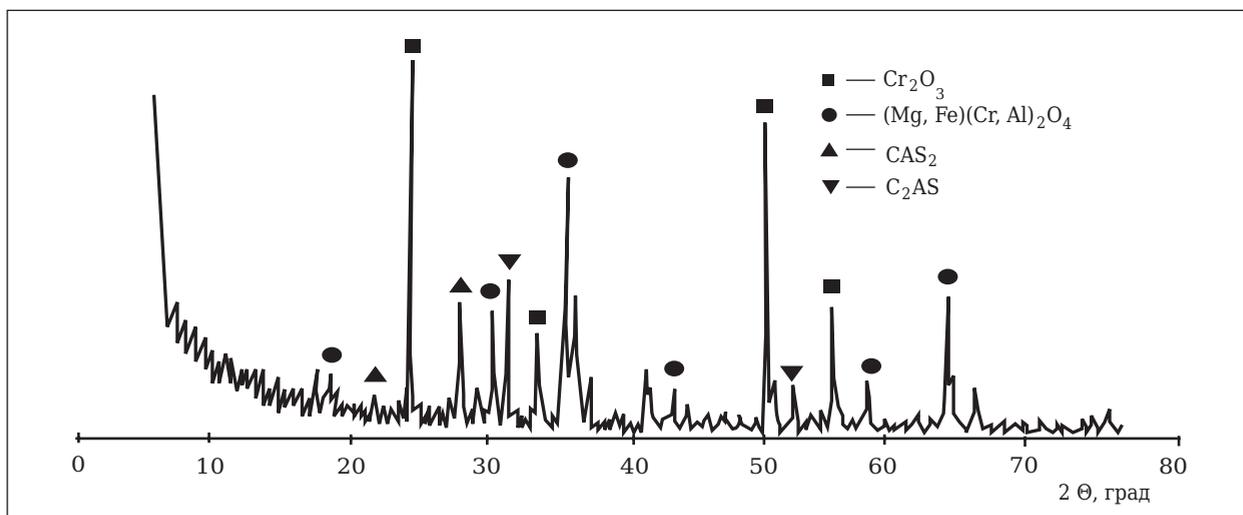


Рис. 8. Дифрактограмма образца, содержащего зерно CR85

слоя зависит от количества Cr_2O_3 в зернах: чем больше содержится Cr_2O_3 , тем тоньше рыхлый слой. Зерна материалов CR50, CR40 и CR15 не наблюдаются, поэтому можно сделать вывод, что зерна с низким содержанием Cr_2O_3 подверглись коррозии.

Коррозия по другому механизму происходит в слое, в который проникло немного FeO. Коррозия заключается главным образом в том, что CaO и SiO_2 корродируют зерно. Механизм коррозии: расплавленный шлак проникает вдоль границ кристаллов, в это время большое количество Al_2O_3 в твердом растворе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ расплавляется и превращается в шлакообразующие анортит, геленит и легкоплавкую стекловидную фазу. В слое, где наблюдается проникновение, CR99 и CR85 не подверглись воздействию коррозии, в отличие от CR60, CR50, CR40 и CR15, которые подверглись различной степени коррозии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Коррозионная стойкость плавленного зерна по отношению к угольному шлаку возрастает по мере увеличения содержания Cr_2O_3 и в зависимости от размера зерна.

Зернистые материалы CR99 и CR85 подвергаются коррозии в основном на поверхности шлака, потому что FeO и Al_2O_3 в шлаке подвергают коррозии зерно; FeO вступает в реакцию с Cr_2O_3 в заполнителе с образованием шпинели $(\text{Fe, Cr})_3\text{O}_4$. Шпинель затем вступает в реакцию с другими фазами, образуя композитную шпинель; когда FeO полностью израсходован, Al_2O_3 , который проник к зернам, вступает в реакцию с Cr_2O_3 с образованием твердого раствора $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ на поверхности зерен.

Коррозия зернистого материала CR60 происходит на поверхности шлака и в слое, куда он проник. Коррозия CR60 в поверхностном слое шлака характеризуется тем же механизмом, что и образцы CR99 и CR85. В слое, куда проник шлак, коррозия в основном заключается в том,

что CaO и SiO_2 вступает в реакцию с Al_2O_3 в твердом растворе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ с образованием анортита, геленита и стекловидной фазы.

Зернистые материалы CR50, CR40, CR15 с более низким содержанием Cr_2O_3 подвергаются полной коррозии в поверхностном слое шлака. Механизм их коррозии такой же, как у CR60 в слое, где произошло проникновение.

Библиографический список

1. **Tang, Jianping.** High chrome refractories for water coal slurry gasifiers / *Jianping Tang, Xiaoqing Qi, Yufan Wang* // *Naihuo Cailiao* (Refractories, Chinese version). — 2002. — Vol. 36, № 3. — P. 156–158.
2. **Luo, Qmghong.** Wear analysis of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ bricks for Texaco cod slurry gasifier / *Qmghong Luo* // *Naihuo Cailiao* (Refractories, Chinese version). — 2004. — Vol. 38, № 4. — P. 265–267, 270.
3. **Zhu, Dongmei.** Application of native refractory brick in pressurized Texaco coal-water slurry gasifier / *Dongmei Zhu, Chengyuan Nie* // *Large scale nitrogenous fertilizer industry*. — 2002. — Vol. 25, № 2. — P. 88–90.
4. **Wang, Jun.** Application of hot face refractory brick in water coal slurry gasifier / *Jun Wang* // *M-sized Nitrogenous Fertilizer Progress*. — 1996. — № 6. — P. 47–50.
5. **Williford, R. E.** Modelling of high chromio refractory spelling in slagging coal gasifiers / *R. E. Williford* // *International Ceramics*. — 2007. — № 11. — P. 2758–2762.
6. **Hu, Baoyu.** Practical technical manual of special refractories / *Hu Baoyu, Xu Yanqing, Zhang Hotigda*. — Beijing : Metallurgy Industry Press, 2004. — 170 p.
7. **Rawers, J.** Oxides reactions with a high-chrome sesquioxide refractory / *J. Rawers, K. Collins, M. Peck* // *Journal of Materials Science*. — 2001. — № 36. — P. 4837–4843.
8. **Rawers, J.** Characterizing coal-gasifier slag-refractory interactions / *J. Rawers, J. Kwong, L. Bennett* // *Materials at High Temperature*. — 1999. — Vol. 16, № 4. — P. 219–222. ■

Получено 27.09.12

© Пер. — С. Н. Клявлиная

(ОАО «Комбинат «Магнезит»), 2013 г.

ISIEM2013 — 2-й Международный симпозиум по неорганическим материалам




ISIEM2013
2nd International Symposium on
Inorganic and Environmental Materials
27-31 October, Rennes - FRANCE

27–31 октября 2013 г.
Университет Ренна, Франция





УДК 666.189.21+669.71]:621.43

КЕРАМИЧЕСКИЕ ДЕТАЛИ ДЛЯ ДВИГАТЕЛЯ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

Описаны циклы работ, позволивших разработать технологии изготовления ряда керамических деталей для двигателя внутреннего сгорания. Показана работоспособность части из них в условиях работы реального двигателя. Приведены результаты исследований и разработки материала, промежуточного между керамикой и металлом: композиции в системе керамическое волокно – металл. Разработан полный цикл изготовления изделий из композиции. Показано, что изделия из композиции работоспособны в условиях работы реального двигателя и выдерживают более тяжелые условия работы, чем традиционные.

Ключевые слова: керамические детали, высокомодульное волокно, композиция волокно – металл.

В 1972 г. была опубликована статья, которая начиналась словами: «Если и есть магическое слово в области турбостроения, то это слово «керамика» [1]. Далее речь шла о том, что жаропрочные сплавы, из которых изготавливают лопатки турбин, исчерпали свои возможности по температуре эксплуатации. Вместе с тем каждый градус температуры в турбине заметно повышает ее характеристики: мощность, тяговую силу, КПД, экологичность и многие другие. Вероятно, выход из создавшейся ситуации — применение изделий из тугоплавких неорганических материалов (керамических).

Конечно, применением керамических материалов для конструктивных целей занимались и до появления названной статьи, но после ее публикации количество сообщений, связанных с этой проблемой, заметно увеличилось. Так, количество рефератов в РЖ «Химия», посвященных нитриду кремния, как одному из перспективных соединений, возросло с 17 в 1970 г. до 200 в 1980 г. [2]. Появилась надежда на создание «адиабатного двигателя». После сообщения о проблеме в средствах массовой информации появилось ощущение, что задача легко решается, однако это было и остается не так. В настоящей статье изложено, что было сделано и какие результаты достигнуты в области применения керамических изделий в конструкции двигателя внутреннего сгорания (ДВС).

С самого начала было очевидно, что задача весьма непростая и сложности, которые предстоит преодолеть, имеют самый разный характер — научный, технический, организационный. Работы были ориентированы на керамические детали двигателя внутреннего сгорания. Поскольку речь шла о подвижных деталях двигателя, работающих при высоких температурах в условиях термоудара, при выборе материала изделий предпочтение было отдано бескислород-

ным соединениям, хотя с точки зрения изготовления из них деталей это далеко не идеальный выбор. Вместе с тем оксидные материалы не исключали из поля зрения.

Из множества бескислородных соединений для работы по совокупности известных и предполагаемых показателей свойств были выбраны нитрид и в ряде случаев карбид кремния. Был проведен комплекс работ, охватывающий все стадии изготовления керамических деталей: синтез соединения (синтез нитрида кремния осуществляли как в виде порошка, так и в виде керамического тела); изготовление формуемой массы; формование керамической заготовки; термообработка сформованной заготовки; механическая обработка термообработанной заготовки.

Результатом работ стало появление технологий изготовления ряда керамических деталей ДВС. Например, поршень ДВС из плотноспечен-

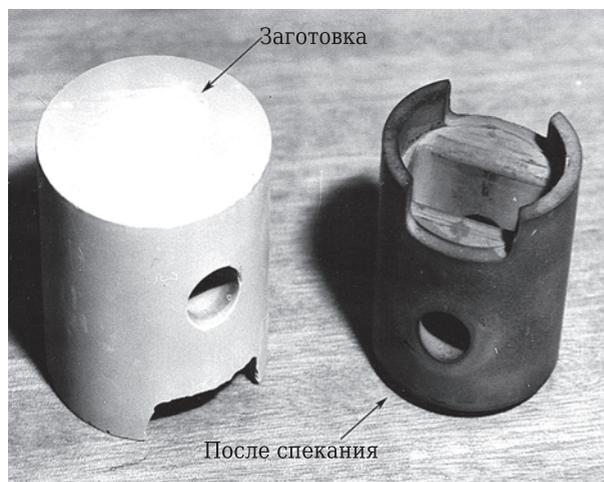


Рис. 1. Керамический поршень из плотноспеченного нитрида кремния

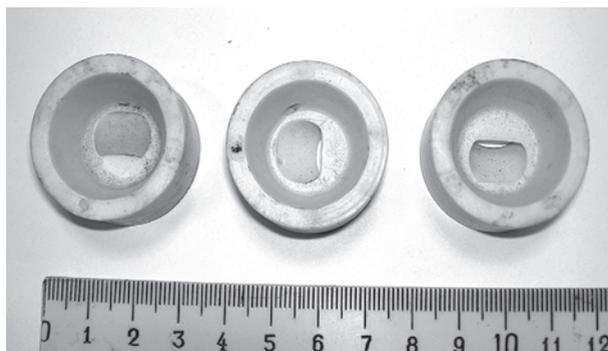


Рис. 2. Керамические форкамеры сгорания из корунда

ного нитрида кремния (рис. 1). К числу таких изделий относятся также форкамеры сгорания из корунда (рис. 2), головка цилиндра из титаната алюминия (рис. 3). Был разработан полный цикл изготовления толкателя клапана ДВС, в котором рабочим телом служит диск из керамического материала. Поскольку пара толкатель – кулачок служит при температурах, близких к температуре окружающей среды, в экспериментальных работах были использованы и оксидные (корунд, диоксид циркония), и бескислородные (нитрид и карбид кремния) соединения (рис. 4).

По совокупности свойств, технологии изготовления, результатов испытаний как наиболее подходящий был признан плотноспеченный нитрид кремния. Была осуществлена подготовка производства толкателей клапана ДВС с рабочим телом из нитрида кремния, включающая:

- изготовление дисков из нитрида кремния и их размерную механическую обработку;
- изготовление металлического корпуса детали;
- совмещение керамического диска и металлического корпуса.

Результаты испытаний толкателя с нитридкремниевым рабочим телом (рис. 5) на испытательном стенде и в реальном двигателе показали, что традиционными методами измерений износ рабочей поверхности рабочего тела зафиксировать не удается, а также что коэффициент трения пары толкатель – кулачок в 4–5 раз меньше по сравнению с этим показателем традиционной пары.

К сожалению, подготовленное производство по целому ряду причин не технического свойства запустить не удалось.

Еще один результат проведенных работ — разработка технологии изготовления рабочего колеса турбокомпрессора из плотноспеченного нитрида кремния (рис. 6). Испытания в выпускном тракте двигателя КамАЗ показали, что нитридкремниевое колесо работоспособно в условиях реального двигателя и выходит на рабочий режим вдвое быстрее по сравнению с изготовленными из традиционных материалов.



Рис. 3. Керамическая головка цилиндра из титаната алюминия

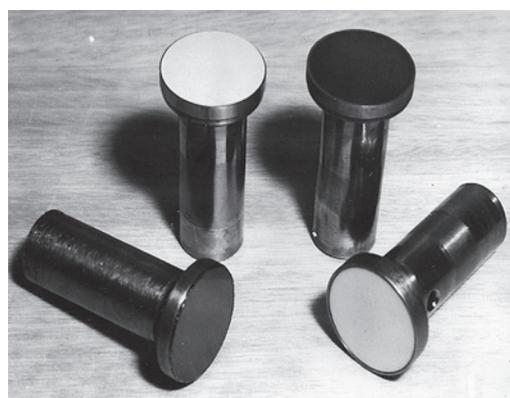


Рис. 4. Толкатели клапана с рабочими телами из корунда, диоксида циркония, нитрида кремния, карбида кремния



Рис. 5. Керамические заготовки и толкатель клапана с нитридкремниевым рабочим телом

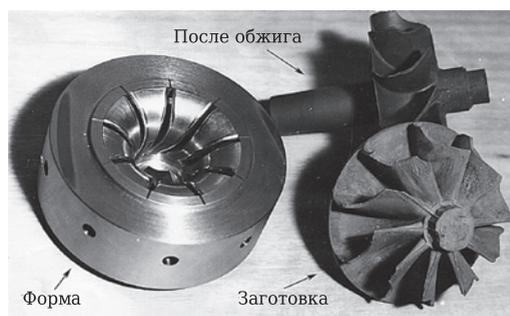


Рис. 6. Керамическое колесо турбокомпрессора из нитрида кремния

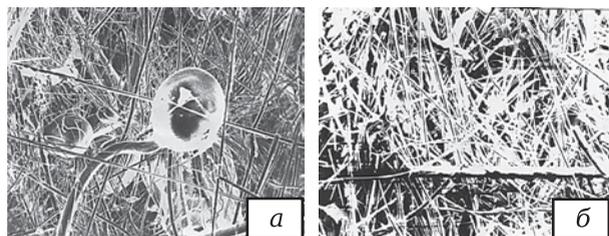


Рис. 7. Исходное (а) и обогащенное (б) стекловолочно муллитокремнеземистого состава

В ходе проведения работ были решены и другие задачи. Например, разработана технология изготовления проницаемых структур из нитрида и карбида кремния; создана технология изготовления керамических структур со сверхвысокой газо- и водонепроницаемостью; предложен простой способ изготовления формуемой массы. При его применении на 25–40 % увеличиваются механическая прочность и напряжение электрического пробоя изготавливаемых керамических изделий; уменьшается доверительный интервал показателей свойств в 2–3 раза по сравнению с традиционно получаемыми.

По мере развития работ начали появляться образцы изделий, годные для проведения испытаний, и стала все более проявляться всегда существовавшая проблема. Работающие конструкторы настроены очень скептически к применению незнакомых материалов, тем более обладающих комплексом непривычных свойств, например лучше работают на сжатие, имеют малую упругую деформацию, иногда на порядок меньшее термическое расширение и др. По этой причине помимо обычных организационных мероприятий была проведена большая работа, в результате которой студентам двигателестроительных специальностей начали читать курсы лекций, освещающих керамические материалы, с тем чтобы уже на стадии обучения расширить представление молодых специалистов о круге возможных конструкционных материалов.

Еще одним путем преодоления консерватизма уже работающих конструкторов могло быть предложение использовать более привычный им металлический материал, но с показателями свойств, существенно превосходящими традиционные. Возможным решением такой задачи было армирование привычных конструкторам сплавов высокомодульными волокнами. Такое решение представляется вполне обоснованным на пути хотя бы частичного перехода от металлических к иным деталям двигателя.

Из существующих и доступных волокнистых материалов в качестве армирующего металл волокна по трем определяющим признакам (физико-химические и механические свойства, доступность и цена) наиболее подходит стекловолочно муллитокремнеземистого состава. Однако выпускаемый материал обладает существенным недо-

статком. Технология изготовления волокна такова, что его состав представлен как волокнистыми, так и неволокнистыми ингредиентами. Допускается присутствие в материале неволокнистых частиц (глобулей) размером 0,5 мм в количестве до 3 % (ГОСТ 23619). Это не оказывает заметного влияния на теплофизические свойства материала, но для использования в композиции с металлом наличие неволокнистой составляющей недопустимо (рис. 7, а). Необходимо было разработать несложную технологию изготовления волокна, найти наиболее простые технологические приемы, определяющие доступность применяемого оборудования, а также возможность изменять в широком интервале технологические параметры без заметного влияния на качество и выход конечного продукта. Такая технология была разработана и реализована на специально созданном участке. Содержание остаточных глобулей в волокне, выпускаемом по разработанной технологии, не более 1 % при диаметре менее 10 мкм (рис. 7, б). Волокно пригодно для армирования алюминиевых, медных сплавов, сплавов на основе железа, т. е. возможно создание широкого спектра конструкционных материалов различного назначения.

Анализ существовавших на момент проведения работы обстоятельств показал, что наиболее готово к использованию композиции волокно – металл проектирование и изготовление поршней ДВС с армированным днищем. Поэтому возникла задача совмещения волокна с поршневым алюминиевым сплавом и изготовления из такой композиции поршня ДВС. В настоящее время металлические поршни изготавливают из сплава. В связи с этим был выбран жидкофазный способ изготовления композиции.

Основная проблема при совмещении волокна с расплавом заключается в том, что необходимо преодолеть плохое смачивание расплавом поверхности стекловолочно муллитокремнеземистого состава (краевой угол смачивания около 150°). Представлялось, что наиболее рациональный метод — пропитка под давлением расплавом сплава изготовленной из волокна пористой керамической детали.

Это потребовало разработки простой технологии изготовления из волокна детали, обладающей высокой пористостью и достаточной механической прочностью. При этом, чтобы объемное содержание волокна в композиции составляло 10 %, пористость керамической детали должна составлять 90 %. При такой пористости размер пор керамической детали 5–6 мкм. Для заполнения пор такого размера при угле смачивания 150° необходимо давление металла 0,3 МПа. Показатели пористости и давления металла определили требования к керамической детали.

Требования к технологии изготовления пористых керамических деталей были те же, что и к технологии обогащения волокна: максимальная простота и доступность процессов, оборудова-

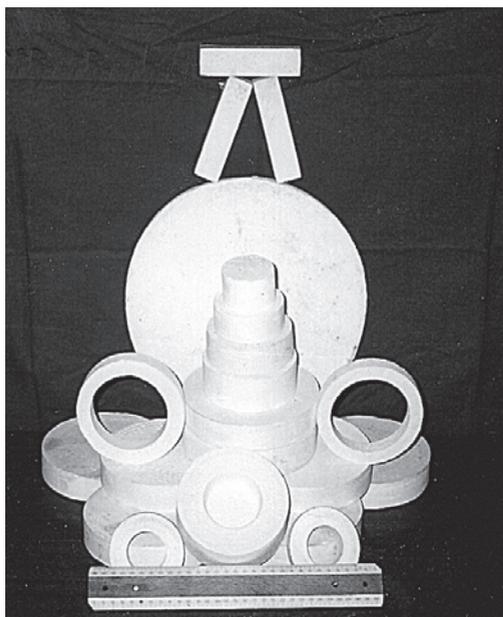


Рис. 8. Высокопористые керамические изделия из стекловолокна муллитокремнеземистого состава

ния, сырья. Такая технология была разработана и реализована на участке. Технология позволяет изготавливать керамические детали в широком интервале пористости (75–92 %) и достаточной механической прочности (предел прочности при сжатии 0,5–0,6 МПа). Изделия могут быть изготовлены в виде призм, тел вращения — колец, плоских и фигурных дисков диаметром до 300 мм (рис. 8).

Разработанную технологию легко адаптировать к существующим керамическим производствам. Процесс получения композиции в системе волокно – металл состоит в заполнении порового пространства керамической детали волокнистым строением расплавом сплава с последующим охлаждением. Наиболее перспективный прием для реализации этого процесса — литье расплава с кристаллизацией под давлением. С использованием этого приема разработана технология, позволяющая за один процесс изготавливать композицию в системе волокно – металл и изделие из нее. Таким способом изготовлены заготовки поршней с днищем, армированным волокном (рис. 9).

Механическая обработка композиции лезвийным инструментом мало отличается от обработки сплава. Истинная плотность композиции практически равна истинной плотности сплава и составляет 2,73 г/см³. Тепловое расширение композиции на 10 % меньше, чем у сплава. Без принятия специальных мер пределы прочности композиции и сплава при 20 °С одинаковы, но по мере увеличения температуры предел прочности при растяжении композиции все заметнее превосходит этот показатель сплава, и при 350 °С он составляет 120 и 80 МПа соответственно. Время разрушения образца под нагрузкой при 350 °С для сплава составляет 5–7 ч, для

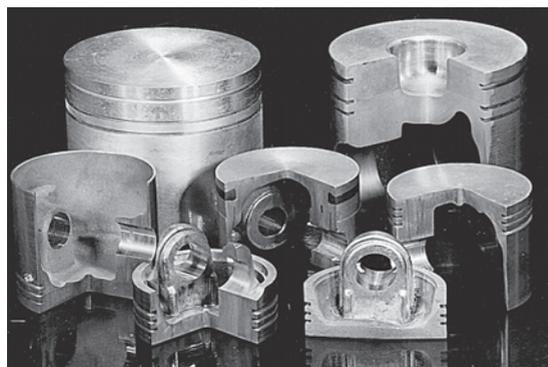


Рис. 9. Поршни ДВС с днищем, армированным стекловолокном

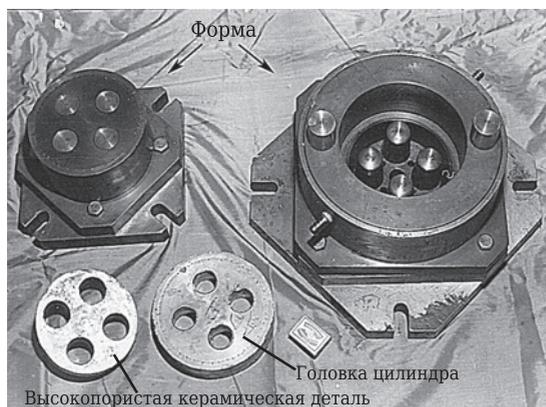


Рис. 10. Головка цилиндра, армированная стекловолокном

композиции — на порядок больше. Кроме того, ряд композиционных образцов показали время разрушения свыше 150 ч. Твердость композиции и сплава при 20 °С 130 и 100 единиц *НВ* соответственно. При определении термостойкости первые трещины на серийном поршне появляются после 2000 теплосмен (термоциклирование в интервале 350–250 °С), на поршне из композиционного материала трещин не обнаружено после 12000 теплосмен.

Поршнями с днищем, армированным волокнами, был укомплектован автомобиль ВАЗ 2108, и получена степень сжатия 13,5. Автомобиль принял участие в чемпионате России по автокроссу, где выиграл все свои заезды.

Были начаты работы по головке цилиндра (рис. 10), гильзе цилиндра. К сожалению, они не получили развития из-за обстоятельств, не относящихся к технике.

Библиографический список

1. *Farmer, R. C.* Where are the ceramic turbines? / *R. C. Farmer* // *Gas Turbine International*. — 1972. — № 7. — С. 22–27.
2. *Андреевский, Р. А.* Нитрид кремния и материалы на его основе / *Р. А. Андреевский, И. И. Спивак*. — М.: Металлургия, 1984. — 136 с. ■

Получено 10.12.12
© Е. Б. Бендовский, 2013 г.

Статистика
**ПРОИЗВОДСТВО ОТДЕЛЬНЫХ ВИДОВ ПРОДУКЦИИ
ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ В РОССИИ В ЯНВАРЕ 2013 г.**

Продукция	Январь 2013 г.	В % к	
		январю 2012 г.	декабрю 2012 г.
Чугун, млн т	4,3	100,1	104,6
Ферросилиций, тыс. т	90,9	95,3	101,4
Феррохром низкоуглеродистый, тыс. т	18,2	106,3	93,0
Сталь, млн т	5,7	94,2	101,4
Трубы стальные, тыс. т	744	103,2	86,4
Из общего количества стальных труб:			
бурильные для бурения нефтяных или газовых скважин из черных металлов (кроме литейного чугуна)	2,9	124,2	117,0
обсадные	73,6	98,8	107,6
насосно-компрессорные	36,8	107,0	92,1
Проволока из железа или нелегированной стали, тыс. т	106	104,5	109,5
Проволока из нержавеющей стали и прочих легированных сталей, тыс. т	21,2	94,2	90,9
Алюминий первичный, тыс. т		94,7	99,2
Оксид алюминия (глинозем), кроме искусственного корунда, тыс. т		96,8	105,3

По данным Федеральной службы государственной статистики РФ

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

Продукция	Январь 2013 г.	В % к	
		январю 2012 г.	декабрю 2012 г.
Кирпичи, блоки, плитки и прочие огнеупорные изделия, из кремнеземистой каменной муки или диатомитовых земель, тыс. т	3,5	72,9	71,4
Кирпичи, блоки, плитки и прочие огнеупорные изделия, кроме изделий из кремнеземистой каменной муки или диатомитовых земель, тыс. т	90,0	94,0	95,4
Неформованные огнеупоры, в том числе цементы, строи- тельные растворы, огнеупорные бетоны и аналогичные составы, не включенные в другие группировки, тыс. т	83,7	85,8	87,6
Огнеупорные изделия безобжиговые и прочие, не включен- ные в другие группировки, тыс. т	22,5	109,8	112,5
Расслоенный вермикулит, вспученные глины, вспенен- ный шлак (шлаковая пемза) и аналогичные минеральные вспученные материалы, тыс. м ³	198	114,5	73,7

По данным Федеральной службы государственной статистики РФ

МИРОВОЕ ПРОИЗВОДСТВО ЧУГУНА В ЯНВАРЕ 2013 г.

Страна, регион	Январь 2013 г., тыс. т	Январь 2012 г., тыс. т	Январь 2011 г., тыс. т	Изменение январь 2013 г. / январь 2012 г., %	1 мес 2013 г., тыс. т	1 мес 2012 г., тыс. т	Изменение 1 мес 2013 г. / 1 мес 2012 г., %
Австрия	527	484	492	8,9	527	484	8,9
Бельгия	380	343	475	10,8	380	343	10,8
Чехия	341	344	368	-0,9	341	344	-0,9
Франция	830	826	764	0,5	830	826	0,5
Германия	2250	2228	2487	1,0	2250	2228	1,0
Венгрия	68	116	115	-41,4	68	116	-41,4
Италия	512	846	759	-39,5	512	846	-39,5
Нидерланды	510	535	526	-4,7	510	535	-4,7
Польша	285	391	316	-27,1	285	391	-27,1
Румыния	308	259	130	18,9	308	259	18,9
Словакия	234	303	326	-22,8	234	303	-22,8
Испания	692	453	353	52,8	692	453	52,8
Великобритания	556	610	623	-8,9	556	610	-8,9
ЕС (27 стран), всего	7494	7738	8274	-3,2	7494	7738	-3,2
Босния и Герцеговина	65	47	61	38,3	65	47	38,3
Сербия	0	72	133	-100,0	0	72	-100,0
Турция	820	735	631	11,6	820	735	11,6
Прочие страны Европы, всего	885	853	826	3,8	885	853	3,8
Казахстан	225	244	279	-7,8	225	244	-7,8
Россия	4341	4331	4110	0,2	4341	4331	0,2
Украина	2345	2473	2412	-5,2	2345	2473	-5,2
СНГ, всего	6911	7048	6802	-1,9	6911	7048	-1,9
Канада	670	677	580	-1,0	670	677	-1,0
Мексика	425	376	382	13,0	425	376	13,0
США	2530	2775	2404	-8,8	2530	2775	-8,8
Северная Америка, всего	3625	3828	3366	-5,3	3625	3828	-5,3
Аргентина	112	239	240	-53,1	112	239	-53,1
Бразилия	2320	2186	2642	6,1	2320	2186	6,1
Чили	135	84	97	60,7	135	84	60,7
Колумбия	35	30	31	16,7	35	30	16,7
Парагвай	10	1	2	900,0	10	1	900,0
Страны Южной Америки, всего	2612	2540	3012	2,8	2612	2540	2,8
ЮАР	440	389	350	13,1	440	389	13,1
Иран	145	216	233	-32,9	145	216	-32,9
Китай	52286	54265	52163	-3,6	52286	54265	-3,6
Индия	3530	3280	3050	7,6	3530	3280	7,6
Япония	7023	6574	7352	6,8	7023	6574	6,8
Южная Корея	3510	3508	3441	0,1	3510	3508	0,1
Тайвань	1020	917	1126	11,2	1020	917	11,2
Страны Азии, всего	67369	68544	67132	-1,7	67369	68544	-1,7
Австралия	322	325	543	-0,9	322	325	-0,9
Новая Зеландия	63	61	60	3,3	63	61	3,3
Австралия и Океания, всего	385	386	604	-0,3	385	386	-0,3
МИР, всего*	89866	91541	90645	-1,8	89866	91541	-1,8

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

По материалам WSA

МИРОВАЯ ВЫПЛАВКА СТАЛИ В ЯНВАРЕ 2013 г.

Страна, регион	Январь 2013 г., тыс. т	Январь 2012 г., тыс. т	Январь 2011 г., тыс. т	Изменение январь 2013 г. / январь 2012 г., %	1 мес 2013 г., тыс. т	1 мес 2012 г., тыс. т	Изменение 1 мес 2013 г. / 1 мес 2012 г., %
Австрия	672	625	630	7,4	672	625	7,4
Бельгия	550	619	751	-11,1	550	619	-11,1
Болгария	40	60	67	-33,1	40	60	-33,1
Чехия	440	457	496	-3,8	440	457	-3,8
Финляндия	300	341	369	-11,8	300	341	-11,8
Франция	1351	1368	1222	-1,3	1351	1368	-1,3
Германия	3550	3367	3665	5,4	3550	3367	5,4
Греция	110	147	167	-25,2	110	147	-25,2
Венгрия	78	146	141	-46,5	78	146	-46,5
Италия	1801	2243	2099	-19,7	1801	2243	-19,7
Люксембург	150	180	249	-16,8	150	160	-16,8
Нидерланды	595	621	618	-4,1	595	621	-4,1
Польша	550	790	658	-30,4	550	790	-30,4
Словакия	388	329	425	17,8	388	329	17,8
Словения	42	56	57	-25,5	42	56	-25,5
Испания	1136	1156	1356	-2,5	1136	1165	-2,5
Швеция	371	414	436	-10,6	371	414	-10,6
Великобритания	828	671	889	23,5	828	671	23,5
Прочие страны ЕС (27 стран)	500	558	502	-10,4	500	558	-10,4
ЕС (27 стран), всего	13452	14157	14795	-5,0	13452	14157	-5,0
Босния и Герцеговина	61	46	59	33,9	61	46	33,9
Хорватия	5	0	8	...	5	0	...
Македония	30	11	35	163,1	30	11	163,1
Норвегия	60	63	47	-4,0	60	63	-4,0
Сербия	0	79	150	-100,0	0	79	-100,0
Турция	2859	3135	2741	-8,8	2859	3135	-8,8
Прочие страны Европы, всего	3015	3334	3040	-9,6	3015	3334	-9,6
Белоруссия	200	215	223	-7,0	200	215	-7,0
Казахстан	170	319	414	-46,7	170	319	-46,7
Молдова	35	0	0	...	35	0	...
Россия	5705	6049	5927	-5,7	5705	6049	-5,7
Украина	2748	2873	2918	-4,4	2748	2873	-4,4
Узбекистан	55	47	58	17,7	55	47	17,7
СНГ, всего	8913	9503	9541	-6,2	8913	9503	-6,2
Канада	1200	1188	1051	1,0	1200	1188	1,0
Куба	30	20	21	50,0	30	20	50,0
Сальвадор	10	8	6	25,0	10	8	25,0
Гватемала	30	26	28	15,4	30	26	15,4
Мексика	1550	1467	1519	5,6	1550	1467	5,6
Тринидад и Тобаго	59	35	58	67,8	59	35	67,8
США	7260	7707	7191	-5,8	7260	7707	-5,8
Северная Америка, всего	10139	10451	9875	-3,0	10139	10451	-3,0
Аргентина	321	396	362	-19,0	321	396	-19,0
Бразилия	2620	2791	2764	-6,1	2620	2791	-6,1
Чили	135	140	151	-3,6	135	140	-3,6
Колумбия	115	102	100	12,7	115	102	12,7

Окончание таблицы

Страна, регион	Январь 2013 г., тыс. т	Январь 2012 г., тыс. т	Январь 2011 г., тыс. т	Изменение январь 2013 г. / январь 2012 г., %	1 мес 2013 г., тыс. т	1 мес 2012 г., тыс. т	Изменение 1 мес 2013 г. / 1 мес 2012 г., %
Эквадор	60	38	32	57,9	60	38	57,9
Парагвай	5	1	1	400,0	5	1	400,0
Перу	90	84	72	7,1	90	84	7,1
Уругвай	15	9	0	66,7	15	9	66,7
Венесуэла	250	170	264	47,1	250	170	47,1
Южная Америка, всего	3611	3731	3746	-3,2	3611	3731	-3,2
Алжир	65	65	34	0,5	65	65	0,5
Египет	590	513	564	15,1	590	513	15,1
Иран	1111	1234	1160	-10,0	1111	1234	-10,0
Марокко	55	56	52	-2,3	55	56	-2,3
Саудовская Аравия	463	464	467	-0,3	463	464	-0,3
ЮАР	570	597	604	-4,5	570	597	-4,5
Африка/страны Среднего Востока, всего	2854	2929	2881	-2,6	2854	2929	-2,6
Китай	59339	56733	56050	4,6	59339	56733	4,6
Индия	6600	6357	6313	3,8	6600	6357	3,8
Япония	8865	8630	9655	2,7	8865	8630	2,7
Южная Корея	5751	5775	5664	-0,4	5751	5775	-0,4
Тайвань	1770	1679	2053	5,4	1770	1679	5,4
Страны Азии, всего	82325	79174	79736	4,0	82325	79174	4,0
Австралия	408	412	657	-0,8	408	412	-0,8
Новая Зеландия	83	78	76	5,8	83	78	5,8
Океания, всего	491	490	733	0,3	491	490	0,3
МИР, всего*	124799	123768	124345	0,8	124799	123768	0,8

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

По материалам WSA

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^asspbntc@nm.ru, refinfo@mail.ru, www.ogneupor-spb.ru

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

Вид огнеупорного сырья	Октябрь 2012 г.	Ноябрь 2012 г.	Декабрь 2012 г.	Январь 2013 г.
<i>Глинозем и боксит</i>				
Глинозем спеченный, 98,5–99,5 % Al ₂ O ₃ , насыпью, fob США	675–725	675–725	675–725	675–725
Глинозем спеченный со средним содержанием щелочей, насыпью, fob	800–850	750–850	750–850	750–850
Глинозем плавленный, 95 % Al ₂ O ₃ :				
коричневый, 8–220 меш, китайского производства, fob Китай	800–840	800–840	800–840	800–840
белый, мешками по 25 кг, европейского производства, cif Европа, евро/т	850–890	850–890	850–890	850–890
Боксит китайский огнеупорный, кусковой 0–25 мм, Al ₂ O ₃ , % / Fe ₂ O ₃ , % / кажущаяся плотность, г/см ³ , fob Xingang:				
Шаньси (Shanxi), кольцевые печи, 87 / 2,0 / 3,2	395–430	395–430	405–440	405–440
Гуйчжоу (Guizhou), fob Zhanjiang / Fangchend: кольцевые печи, 87 / 2,0 / 3,2	470–525	470–525	470–525	470–525
Боксит из Гайаны, огнеупорная марка, fob, Линден	460–510	460–510	460–510	460–510
<i>Хромовая руда</i>				
Трансваальская (ЮАР), огнеупорная марка, 46 % Cr ₂ O ₃ , насыпью, fob	425–500	425–500	425–500	425–500
<i>Графит кристаллический</i>				
Cif европейские порты:				
крупночешуйчатый:				
94–97 % C, +80 меш	1300–1800	1300–1800	1300–1800	1300–1800
90 % C, +80 меш	1400–2000	1200–1600	1200–1600	1200–1600
среднечешуйчатый:				
90 % C, +100–80 меш	1150–1450	950–1200	950–1200	950–1200
94–97 % C, +100–80 меш	1100–1700	1050–1400	1050–1400	1050–1400
85–87 % C, +100–80 меш	1000–1300	900–1150	900–1150	900–1150
мелкочешуйчатый:				
90 % C, –100 меш	900–1100	850–1050	850–1050	850–1050
94–97 % C, –100 меш	1150–1450	900–1200	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	65–75	65–75
Намертво обожженный периклаз китайского производства, кусковой, 90 % MgO	350–400	350–400	350–400	350–400
То же, 92 % MgO	430–470	430–470	430–470	430–470
То же, 94–95 % MgO	410–480	410–480	410–480	410–480
То же, 97,5 % MgO	560–600	560–600	560–600	560–600
Кальцинированный магнезит кусковой, 90–92 % MgO, fob Китай	320–360	320–360	320–360	320–360
<i>Карбид кремния</i>				
8–220 меш, cif Великобритания:				
черный, около 99 % SiC, сорт I, евро/т	1900–2100	1900–2100	1900–2100	1900–2100
то же, сорт II, евро/т	1500–1650	1500–1650	1500–1650	1500–1650
огнеупорного сорта, min 98 % SiC, евро/т	1500–1800	1500–1800	1500–1800	1500–1800
то же, min 95 % SiC, евро/т	1350–1450	1350–1450	1350–1450	1350–1450
<i>Минералы силлиманитовой группы</i>				
Андалузит, fob Трансвааль, 57–58 % Al ₂ O ₃ , насыпью, партиями по 2000 т, евро/т	235–280	235–280	235–280	235–280
Кианит обожженный, ex-works с предприятий США, 54–60 % Al ₂ O ₃ , партиями по 22 т	373–439	373–439	373–439	373–439
<i>Циркон</i>				
Насыпью, fob:				
Австралия (стандарт)	2400–2600	2000–2150	2000–2150	1800–2000
США (стандарт)	2550–2750	2550–2750	2550–2750	2550–2750
ЮАР (керамический сорт)	2300–2650	2300–2650	2300–2650	2300–2650

По данным «Industrial Minerals»

ОБЗОР ПАТЕНТОВ РФ НА ИЗОБРЕТЕНИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ



ЛЕГИРОВАННОЕ СПЕЧЕННОЕ ИЗДЕЛИЕ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНА И ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Ситти О., Фуркад Ж., Гобиль М., Мак Гарри Ч. Н., Сиборн М. Дж.

Патент RU 2456254

МПК C04B35/482, C25C3/08

Предлагаемые спеченные изделия из циркона и диоксида циркония предназначены для использования в стекловаренной печи, в частности в качестве опорных блоков для электродов, или в электролизере в контакте с расплавом криолита. Исходная загрузка для производства изделий содержит от 5 до 50 % циркона и имеет следующий средний химический состав, мас. %, на основе оксидов при общей сумме 100 %: диоксид кремния SiO_2 и диоксид циркония, в котором содержание диоксида циркония ZrO_2 составляет по меньшей мере 75 %, 0,2–6,0 % легирующей добавки, выбранной из Nb_2O_5 , Ta_2O_5 и их смесей, возможно, стабилизатор, выбранный из Y_2O_3 , MgO , CaO , CeO_2 и их смесей в количестве 6 % или менее, другие оксиды в количестве 6,7 % или менее. Из исходной загрузки формируют детали и спекают их для получения изделий. Технический результат изобретения — получение изделий, обладающих высоким электрическим сопротивлением при температурах до 1500 °С и хорошей устойчивостью к коррозии, вызываемой расплавленным стеклом.

Бюллетень «Изобретения. Полезные модели».
— 2012. — №. 20. — С. 208, 209.*

НАНОМОДИФИЦИРОВАННАЯ КВАРЦЕВАЯ КЕРАМИКА С ПОВЫШЕННОЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПРОЧНОСТЬЮ

Бородай Ф. Я., Викулин В. В., Иткин С. М., Ляшенко Л. П., Шкарупа И. Л., Самсонов В. И.

Патент RU 2458022

МПК C04B35/14, B82B3/00

Разработанная технология получения модифицированных керамических материалов с повышенной высокотемпературной прочностью на основе кварцевого стекла может быть использована для создания изделий различного назна-

чения. Наномодифицированная кварцевая керамика, включающая пористую керамическую основу из зерен кварцевого стекла и модифицирующую добавку из оксида алюминия, в качестве основы содержит обожженную кварцевую керамику или изделия из нее с открытой пористостью 7–14 %, полученные методом водного шликерного литья из полидисперсной суспензии. Размер зерен в суспензии от 0,1 до 500 мкм при содержании частиц 0,1–5,0 мкм 20–30 %, 60–500 мкм 2–10 %. В качестве модифицирующей добавки материал содержит наночастицы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в количестве 1,0–2,5 мас. %, внедренные в зоны стыка зерен кварцевого стекла за счет массопереноса. Наночастицы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ получают путем пропитки керамической основы водным раствором соли алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, сушки и пиролиза при 400–600 °С. Технический результат изобретения — повышение высокотемпературной прочности кварцевой керамики при сохранении диэлектрических и теплофизических свойств.

«Бюллетень». — 2012. — №. 22. — С. 162.

ШИХТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОРДИЕРИТОВОЙ КЕРАМИКИ

Лебедева Г. А., Попова Т. В., Ильина В. П., Щипцов В. В.

Патент RU 2458886

МПК C04B35/195

Шихта для получения кордиеритовой керамики на основе природных сырьевых компонентов, включающих соединения магния, алюминия, кремния, отличается тем, что она в качестве магнийсодержащего компонента содержит серпентинит, а в качестве алюминий- и кремнийсодержащих компонентов — кианитовый концентрат, кварц-полевошпатовый концентрат и легкоплавкую глину гидрослюдистого типа при следующем соотношении компонентов, мас. %: серпентинит 28–31, кианитовый концентрат 43–46, кварц-полевошпатовый концентрат 3–16, легкоплавкая глина гидрослюдистого типа 7–26. Изобретение относится к производству технической керамики, а именно к составам шихт для получения кордиеритовой керамики. Техническим результатом изобретения является снижение линейной усадки изделий.

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

* В дальнейшем приводится сокращенное название «Бюллетень».

ПЛАВЛЕННО-ЛИТОЙ ОГНЕУПОРНЫЙ БЛОК, ИМЕЮЩИЙ ВЫСОКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Буссан-Ру И., Шиаво Э., Заноли А.

Патент RU 2458887

МПК C04B35/484

Настоящее изобретение относится к плавленно-литому огнеупорному блоку с высоким содержанием диоксида циркония, который может быть использован в качестве футеровки стеклоплавильной печи в контакте с расплавленной стекломассой. Огнеупорный блок содержит, мас. %: диоксид циркония (ZrO_2+Hf_2O) более 85, оксид кремния 1–10, оксид алюминия 0,1–2,5 и легирующие добавки. При этом стандартное отклонение σ локального содержания диоксида циркония, деленное на объем блока, составляет менее 7,5. Стандартное отклонение σ локального содержания диоксида циркония оценивают по нескольким образцам, выбранным случайным образом или в положениях, распределенных в пределах блока. Технический результат изобретения — увеличение срока службы огнеупорного блока за счет однородного износа поверхности, контактирующей с расплавленным стеклом. «Бюллетень». — 2012. — №. 23. — С. 187, 188.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИЗДЕЛИЯХ С УГЛЕРОДСОДЕРЖАЮЩЕЙ ОСНОВОЙ

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

Патент RU 2458888

МПК C04B35/52

Способ получения защитных покрытий на изделиях с углеродсодержащей основой включает формирование на поверхности изделия шликерного покрытия на основе композиции, состоящей из смеси мелкодисперсных порошков углерода и инертного к кремнию наполнителя и полимерного связующего, нагрев изделия в парах кремния в замкнутом объеме реактора с последующей выдержкой и охлаждение. В качестве инертного к кремнию наполнителя используют SiC, и/или B_4C , AlN, их смеси с HfB_2 , ZrB_2 , TiB_2 . Нагрев изделия в парах кремния проводят при

давлении, мм рт. ст.: 1–36, 1–100, 1–250, 1–400, 1–550, 1–780 в среде аргона до 1500–1550 °С, 1550–1600 °С, 1600–1650 °С, 1650–1700 °С, 1700–1750 °С, 1750–1800 °С соответственно с выдержкой в указанных интервалах температур и давлений в течение 1–3 ч, после чего охлаждают изделие в парах кремния. Изобретение относится к производству углеродных изделий и материалов и предназначено для защиты от окисления изделий, работающих в условиях окислительной среды при высоких температурах. Оно может быть использовано как в металлургической промышленности, так и в других отраслях техники, где необходима такая защита конструктивных элементов и изделий, в том числе в авиастроении. Техническим результатом изобретения является повышение термостойкости покрытия.

«Бюллетень». — 2011. — №. 23. — С. 188.

ОГНЕУПОР

Таймаров М. А.

Патент RU 2448927

МПК C04B35/185, C04B35/657

Изобретение относится к области производства огнеупоров с высокой излучательной способностью и предельной температурой длительного использования и может найти применение в металлургической теплотехнике, высокотемпературных установках и камерах сгорания. Технический результат — повышение огнеупорности и излучательной способности огнеупоров, что позволит снизить длительность прогрева печей, топок и котлов при пуске их в эксплуатацию и тем самым уменьшить расход топлива при производстве тепловой энергии.

Огнеупор, содержащий эвтектические фазы — муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и кристобалит, отличается тем, что в него дополнительно введен хромит $FeO \cdot Cr_2O_3$ при следующем содержании фаз, мас. %: муллит 85–95, кристобалит 1–15, хромит $FeO \cdot Cr_2O_3$ 1–6.

«Бюллетень». — 2012. — №. 12. — С. 230.

Обзор подготовлен редакцией журнала «Новые огнеупоры»



УДК 666.76.061.3(430)

55-Й МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОЛЛОКВИУМ ПО ОГНЕУПОРАМ В ААХЕНЕ – ОГНЕУПОРЫ ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИИ*¹

1. 55th International Colloquium on Refractories in Aachen // Refractories Worldforum. — 2013. — Vol. 5, № 1. — P. 57–66. Англ.
2. 55th International Colloquium on Refractories 2012 — Refractories for Metallurgy // September 19th and 20th, 2012. — EUROGRESS, Aachen, Germany. — 240 p.

ДОКЛАДЫ СЕКЦИИ «ИСПЫТАНИЯ»

• *Olaf Krause* из Университета прикладных наук в г. Кобленце (*University of Applied Science Koblenz*), Германия, выступил с сообщением «**Огнеупорная промышленность получает материальный ущерб в результате применения неточных процедур испытаний для определения устойчивости огнеупорных материалов к СО**» («*Refractory Industry Suffers Financial Damages through Imprecise Test Procedures for the Determination of the CO-resistance of Refractory Materials*»). Идентифицирована природа углерода, который получен во время СО-испытания. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения показала наряду с незначительным количеством микрокристаллического графита появление макромолекулы, подобной углеродистым структурам, известным как углеродистые нанотрубки. Оказалось, что, прежде всего, интенсивность газового потока в печи с СО играет важную роль для скорости выделения углерода. Кроме того, при анализе влияния водорода в атмосфере установлено, что он является ускорителем, потому что обладает способностью активировать катализатор. Как следствие этой работы, существующие ссылки на нормативные документы могут быть пересмотрены в направлении более узких определений для условий испытания. Поэтому необходимо выполнить круговые испытания (round robin tests).

• *Thorsten Tonnesen* из Рейнско-Вестфальского технического университета Аахена (*RWTH Aachen*), Германия, выступил с докладом «**Значение и использование динамических методов измерения теплопроводности огнеупорных изоля-**

ционных материалов» («*Significance and Use of Dynamic Determination Methods for Thermal Conductivity Measurements of Refractory Insulation Materials*»). Низкие величины теплопроводности и температуропроводности требуются, когда необходимо свести к минимуму тепловые потери. Огнеупорные высокотемпературные изоляционные волокнистые материалы (high temperature insulation wools – HTIW), материалы из силиката кальция и теплоизоляционные огнеупорные изделия на основе силикатов применяются при высоких температурах, обеспечивая экономию энергии. Для описания важных термических свойств изоляционных материалов необходимо провести эксперименты по обжигу в интервале их классификационных температур с последующими измерениями усадки и упругости, чтобы оценить их влияние на теплопроводность. Исследования сфокусированы на использовании динамического метода горячей проволоки для определения эффективной теплопроводности изучаемых изоляционных материалов.

• *Johannes Kasper* из Университета прикладных наук в г. Кобленце (*University of Applied Science Koblenz*), Германия, выступил с сообщением на тему «**Удельная электропроводность огнеупорных бетонов в процессе затвердевания**» («*The Electrical Conductivity of Refractory Castables during Setting*»). Работа предусматривает применение простой и недорогой установки для измерения электропроводности в процессе затвердевания и выдерживания огнеупорных бетонов. Кроме того, показано влияние содержания воды, содержания высокоглиноземистого цемента (САС) и температуры. При использовании имеющихся на рынке компонентов и программного обеспечения, разработанного в университете, смогли разработать экономически эффективное и надежное измерительное устройство.

*¹ Окончание. Начало см. в журнале «Новые огнеупоры» № 7 за 2013 г.

• *Jörn Werner* из Института керамики, стекла и конструкционных материалов Технического университета Горной академии Фрайберга (*Institute of Ceramic, Glass and Construction Materials, TU Bergakademie Freiberg*), Германия, представил работу «Измерение модуля упругости глиноземистых огнеупоров на углеродистой связке при повышенных температурах с помощью технологии импульсного возбуждения» («*Measurement of the Young's Modulus of Elasticity of Carbon-bonded Alumina at Elevated Temperatures with the Aid of the Impulse Excitation Technique*»). Знание упругих свойств материала при высоких температурах позволяет моделировать термический удар более эффективно или вносить вклад в понимание поведения материала. Исследованы данные о модуле упругости при высоких температурах глиноземистых огнеупоров на углеродистой связке с различным содержанием углерода, полученные с помощью технологии импульсного возбуждения. Измерения показали значительный рост модуля упругости при температуре до 1450 °С независимо от содержания углерода. Кроме того, во время охлаждения наблюдали четкий гистерезис.

• *Ana P. Luz* из Федерального университета г. Сан-Карлос, факультет материаловедения (*Federal University of Sao Carlos, Materials Engineering Department*), Бразилия, выступила с сообщением «Анализ повреждения под воздействием термоудара посредством оценки высокотемпературного модуля упругости» («*In situ Analysis of Thermal Shock Damage Cycling Via Hot Elastic Modulus Evaluation*»). Под воздействием термических циклов могут возникать и распространяться трещины, приводящие к снижению механической прочности огнеупоров. Оценены эксплуатационные характеристики огнеупорного бетона на основе муллита с помощью высокотемпературного модуля упругости, позволившие изучить процесс микрорастрескивания в результате изменения температуры. Кроме того, определены открытая пористость, высокотемпературный предел прочности при изгибе и проанализирован процесс эрозии для лучшего понимания термомеханических свойств опытного бетона. В соответствии с изменениями высокотемпературного модуля упругости в процессе нагрева – охлаждения можно определить, при каком температурном интервале в микроструктуре огнеупоров будет наблюдаться затвердевание или охрупчивание при открывании трещин.

• *Arup Kumar Samanta* из компании «*TRL Krosaki Refractories Ltd*», Индия, сделал доклад «Влияние температуры обжига на свойства низкоцементных бетонов

на основе андалузита» («*Effect of Firing Temperatures on the Properties of Andalusite Based Low Cement Castables*»). Низкоцементные бетоны с 70 % Al_2O_3 были разработаны на основе андалузита и плавленного корунда, имеющих максимальный размер зерен 5 мм. Влияние андалузита было изучено при его использовании как в качестве заполнителя, так и в виде тонкой фракции. В некоторых составах белый корунд был заменен на тонкомолотый андалузит для изучения влияния температуры обжига на процесс образования муллита.

ДОКЛАДЫ СЕКЦИИ «РАЗЛИВКА СТАЛИ»

• *Naohide Hamamoto* из компании «*Shinagawa Refractories*», Япония, представил доклад «Улучшение устойчивости плит шибберных затворов к повреждению поверхности» («*Improvement of Surface Damage Resistance of Slide Gate Plates*»). Плиты шибберных затворов изготавливаются из Al_2O_3 -С-материалов. Обезуглероживание материала вызывает повреждение поверхности в зоне дросселирования. Полагают, что подавление обезуглероживания путем уплотнения матрицы плит эффективно для повышения срока их службы.

• *Javier Pascual* из технологического центра компании *RHI AG*, Австрия, выступил с сообщением «Механизм износа плит шибберных затворов в процессе разлива сталей, обработанных Са» («*Wear Mechanism in Slide Plates during Casting of Ca-treated Steels*»). Были представлены два варианта: универсальная шибберная плита на углеродистой связке и более специфический вариант с бадделеитовой вставкой, который используется исключительно в экстремально агрессивных условиях. Механизм износа заключается преимущественно в химическом воздействии, которое разрушает микроструктуру и снижает огнеупорность материала, после чего следует механическая эрозия стали, разливаемой через плиты шибберных затворов.

• Тема доклада *Susann Ludwig* из Технического университета Горной академии Фрайберга (*TU Bergakademie Freiberg*), Германия, — «Влияние графита и нанодобавок на пористую структуру и свойства самоглазирующихся Al_2O_3 -С-огнеупоров» («*Influence of Graphite and Nanoadditives on the Porous Structure and the Properties of Self-glazing Al_2O_3 -C Refractories*»). Недавно разработанные самоглазирующиеся Al_2O_3 -С-огнеупоры представляют потенциальное альтернативное инновационное решение для таких компонентов, как стопоры-моноблоки или погружаемые стаканы для непрерывной разлива стали.

Были проведены исследования, касающиеся влияния содержания графита и нанодобавок на пористую структуру и свойства самоглазующихся образцов Al_2O_3 -C-огнеупоров.

• *Raghunath Prasad Rana* из компании «TRL Krosaki Refractories», Индия, рассмотрел тему **«Изучение свойств и эксплуатационных характеристик сухих вибрационных масс (DVM) для футеровки промежуточных ковшей»** («*Study on the Properties and Performance of Dry Vibrating Mass (DVM) for the Tundish Lining*»). В исследовании изучено влияние гранулометрического состава сухих вибрационных масс DVM на их свойства и эксплуатационные характеристики в процессе службы. Оценены способность к отверждению, прочность после затвердевания, спекаемость DVM. Теплопроводность измеряли в момент проведения работ и после выдерживания сухих масс для определения тепловых потерь.

• *Dietmar Gruber* из Горно-металлургического университета Леобена (*Montanuniversität Leoben*), Австрия, выступил с сообщением **«Моделирование формования — воздействующие факторы и результаты для стаканов-коллекторов»** («*Simulation of Moulding — Influencing Factors and Results for Collector Nozzles*»). Процесс формования стаканов-коллекторов был смоделирован с помощью коммерческого конечно-элементного комплекса ABAQUS (FE-package ABAQUS). Это позволило количественно оценивать воздействующие факторы, особенно на распределение напряжений после формования. Для моделирования характеристик материала использовали модель Друкера — Прагера^{*2}.

ДОКЛАДЫ СЕКЦИИ «ЛИТЕЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВО»

• *Daniel Cölle* из компании «EKW GmbH», Германия, выступил с докладом **«Применение совершенно новых экологически чистых алюмосиликатных функциональных элементов в SiC-C-огнеупорах в футеровке агрегатов для металлургической обработки в литейной промышленности»** («*Application of Completely New, Environmentally Friendly Alumosilicate Function-units in SiC-C Containing Refractories for the Lining of Metallurgical Treatment Environments of the Foundry Industry*»). Различные фракции, полученные из алюмосиликатов песка для обмазывания

(luting sand) или связывающего глиносодержащего песка, увеличивают устойчивость материала к окислению путем формирования барьерных слоев в углеродистой матрице. Применение различных вариантов недавно разработанного углеродистого композитного материала открывает «возможности перемещения» («transfer possibilities»), позволяющие соединить природный, длительное время находящийся на рынке сырьевой материал (глиносодержащий песок) с хорошо известными огнеупорами системы глинозем — карбид кремния — углерод, например в желобах доменных печей или вагранок. Такое соединение оценивается с экономической и экологической точки зрения.

• *Владимир Бардин* из компании «Calderys», Германия, выступил с докладом **«Повышенная безопасность применения высокоэффективных не выделяющих водород бетонов, содержащих глинозем, карбид кремния и углерод, в литейном производстве»** («*Increased Site Safety with High Performance Non-hydrogen Releasing Alumina, Silicon Carbide and Carbon Containing Castables for Foundry Application*»). Использование QD NCC-связки обеспечивает для неформованных огнеупоров, содержащих глинозем, карбид кремния и углерод, дополнительные технические и пользовательские преимущества: футеровка высушивается так же быстро, как и в случае применения огнеупоров на стандартной цементной связке. При этом подавляются производственные риски, связанные с эмиссией горючего водорода.

• Тема сообщения *Ralf Simmat* из Группы исследований огнеупоров (*Forschungsgemeinschaft Feuerfest*), Германия, — **«Комбинированное испытание коррозии-эрозии огнеупоров для печей плавки алюминия»** («*Combined Corrosion-erosion Testing of Refractories for Aluminium Melting Furnaces*»). Были представлены новые процедуры испытаний огнеупоров, которые включают взаимодействие различных процессов износа, чтобы смоделировать сложные условия износа в промышленных условиях, используя более точный метод в лабораторных условиях. Разработанные методики испытаний позволяют исследовать взаимодействие между коррозионным и механическим видами износа при различных температурах.

• *Obszynska Lucyna* из компании «ArcelorMittal Refractories», Польша, представила доклад **«Коррозия периклазохромитовых огнеупорных материалов в медеплавильных конвертерах»** («*Corrosion of Magnesia-chrome Refractory Materials in*

^{*2} Вязкопластическая модель позволяет задавать прочностные свойства материала при растяжении-сжатии, кривую упрочнения, закон ползучести материала.

Copper Converters»). Установлено, что текстура огнеупора уплотняется даже в неизменной (неповрежденной) зоне вследствие перемещения сульфата магния через систему пор. Были определены обязательные параметры периклазохромитовых материалов, предназначенных для медеплавильных конвертеров, и выработаны направления дальнейшего повышения качества огнеупоров.

• *Li Xiangcheng* из компании «*ZHU Woquan*», Китай, выступил с сообщением «**Механизм устойчивости MgO–C-огнеупоров к шлаку, обогащенному Fe_xO, в электромагнитном поле**» («*Fe_xO-rich Slag Resistance Mechanism of MgO–C Refractories in the Electromagnetic Field*»). Электромагнитное поле может активировать реакцию между ионами Fe/Mn в шлаке и MgO–C-огнеупорами с образованием MgFe₂O₄-шпинели с добавкой Mn. Для дальнейшего изучения морфологии и характеристик такой шпинели провели эксперименты в индукционной печи средней частоты и в печи сопротивления.

ДОКЛАДЫ СЕКЦИИ «ТЕПЛОВАЯ ИЗОЛЯЦИЯ»

• *Benjamin Schickle* из Рейнско-Вестфальского технического университета Аахена (*RWTH Aachen*), Германия, выступил с докладом «**Методы получения силиката кальция и микроструктурные и высокотемпературные характеристики**» («*Calcium Silicate Production Methods and Affecting Microstructural and High Temperature Properties*»). Различные изделия были исследованы с точки зрения изменений свойств в конечном продукте в зависимости от технологии процесса. Множество поровых структур сформировалось в продуктах с одинаковой кажущейся плотностью в результате применения разных методов формования. Поровая структура определяет в значительной степени теплоизоляционные свойства, которые чрезвычайно важны для легковесных конструкционных материалов.

• *A. Praveen Kumar* из компании «*Padmaja Inc.*», Индия, рассмотрел тему «**Разработка и анализ следующего поколения изоляционных бетонов средней плотности для эффективной работы горячего циклона в CFBC-бойлере**» («*Development and Analysis of the Next Generation Medium Density Insulation Castables for Efficient Operation of the Hot Cyclone CFBC Boiler*»). Представлены результаты практического применения изоляционных огнеупоров указанного типа в бойлере (котле) со сжиганием топлива в циркулирующем кипящем слое (*circulating fluidized bed combustion boiler* — CFBC), что

может эффективно повысить выходную мощность бойлера.

• *Raghunath Prasad Rana* из компании «*TRL Krosaki Refractories*», Индия, выступил с сообщением на тему «**Утилизация твердых отходов: использование угольной топочной золы в качестве сырья для производства изоляционных бетонов**» («*Solid Waste Utilization: Use of Coal Bottom Ash as Raw Material for Insulating Castable*»). Анализ размеров, формы и физико-химических свойств частиц угольной топочной золы (*coal bottom ash*) позволил сделать вывод о пригодности этой золы в качестве альтернативного сырья для производства изоляционных бетонов. Угольную золу смешивали с соответствующим количеством цементирующего материала и определяли физические свойства бетонов.

• *N. Traon* из Рейнско-Вестфальского технического университета Аахена (*RWTH Aachen*), Германия, выступил с докладом «**Влияние упругих и демпфирующих свойств на пористость и поровую структуру высокоглиноземистых бетонов**» («*Dependence of Elastic Properties and Damping Properties on Porosity and Pore Structure in High Alumina Castable*»). Представлен новый подход к изменению модуля упругости и демпфирования (затухания, ослабления) в пористом огнеупорном бетоне. Исследовано влияние пористости и формы пор, а также распределения пор по размерам на демпфирующее свойство модифицированных высокоглиноземистых бетонов. Работа сфокусирована на изменении демпфирования с ростом пористости в высокопористых огнеупорных бетонах.

• Тема доклада *Dagmar Schmidtmeier* из компании «*Almatis*», Германия, — «**Разработка материала для новой концепции изоляционной футеровки**» («*Material Design for New Insulating Lining Concepts*»). Комбинация плотного и легковесного гексаалюмината кальция CA₆ позволяет разрабатывать специальные решения по заказу, которые принимают во внимание плотность, прочность и теплоизоляционные свойства без изменения химико-минерального состава огнеупора и предлагают новые варианты изоляционных бетонов.

ДОКЛАДЫ СЕКЦИИ «МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА»

• *Hugues Lemaistre* из компании «*Calderys*», Франция, представил сообщение «**Интерес к закону, интегрирующему пластичность в термомеханическое моделирование сборных литых деталей**»

для нагревательных печей» («*Interest of Law Integrating Plasticity in the Thermo-mechanical Simulation of Precast Pieces for Reheat Furnace*»). Выполнено термомеханическое моделирование для оптимизации формы сборных литых деталей, используемых в своде нагревательной печи. Анализ проведен с помощью универсальной программной системы конечно-элементного анализа Ansys. Критический параметр в технологическом процессе изготовления литых деталей — оптимизация зазора, существующего между плотным бетоном и керамическим анкером, для устранения существенных термомеханических напряжений между двумя этими составляющими.

• С докладом на тему «**Моделирование ползучести керамических материалов с помощью модели Друкера – Прагера при техническом проектировании**» («*Mechanical Engineering Creep Simulation on Ceramic Materials with the Drucker-Prager-Model*») выступил Olivier Valentin из компании «Augosk», Франция. Явление асимметричной ползучести обычно не рассматривается в области технического проектирования, поскольку его сложно смоделировать и охарактеризовать. Представлено использование модели Друкера – Прагера (Drucker-Prager-Model), соединенной с изменяющейся по степенному закону моделью ползучести (power-law creep model), с учетом асимметричной установившейся стадии ползучести (steady-state creep).

• E. Skiera из Исследовательского центра Юлих (Forschungszentrum Jülich), Германия, выступил с сообщением «**Термомеханические характеристики новых огнеупорных материалов**» («*Thermomechanical Characterisation of Novel Refractory Materials*»). Эксперименты по контролируемому распространению трещин в Исследовательском центре Юлих проводили на основе испытания на раскалывание клином (wedge splitting test — WST). Процедура анализа осуществлялась с помощью компактных испытаний на растяжение (compact tension tests). Распространение трещин отслеживалось на месте посредством оптической и электронной микроскопии. Недавно разработанные инструменты корреляции изображений позволили визуализировать на месте траекторию трещины и механизмы «экранирования трещин» (crack shielding).

• Rainer Telle из Рейнско-Вестфальского технического университета Аахена (RWTH Aachen), Германия, выступил с докладом «**Роль усов в усилении огнеупоров**» («*The Role of Whiskers for the Reinforcement of Refractories*»). Начиная примерно с 2005 г. усы,

или нановолокна, изучаются с точки зрения усиления огнеупоров. Производство обычно осуществляется за счет реакции, в которой углеродсодержащая связка в MgO–C- или Al₂O₃–C-изделиях или цементы взаимодействуют с Si и/или Al или некоторыми соединениями, в результате чего эти элементы в восстановительной среде высвобождаются в виде паровой фазы и генерируются отдельные игольчатые кристаллы SiC, Al₄C₃, Al₂OC или SiC/SiOC. Простая аргументация, основанная на кинетике роста и механике разрушения, так же как и тщательная оценка микроснимков огнеупоров, усиленных усами, показывает, что классический подход упрочнения волокном путем перераспределения нагрузки, вытягивания и изгиба волокна не может объяснить улучшение механических свойств в этих гетерогенных материалах. Во время демонтажа имеется риск высвобождения волокна из огнеупорных изделий или масс, содержащих усы, что противоречит очень строгим международным правилам обращения с канцерогенными веществами. В связи с этим для заключительного хранения следует выбирать хранилище для отходов высокой опасности.

• Xiao-Yong Xiong из компании «Damrec», Франция, выступил с докладом «**Применение реактивного андалузита в корундовых огнеупорных изделиях**» («*Reactive Andalusite Applied to Corundum Brick*»). Работа выполнена двумя компаниями — «Damrec» и «Shandong Refractories», Китай. Французский производитель огнеупорного сырья — компания «Damrec» имеет годовую производительность 300 тыс. т андалузита (6 рудников во Франции, Южной Африке и Китае), что составляет около 80 % мирового производства. Компания «Shandong Refractories, Ltd» входит в состав «China Shandong Iron & Steel Group». В последние годы компания «Damrec» разработала новый продукт — реактивный андалузит для огнеупоров и керамики. Реактивный андалузит создает в огнеупорной и керамической матрицах начиная со средней температуры (~1000 °C) керамическую связку муллитового типа. Муллитовая матрица обладает лучшей термической стабильностью, включая высокую термостойкость и низкую ползучесть. Введение добавки реактивного андалузита в высокоогнеупорный корундовый кирпич улучшает его термомеханические свойства: прочность при сжатии на холоду, высокотемпературную прочность при изгибе, термическую стабильность (дополнительное изменение линейных размеров при 1550 °C слегка положительное) и термостойкость.

ДОКЛАДЫ СЕКЦИИ «ОСНОВНЫЕ ОГНЕУПОРЫ»

• Тема доклада *Jacques Poirier* из Орлеанского университета (*University of Orleans*), Франция, — «**Использование отслуживших корундографитовых огнеупоров в качестве сырья для производства алюмографитокремниевых изделий**» («*Recycling of Alumina Graphite Refractories as Raw Material for Alumina Graphite SiC Bricks*»). Использование отслужившего корундографитового огнеупорного материала сдерживается необходимостью разрабатывать высококачественные Al_2O_3 -C-SiC-изделия в соответствии со строгими техническими требованиями. Поэтому доля отслуживших сырьевых материалов не должна превышать 30 мас. %.

• *Jianke Ye* из Шеффилдского университета (*University of Sheffield*), Великобритания, выступил с сообщением «**Подготовка расплавленной соли для чешуек графита с покрытием из оксида алюминия, предназначенных для огнеупорных бетонов**» («*Molten Salt Preparation of Alumina-coated Graphite Flake for Castable Application*»). Низкие смачиваемость водой и способность диспергироваться, характерные для графита, препятствуют разработке и применению углеродсодержащих бетонов. В качестве попытки отреагировать на эту проблему разработана низкотемпературная технология изготовления расплавленной соли для получения Al_2O_3 -покрытия на поверхности графитовых чешуек. Порошки алюминия вместо дорогостоящего органического Al-содержащего материала были использованы как источник оксида алюминия. После совместного обжига графита и Al в расплавленной соли KCl при 900 °C образуется покрытие из Al_4C_3 . Карбид алюминия через контролируемую гидратацию превращается в $Al(OH)_3$, а затем в процессе обжига при 550 °C — в однородное и не имеющее трещин γ - Al_2O_3 -покрытие. В результате применения последнего на поверхности графитовых чешуек значительно повышается устойчивость графита к окислению. Кроме того, вследствие нанесения покрытия улучшаются смачиваемость графита водой и его способность к диспергированию.

• *Carlos Pagliosa* из компании «*Magnesita*», Бразилия, выступил с докладом «**Улучшенная эффективность углерода при использовании технологии нанографитовых огнеупорных изделий**» («*Improving Carbon Efficiency with Nanographite Brick Technology*»). Огнеупорные изделия со сверхнизким содержанием углерода — это изделия с пониженной теплопроводностью, которые можно изготовить путем замены природного

графита нанографитом. Специальный нанографит имеет устойчивость к окислению на 50 % выше, чем природный чешуйчатый графит. В работе представлены периклазоалюмоуглеродистые (*magnesia-alumina-carbon* — MAC) огнеупорные изделия с нанографитом, отличающиеся резко сниженным (с 5 до 1 мас. %) содержанием графита. Для гомогенизации состава был необходим высокопроизводительный миксер. Испытания MAC-изделий с нанографитом в сталеразливочных ковшах показали повышенную эффективность углерода в экологически чистых огнеупорах.

• *Jozef Wojsa* из Института керамики и строительных материалов (*Institute of Ceramic and Building Materials*), Польша, представил доклад «**Снижение содержания соединений хрома (VI) в ломе периклазохромитовых огнеупоров**» («*Reduction of Chromium (VI) Compounds in Magnesiochrome Scrap*»). Изучено влияние продолжительности извлечения, степени насыщения (*saturation ratio*) и состава восстановительного раствора на извлечение ионов хрома, магния и железа. Было установлено, что соотношение между раствором и периклазохромитовым материалом существенно влияет на эффективность процесса. В зависимости от режима технологического процесса достигнутая эффективность восстановления колеблется в пределах от 50 до 90 % и выше.

• *Malgorzata Niesyt* из Университета науки и технологии AGH в Кракове (*AGH University of Science and Technology*), Польша, рассмотрела тему «**Характеристики некоторых польских доломитов и их гидратационная стойкость после спекания**» («*Characteristics of some Polish Dolostones and Their Hydration Resistance after Sintering*»). Польские доломиты — это сырье главным образом среднего и низкого качества, и их разведанные месторождения не полностью однородны. Для производства огнеупоров на основе доломита, использующего одностадийный метод, наиболее пригодны анкеритовые доломиты, содержащие повышенное количество Fe_2O_3 . Это соединение облегчает спекание, но, с другой стороны, ухудшает огнеупорные свойства конечной продукции. Поэтому в случае не полностью однородного доломитового материала рекомендуется двухстадийный метод его обработки. Этот метод основан на обезуглероживании доломитов при 1000 °C, формовании и спекании обезуглероженного материала при возможно высокой температуре. Традиционные источники сырья для производства доломитовых огнеупоров содержат, прежде всего, месторождения Силезско-Краковского региона.

• *S. Mukhopadhyay* из компании «Tata Refractories», Индия, выступил с сообщением «**Математическое моделирование термического расширения огнеупоров Al_2O_3 - MgO - C (АМС) при повышенных температурах**» («*Mathematical Modeling of Thermal Expansion of Al_2O_3 - MgO - C (AMC) Refractory at Elevated Temperature*»). Огнеупоры на связке из синтетической смолы системы Al_2O_3 - MgO - C (АМС) показывают расширение при нагреве в процессе службы в сталеразливочных ковшах. На практике принято значения дополнительного изменения линейных размеров (PLCR — Permanent Linear Change after Reheating) АМС-огнеупоров рассматривать как непрямо измерение термического расширения. Для установления математического соотношения для оценки значений PLCR огнеупоров системы АМС использовали статистический метод.

ЭКСПЕРТНАЯ ГРУППА: СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Экспертная дискуссия под председательством *Mike O'Driscoll*, директора по глобальному развитию исследований из компании (журнала) «Industrial Minerals», Великобритания, началась с обзора состояния рынка участниками дискуссии:

«**Текущая ситуация с огнеупорами и огнеупорным сырьем для производства стали в Европе**» («*Current Situation of Refractories and their Raw Materials for Steel Production in Europe*»), *Jens Pischke*, председатель рабочей огнеупорной группы Общества немецких металлургов (VDEh Working Group Refractories), Германия (см. «Refractories WorldForum». — 2012. — Vol. 4, № 4. — P. 27–34);

«**Рынки хромита — взгляд вне феррохрома**» («*Chromite Markets — a Look Beyond Ferrochrome*»), *Gerhard Pariser* и *Heinz H. Pariser*, компания «Alloy Metals & Steel Market Research», Германия;

«**Производство андалузита: допустимые изменения**» («*Andalusite Production: Embracing Change*»), *Piet Kolbe*, компания «Andalusite Resources», ЮАР (см. «Refractories WorldForum». — 2012. — Vol. 4, № 1. — P. 19–21);

«**Природный графит: риски поставок огнеупорных марок**» («*Natural Graphite: Risks to Refractory Grade Supply*»), *Simon Moores*, управляющий «Industrial Minerals Data», Великобритания;

«**Периклаз: все изменения в мире**» («*Magnesia: All Change in World Order*»), *Mike O'Driscoll*, директор по глобальному развитию исследований из компании (журнала) «Industrial Minerals», Великобритания;

«**Поставки и потребление высокоглиноземистого сырья для огнеупоров**» («*Supply and Demand of High Alumina Raw Materials for Refractories*»), *Andreas Buhr*, технический директор по огнеупорам из компании «Almatis», Германия, и *Oliver Koege*, генеральный директор из совместного предприятия «Europe Commerce Refractory», Люксембург.

Докладчики провели SWOT-анализ*³ ситуации на рынке с обсуждаемыми специфическими материалами. *Mike O'Driscoll* выделил в последующей дискуссии критические точки, которые важны для потребителей огнеупоров, участвующих в работе коллоквиума. Понимание ситуации с сырьем важно для потребителей огнеупоров, чтобы они смогли подключаться к проектам, связанным с эффективным подходом к ситуации с сырьем.

Заявления экспертов по сырью были дополнены выступлением специалиста из компании «Yasheya», Китай, «**Проблемы и решения в поставке на рынок огнеупорного минерального сырья**» («*Challenge and Solutions in Bringing Refractory Minerals to Market*»).

Планы проводить каждые два года эту специальную секцию в Аахене — важная мера отслеживания этой «чувствительной» темы (sensitive topic). Усилия, предпринятые *Mike O'Driscoll* и его коллегами по организации экспертной группы, были высоко оценены аудиторией.

56-й Международный коллоквиум по огнеупорам «Огнеупоры для промышленности» будет проведен в Аахене с 25 по 26 сентября 2013 г. ■

*³ SWOT-анализ — метод стратегического планирования, используемый для оценки факторов и явлений, влияющих на проект или предприятие. Все факторы делятся на 4 категории: strengths (сильные стороны), weaknesses (слабые стороны), opportunities (возможности) и threats (угрозы). Метод включает определение цели проекта и выявление внутренних и внешних факторов, способствующих ее достижению или осложняющих его.

Получено 04.02.13

© **И. Г. Очагова**
(ОАО «Черметинформация»),
2013 г.

ABSTRACTS

UDC 666.762.453:669.18.046.517-982

Refractory materials for the JSC MMK's degassers and the general trends in their service reliability increasing

Burmistrova E. V., Abdrakhmanov R. I., Igonin A. Yu. // *New Refractories*. — 2013. — No 8. — P. 4–7.

The operational data are analyzed in the article for the bottom lining of recirculating degassers within oxygen-converter plant of JSC MMK. The main reasons for refractories fracture are established, such as the brick's slag and metal infiltration, the chemical erosion when interacting with slag, the thermal spalling of the bricks working surface because of the lining's temperature varying in course of lining's performance. To improve the refractories performance characteristics it is necessary to solve the problems of thermal and corrosion stability increasing for the incorporated materials. The main measures have been undertaken for the degasser's operational recurrence increasing, as well as for the slag's tailored composition selection in order to create the lining's skull during its operation. Ill. 3. Ref. 2.

Key words: lining, stability, recirculating degasser, performance, intensity, refractories, skull.

UDC 66.041.49.043.1.67

Open-hearth furnace's roof's lining with improved corrosion resistance

Slovikovskii V. V., Gulyaeva A. V. // *New Refractories*. — 2013. — No 8. — P. 7–9.

The reasons for the low resistance of the open hearth furnace's holdup-holddown roofs are investigated in the article and the refractory bricks with special support hook having lowered heat conductivity are developed. When performing the brickwork the non-shrinking mortar was applied. The industrial production of the developed refractories is arranged at JSC "Nizhny Tagil Iron and Steel Works". The industrial tests were carried out in the arch roofs of the open-hearth furnaces at both JSC "Nizhny Tagil Iron and Steel Works" (NTMK) and JSC "Niznie Sergi hardware-steel Plant" (NMMZ). According to the testing results the roof's resistance increased by 20–30 %, and the total economic impact for these two open-hearth furnaces was 4,656 millions of rubles per year. Ill. 3. Ref. 5.

Key words: cleaving of refractories, holdup-holddown roof, special refractories with lowered heat conductivity, brick mortar, arch roof.

UDC 622.742

Solid inclusions precipitation out of clay raw materials by means of friction and elasticity

Potapov V. Ya., Davydov S. Ya., Potapov V. V. // *New Refractories*. — 2013. — No 8. — P. 10–12.

The process flow sheets are regarded in the article for the precipitations of solid inclusions out of clay on base of shared phases' friction and elasticity characteristics using. The investigating data and the equipment for the engineering set up of the flow sheet are presented. Ill. 2. Ref. 12. Tab. 1.

Key words: technology, flow sheet, separators, phases' friction and elasticity characteristics.

UDC 666.76:[621.9.025.7

New opportunities of the refractories' processing by means of diamond tooling

Gerasimov V. F., Zhuravlev V. V. // *New Refractories*. — 2013. — No 8. — P. 13–14.

It is reported in the article about the appearing of new advanced hard-alloy composite materials on base of which it is possible to manufacture cutters and drills of various shape for hard-to-cut refractory bricks processing. This composite material surpasses in wear resistance and in cutting properties all present materials and can substitute the best hard alloys in the tools which are used to cut corundum-graphite, periclase and other refractories, as well as the graphite of various kinds, the silified graphite including. The new brand efficient diamond polishing tools are developed, which are based on the latest advances in diamond microgrid powders' synthesizing. These polishing tools are used to grind with high productivity the big refractory blocks. Ill. 6.

Key words: diamond-bearing composite materials, refractories, corundum, corundum-graphite, diamond layer, diamond raw materials.

UDC 666.762.52.046.44

Thermomechanical analysis as the optimization tool for the sintering conditions of zirconium dioxide-based ceramic materials

Porozova S. E., Kul'metieva V. B., Gurov A. A., Vokhmanin D. S. // *New Refractories*. — 2013. — No 8. — P. 15–19.

The information on the sintering kinetics for various zirconium dioxide powders stabilized by yttrium and cerium oxides is investigated and generalized in the article. It is shown that the examination of preforms or compacts by means of thermomechanical analyzer/dilatometer "SENTSYS Evolution 24" (Setaram, France) allows the powder's sintering parameters optimization

and gives the possibility to predict the behavior of the materials at various heat treatments without recourse to the longtime and energy-intensive routines at the high-temperature kilns. Ill. 6. Ref. 20. Tab. 1.

Key words: powder, sintering kinetics, zirconium dioxide, yttrium oxide, cerium dioxide, mechanical and chemical activation.

UDC 666.762.11.091

The development of anhydrous-based self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method for the corundum powder production

Hmelov A. V. // *New Refractories*. — 2013. — No 8. — P. 20–26.

The development of both corundum phase and crystal size, as well as of the crystallization degree, specific surface, and micro-structure is shown in the article. The information on the powder's isolated yield obtained in course of burning both on the surface and inside the samples using anhydrous-based SHS method with two kinds of fuels — citric acid and sucrose is given. The burning inside the samples promotes larger the corundum phase development independently of kind of the fuel. The citric acid favors the crystal growth and crystallization degree. The larger amount of released combustion heat and its larger storage inside the sample in course of the burning when the citric acid is used favors the development of coarse microstructure with larger pores inside the powder, with a little larger specific surface (26,5–25,1 m²/gram) comparing to that (25,6–23,9 m²/gram) for the powder obtaining in course of the burning when sucrose is used, and with larger corundum powder isolated yield respectively. Ill. 3. Ref. 15. Tab. 7.

Key words: anhydrous-based self-propagating high-temperature synthesis, corundum powder, phase composition.

UDC 666.762.81

The influence of high-temperature treatment on the X-Ray characteristics and heat conductivity of carbon-carbon composite materials

Bamborin M. Yu., Yartsev D. V., Kolesnikov S. A. // *New Refractories*. — 2013. — No 8. — P. 27–32.

The influence of the process-dependent parameters on both the structure features and the heat conductivity of two- and four-dimensional reinforcement carbon-carbon composite materials is investigated in the article. The ranking of factors is made which define the average level of the material's heat conductivity. The physical and mechanical properties are defined for the carbon-carbon composites with various levels of heat conductivity. Ill. 4. Ref. 12. Tab. 3.

Key words: high temperature treatment, carbon-carbon composites, composite's strength, heat conductivity, structural characteristics.

UDC 666.3.015.4

The silicon resin application for the modification of radio ceramics

Suzdal'tsev E. I., Mironova E. V. // *New Refractories*. — 2013. — No 8. — P. 32–35.

The investigating results are given for the radio ceramics sintering when the raw materials are modified by the polymer binders which create nanodispersed silicon dioxide at high temperature treatment. The offered method of nano-modifying encourages the sintering process' intensification providing the high general characteristics for the ceramics. Ill. 1. Ref. 6. Tab. 2.

Key words: silicon resin, ceramics, sintering, nanosized SiO₂.

UDC 666.762.5+666.762.11]:002.68

Fused-cast chromium-corundum refractories manufacturing with the use of baddeleyite-corundum bricks' scrap

Sokolov V. A., Gasparyan M. D., Kirov S. S. // *New Refractories*. — 2013. — No 8. — P. 36–39.

The results are given in the article for the manufacturing process of fused-cast chromium-corundum refractories with the use in the batch of baddeleyite-corundum refractories' lump scrap obtained after the performance in the glass-melting furnaces. It is shown that fused-cast chromium-corundum refractories containing 41,2 and 62,1 % of Cr₂O₃, produced out of the batch with the using of baddeleyite-corundum scrap have elevated corrosion resistance in the mineral-wool melt in comparison with both fused-cast baddeleyite-corundum and chromium-aluminum-zirconium refractories of the engineering grades ER-1711 and KhTs-45. Ill. 4. Ref. 3. Tab. 2.

Key words: fused-cast refractories, chromium-spinelide, chromium-corundum, baddeleyite, scrap, corrosion resistance, glass-melting furnace.

UDC 666.3-127:66.067.124

Ceramic's structure quantitative determination through the computer analysis of SEM-micrographs

Krasnii B. L., Tarasovskii V. P., Krasnii A. B., Omarov A. Yu. // *New Refractories*. — 2013. — No 8. — P. 40–44.

At present time the disagreement is observed between the calculated data with those found by experiment on both the porous materials impregnation' velocity, the influence of porosity on thermal stability as well as on other effects. This disagreement can't be explained either by the calculation error or by the experimental uncertainty. In the present paper the investigation is carried out for the pore structure of the porous ceramics with membrane covering by means of quantitative analysis of scanning electronic microscope's (SEM) diagrams. The aim of the investigation is to obtain such quantitative values as pores' shapes, pore shape distribution, sinuosity coefficient and other data. It is shown that on base of quantitative parameters obtained for the material's pore structure the possibility of targeted designing appears for every special

material structure for each product. Ill. 6. Ref. 7. Tab. 4.
Key words: ceramics, structure, pores, shape factor, sinuosity, permeability.

UDC 666.762.4:66.018

Corrosion resistance of fused Cr_2O_3 — Al_2O_3 grains with different compositions

Wang Han, Lan Heqing, Geng Keming, LV Shiping, Fang Xu // *New Refractories*. — 2013. — No 8. — P. 45–50.

Six kinds of Cr_2O_3 — Al_2O_3 fused grains (the mass percent of Cr_2O_3 was 15, 40, 50, 60, 85 and 99 %, respectively) were prepared using chrome green and Al_2O_3 powder as starting materials by electro-fusion, named as CR15, CR40, CR50, CR60, CR85, and CR99, respectively. The corrosion resistance of six kinds of Cr_2O_3 — Al_2O_3 fused grains (4–1 mm) was studied used rotary slag corrosion method. The results show that: (1) the corrosion resistance of fused grains increases with the Cr_2O_3 content and the grain size increasing; (2) the grains of CR99 and CR85 with higher Cr_2O_3 content are corroded at the slag surface layer, because FeO and Al_2O_3 in the slag corrode the grains; FeO reacts with Cr_2O_3 in the aggregates forming $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ spinel firstly, and the spinel reacts with other phases forming composite spinel; when FeO is fully consumed, Al_2O_3 penetrated into the grains reacts with Cr_2O_3 , forming Al_2O_3 — Cr_2O_3 solid solution on the grains surface; (3) for CR60, the corrosion exists both in the slag surface layer and in the penetration

layer; in the penetration layer, CaO and SiO_2 react with Al_2O_3 in Al_2O_3 — Cr_2O_3 solid solution forming anorthite, gehlenite, and glass phase; the grains of CR50, CR40 and CR15 have the same corrosion mechanism with CR60 in the penetration layer. Ill. 8. Ref. 8. Tab. 1.

Key words: high chrome refractories, chrome oxide—alumina fused grains, rotary slag corrosion method, corrosion mechanism.

UDC 666.189.21+669.71:621.43

Ceramic components for the internal combustion engine

Bendovskii E. B. // *New Refractories*. — 2013. — No 8. — P. 51–54.

The investigations are described in the article enabled the developing of the fabrication technique for number of ceramic components for internal combustion engine. The workability is demonstrated for the part of these components at real engine conditions. The investigating results are given for the development of the material in the ceramic fiber—metal system which is intermediate between ceramics and metal composite. The complete process for composite components manufacturing is worked out. It is shown that the composite components are operational in the real engine conditions and that they can stand severer operation condition than the traditional ones can stand. Ill. 10. Ref. 2.

Key words: ceramic components, high-modulus fiber, fiber-metal composition.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ТЕРМООБРАБОТКА

Седьмая международная специализированная выставка

10 - 12 сентября 2013
Россия, Москва, ЦВК «Экспоцентр», павильон 5

11 сентября | Международная конференция «ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМООБРАБОТКИ»

Разделы выставки:

- Промышленные печи: муфельные, вакуумные, плавильные, шахтные, камерные, электропечи
- Индукционный нагрев: ТВЧ продукция, индукционные печи
- Оборудование для химико-термической обработки: азотирования, цементации и т.д.
- Закалочное оборудование, масла и среды
- Лабораторные печи, сушильные шкафы
- Оснастка для термического оборудования
- Размерная и поверхностная обработка: формообразование, напыление
- Автоматизация термообработки, системы управления, контроль качества, теплотехнические измерения
- Энергосберегающие технологии термических производств

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ И ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ - Специальный раздел в рамках выставки

- Магнезиальные
- Корундовые
- Циркониевые
- Кремнезёмистые
- Корундографитовые
- Окисные
- Алюмосиликатные
- Карбидкремниевые
- Бескислородные

Информационная поддержка:



Организатор: **ООО «Выставочная компания «Мир-Экспо»** | Россия, 115533, Москва, проспект Андропова, 22
Тел./факс: 8 499 618 05 65, 8 499 618 36 83 | info@htexporus.ru | www.htexporus.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.

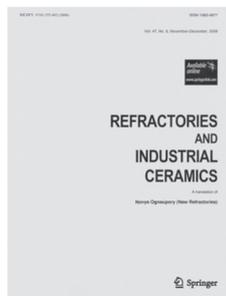
Технические требования к рекламе внутри журнала «Новые огнеупоры» (для каждой страницы)

- 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

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ»

предлагает книги

УЧЕБНЫЕ ИЗДАНИЯ

- 1 **Исследование полезных ископаемых на обогатимость.** ЛЕОНОВ С. Б., БЕЛЬКОВА О. Н. Учебное пособие для вузов. 2001. — 631 с. Цена — 550 руб.
- 2 **Машины и агрегаты для производства стальных труб.** ШЕВАКИН Ю. Ф., КОЛИКОВ А. П., РОМАНЕНКО В. П., САМУСЕВ С. В. Учебное пособие для вузов. 2007. — 388 с. Цена — 660 руб.
- 3 **Металлургия вторичного алюминия.** ФОМИН Б. А., МОСКВИТИН В. И., МАХОВ С. В. Учебное пособие для вузов. 2004. — 240 с. Цена — 330 руб.
- 4 **Нанесение неорганических покрытий (теория, технология, оборудование).** БОБРОВ Г. В., ИЛЫН А. А. Учебное пособие для вузов. 2004. — 624 с. Цена — 440 руб.
- 5 **Производство труб.** ШЕВАКИН Ю. Ф., КОЛИКОВ А. П., РАЙКОВ Ю. Н. Учебное пособие. 2005. — 568 с. Цена — 660 руб.
- 6 **Промышленная и экологическая безопасность металлургических производств.** КОСТИКОВ В. И., ВАРЕНКОВ А. Н. Учебное пособие. 2006. — 392 с. Цена — 385 руб.
- 7 **Сварка. Введение в специальность.** ФРОЛОВ В. А., ПЕШКОВ В. В., КОЛОМЕНСКИЙ А. Б., КАЗАКОВ В. А. Учебное пособие для вузов. 2008. — 384 с. Цена — 440 руб.
- 8 **Теория и технология электрометаллургических процессов.** БОРИСОГЛЕБСКИЙ Ю. В. и др. Учебник для вузов. 2010. — 480 с. Цена — 440 руб.
- 9 **Технологические основы сварки и пайки в авиастроении.** ФРОЛОВ В. А. и др. Учебник для вузов. 2002. — 456 с. Цена — 275 руб.
- 10 **Технология и оборудование трубного производства.** ОСАДЧИЙ В. Я., ВАВИЛИН А. С., ЗИМОВЕЦ В. Г., КОЛИКОВ А. П. Учебное пособие для вузов. 2007. — 560 с. Цена — 660 руб.
- 11 **Химическая технология огнеупоров.** КАЩЕЕВ И. Д., СТРЕЛОВ К. К., МАМЫКИН П. С. Учебное пособие для вузов. 2007. — 752 с. Цена — 1320 руб.

СПРАВОЧНЫЕ ИЗДАНИЯ

- 1 **Англо-русский и русско-английский словарь по металлургии и металлообработке легких сплавов.** НАПАЛКОВ В. Н., БОБРЫШЕВ Б. Л., МАХОВ С. В. 2008. — 800 с. Цена — 880 руб.
- 2 **Англо-русский и русско-английский словарь по сварке.** БЕРНАДСКИЙ В. Н., ОСЫКА О. С., ХОМЕНКО Н. Г. 2010. — 384 с. Цена 440 руб.
- 3 **Дефекты стальных слитков и проката. Справочник.** ПРАВОСУДОВИЧ В. В., СОКУРЕНКО В. П. и др. 2006. — 384 с. Цена — 1100 руб.
- 4 **Контроль качества конструкционных материалов.** ГЕРАСИМОВА Л. П., ГУК Ю. П. 2010. — 848 с. Цена — 1210 руб.
- 5 **Контроль качества сварных и паяных соединений.** ГЕРАСИМОВА Л. П. 2007. — 376 с. Цена — 1100 руб.
- 6 **Кто есть кто. Российская академия естественных наук. Горно-металлургическая секция.** АРЕНС В. Ж. 2005. — 112 с. Цена — 187 руб.
- 7 **Кто есть Кто в металлургии России.** 1999. — 312 с. Цена — 275 руб.
- 8 **Металлические порошки и порошковые материалы.** БАБИЧ Б. Н., ВЕРШИНИНА Е. В., ГЛЕБОВ В. А. и др. 2005. — 520 с. Цена — 1100 руб.
- 9 **Металловедение и термическая обработка стали и чугуна.** Справ. изд. в трех томах. Под ред. А. Г. РАХШТАДТА и др. Т. 3. Термическая и термомеханическая обработка стали и чугуна. 2007. — 920 с. Цена — 1650 руб.
- 10 **Методы измерения твердости.** КОЛМАКОВ А. Г., ТЕРЕНТЬЕВ В. Ф., БАКИРОВ М. Б. 2005. — 150 с. Цена — 220 руб.
- 11 **Методы статистического анализа механических испытаний.** АГАМИРОВ Л. В. 2004. — 128 с. Цена — 132 руб.
- 12 **Непрерывное литье алюминиевых сплавов.** НАПАЛКОВ В. И., ЧЕРЕПОК Г. В., МАХОВ С. В., ЧЕРНОВОЛ Ю. М. 2005. — 512 с. Цена — 440 руб.
- 13 **Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания.** Справочник. Перевод с нем. 2010. — 420 с. Цена — 1980 руб.
- 14 **Основы проектирования металлургических заводов.** АВДЕЕВ В. А., ДРУЯН В. М., КУДРИН Б. И. 2002. — 464 с. Цена — 880 руб.
- 15 **Стандартные методы контроля качества металлических материалов, сварных и паяных соединений.** Л. П. ГЕРАСИМОВА. Справочник 2007. — 664 с. Цена — 1100 руб.
- 16 **Художественная обработка металлов давлением.** ЛУКАШКИН Н. Д., КОХАН Л. С., МОЧАЛОВ Н. А. Справочник. 2006. — 448 с. Цена — 440 руб.

- 17 **Энциклопедический словарь по металлургии.** В двух томах. Гл. редактор Н. П. ЛЯКИШЕВ. 2000. — 821 с. Цена — 1100 руб.

НАУЧНЫЕ ИЗДАНИЯ

- 1 **Броневые стали.** ГЛАДЫШЕВ С. А., ГРИГОРЯН В. А. 2009. — 520 с. Цена — 550 руб.
- 2 **Вестник XXI. 15 лет РАЕН. Горно-металлургическая секция (геологоразведка, горное дело, металлургия).** Сб. статей. АРЕНС В. Ж., ХЧЕЯН Г. Х., КОЗЛОВСКИЙ Е. А. и др. 2005. — 456 с. Цена — 440 руб.
- 3 **Вестник XXI. РАЕН. Горно-металлургическая секция (геологоразведка, горное дело, металлургия).** Сб. статей. АРЕНС В. Ж., ХЧЕЯН Г. Х., КОЗЛОВСКИЙ Е. А. и др. 2007. — 384 с. Цена — 440 руб.
- 4 **Внутреннеокисленные и внутреннеазотированные наноматериалы.** ЛЕВИНСКИЙ Ю. В. 2007. — 400 с. Цена — 440 руб.
- 5 **Микродуговое окисление (теория, технология, оборудование).** СУМИНОВ И. В., ЭПЕЛЬФЕЛЬД А. В., ЛЮДИН В. Б. и др. 2005. — 368 с. Цена — 352 руб.
- 6 **Микролегированные стали для северных и уникальных металлических конструкций.** ОДЕССКИЙ П. Д., СМЕРНОВ Л. А., КУЛИК Д. В. 2006. — 176 с. Цена — 330 руб.
- 7 **Модификаторы и технологии внепечной обработки железоуглеродистых сплавов.** РЯБЧИКОВ И. В. 2008. — 400 с. Цена — 440 руб.
- 8 **Нанопорошки в производстве композитов.** ПОПОВ В. А., КОБЕЛЕВ А. Г., ЧЕРНЫШЕВ В. Н. 2007. — 336 с. Цена — 440 руб.
- 9 **Непрерывная разливка металлов.** БРОВМАН М. Я. 2007. — 484 с. Цена — 506 руб.
- 10 **Оборудование для внепечной обработки стали.** ПАСЕЧНИК Н. В., СИВАК Б. А., ПРОТАСОВ А. В. — 2010. — 350 с. — Цена 506 руб.
- 11 **Пластометрические исследования металлов.** МОЧАЛОВ Н. А., ГАЛКИН А. М., МОЧАЛОВ С. Н., ПАРФЕНОВ Д. Ю. 2003. — 318 с. Цена — 264 руб.
- 12 **Производство металлических слоистых композиционных материалов.** КОБЕЛЕВ А. Г., ЛЫСАК В. И., ЧЕРНЫШЕВ В. Н. и др. 2002. — 496 с. Цена — 220 руб.
- 13 **Производство профильных труб.** ДАНЧЕНКО В. Н., СЕРГЕЕВ В. В., НИКУЛИН Э. В. 2003. — 224 с. Цена — 275 руб.
- 14 **Разработка САПР технологических процессов литья.** НЕУСТРОЕВ А. А., МОИСЕЕВ В. С., СМЫКОВ А. Ф. 2005. — 213 с. Цена — 275 руб.
- 15 **Сверхвысокотемпературные композиционные материалы.** КОСТИКОВ В. И., ВАРЕНКОВ А. Н. 2003. — 560 с. Цена — 418 руб.
- 16 **Слоистое разрушение сталей и сварных соединений.** ГЛАДШТЕЙН Л. Н., ОДЕССКИЙ П. Д., ВЕДЯКОВ И. И. 2009. — 240 с. Цена — 352 руб.
- 17 **Стали с высоким сопротивлением экстремальным воздействиям.** ОДЕССКИЙ П. Д., КУЛИК Д. В. 2008. — 239 с. Цена — 352 руб.
- 18 **Сталь нового поколения в уникальных сооружениях.** ОДЕССКИЙ П. Д., КУЛИК Д. В. 2005. — 176 с. Цена — 246 руб.
- 19 **Теория и технология доменной плавки.** ТАРАСОВ В. П., ТАРАСОВ П. В. 2007. — 284 с. Цена — 440 руб.
- 20 **Термическая обработка сварных соединений титановых сплавов.** ЛЯСОЦКАЯ В. С. 2003. — 352 с. Цена — 308 руб.
- 21 **Футеровка дуговых электросталеплавильных печей.** КАЩЕЕВ И. Д., БАСЬЯС И. П., ФАРАФОНОВ Г. А., СИЗОВ В. И. 2010. — 192 с. Цена — 385 руб.
- 22 **Химико-термическая обработка жаропрочных сталей и сплавов.** АБРАИМОВ Н. В., ЕЛИСЕЕВ Ю. С. 2001. — 622 с. Цена — 330 руб.
- 23 **Экология кузнечно-штамповочного производства.** ЗИМИН Ю. А. 2002. — 200 с. Цена — 132 руб.

ПРОИЗВОДСТВЕННО-ПРАКТИЧЕСКИЕ ИЗДАНИЯ

- 1 **Водород в конструкционных сталях.** КАСАТКИН Г. Н. 2003. — 336 с. Цена — 330 руб.
- 2 **Изготовление художественных отливок.** Под ред. В. А. ВАСИЛЬЕВА. 2001. — 303 с. Цена — 264 руб.
- 3 **Кислород, азот, аргон. Безопасность при применении.** ФАЙНШТЕЙН В. И. 2005. — 96 с. Цена — 385 руб.
- 4 **Слитки из алюминиевых сплавов с магнием и кремнием для прессования. Основы производства.** МАКАРОВ Г. С. 2011. — 528 с. Цена — 880 руб.

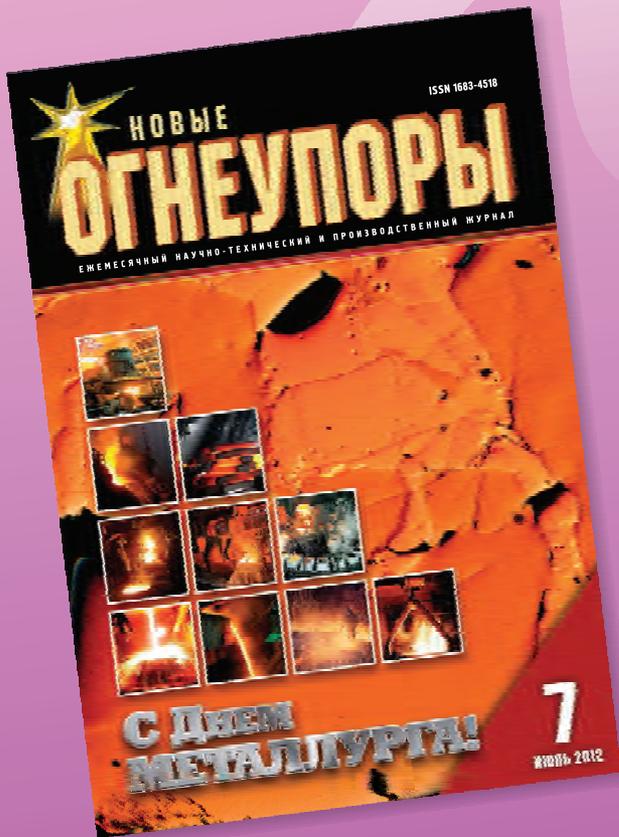
■ Издательство выпускает также специализированные журналы по металлургии «Сталь» и «Новые огнеупоры»

■ Адрес: 127006, Москва, Старопименовский пер., дом 8, строение 1-1А

■ Заказ книг, журналов и справки: тел. (495) 699-97-85, 755-90-91, факс (495) 755-90-40, e-mail: info@imet.ru, <http://www.imet.ru>

Цены указаны с НДС (ставка НДС — 10 %) без стоимости доставки

2013



**ПОЛУЧИТЕ
ПРОФЕССИОНАЛЬНУЮ
ИНФОРМАЦИЮ!**

Адрес издательства:
127006, Москва,
Старопименовский пер.,
д. 8, строение 1-1А
Телефоны:
(495) 699 97 85, 755 90 91
www.imet.ru

**Подписаться на журнал
можно в издательстве
(с любого месяца)**

- Цена одного номера журнала без стоимости пересылки 770 рублей (с учетом 10 % НДС)
- Заявку на подписку отправлять по факсу: (495) 755 90 40 или по e-mail: info@imet.ru, ogneupor@imet.ru

**Подписку можно также оформить
через агентства:**

- ООО «Урал-Пресс»: тел. (495) 789 86 36
- АРЗИ: Объединенный каталог «Пресса России» (индекс 87595)
- Роспечать: Каталог «Газеты. Журналы» (индексы 81376 и 82708)



12-15 ноября 2013

Москва, ВВЦ, пав. 69, 75

19-я Международная промышленная выставка

Металл-Экспо'2013



Международная выставка
металлопродукции и металлоконструкций
для строительной отрасли

МеталлСтройФорум'2013



Международная выставка
оборудования и технологий
для металлургии и металлообработки

МеталлургМаш'2013



Международная выставка
транспортных и логистических
услуг для предприятий ГК

МеталлТрансЛогистик'2013

www.metal-expo.ru



Оргкомитет выставки:
тел./факс +7 (495) 734-99-66

Генеральный информационный партнер:
специализированный журнал «Металлоснабжение и сбыт»



Рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный спектрометр **S8 TIGER**

- Определение химического состава сырьевых материалов, огнеупоров
- Простая и быстрая пробоподготовка твердых и порошкообразных материалов
- Анализ элементов от бериллия до урана
- Диапазон измеряемых концентраций от долей ppm до 100%
- Воспроизводимость 0,05 % отн.
- Быстрый обзорный анализ и получение полуколичественных результатов без использования стандартных образцов
- Современное программное обеспечение **SPECTRA^{plus}**

Настольный рентгеновский дифрактометр **D2 PHASER**

- Качественный и количественный фазовый анализ
- Определение степени кристалличности
- Характеристики фазы (параметры ячейки, размер кристаллитов, микронапряжения)
- Определение кристаллических структур
- Широкий спектр прободержателей стандартного промышленного размера (Ø 51.5 мм) для различных задач



Рентгеновский дифрактометр **D8 ADVANCE**

- Качественный и количественный анализ кристаллических фаз
- Определение размеров кристаллитов
- Анализ фазовых переходов при изменении температуры, влажности и давления с использованием соответствующих камер
- Определение остаточных напряжений
- Быстрая съемка при помощи позиционно-чувствительного детектора
- Автоматический режим сбора данных и дальнейшая обработка результатов программным пакетом **DIFFRAC^{plus}**

xray@bruker.ru

www.bruker.ru

ООО «Брукер»

Россия, 119017, Москва,
ул. Пятницкая, 50/2, стр. 1
Тел.: (495) 517 92 84, 517 92 85
Факс: (495) 517 92 86

Региональные представительства:

Санкт-Петербург: (812) 323-4609
Екатеринбург: (343) 257-8592
Казань: (987) 290-8189
Нижний Новгород: (831) 416-0660
Новосибирск: (983) 121-6389