



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

- 
- ▲ **ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ**
 - ▲ **СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ**
 - ▲ **ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ**
 - ▲ **ТЕПЛОТЕХНИКА**
 - ▲ **НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ**
 - ▲ **КАЧЕСТВО И СЕРТИФИКАЦИЯ**
 - ▲ **ЭКОНОМИКА И РЫНОК**
 - ▲ **ИЗОБРЕТЕНИЯ**
 - ▲ **ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА**

2

ФЕВРАЛЬ 2013



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

25-28 июня 2013 г.

Россия, Москва,
ЦВК «Экспоцентр»,
павильон 3

УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!
Приглашаем вас посетить стенд
ООО «Интермет Инжиниринг»,
журналов «Сталь» и «Новые огнеупоры»

При содействии
ЦВК «Экспоцентр»



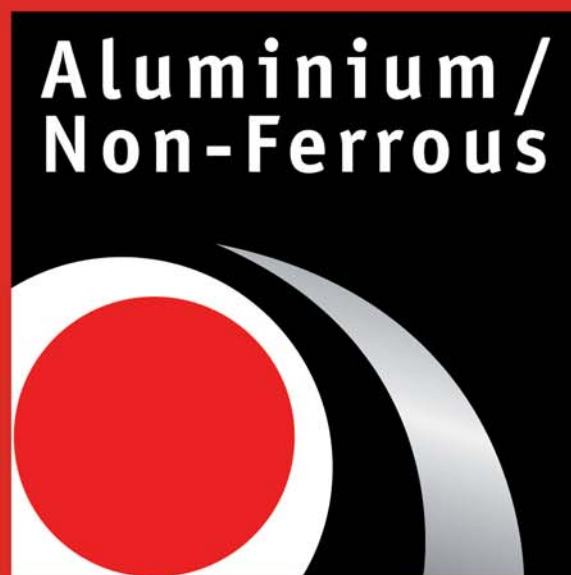
О Р Г А Н И З А Т О Р Ы :



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



Международная выставка
производителей
труб и трубопроводов



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



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

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.	ПРЕСНЯКОВ А. П.
ВИСЛОГУЗОВА Э. А.	ПРИМАЧЕНКО В. В.
ВЯТКИН А. А.	ПЫРИКОВ А. Н.
ГОРОХОВСКИЙ А. М.	СЕМЧЕНКО Г. Д.
ГУРИН В. Н.	СИЗОВ В. И.
ДАВЫДОВ С. Я.	СОКОВ В. Н.
ДОРОГАНОВ В. А.	СОКОЛОВ В. А.
ДРУЖИНИН Г. М.	СТОРОЖКОВ Ю. П.
ЖЕЛЕЗНЯК Е. В.	СУВОРОВ С. А.
ИЛЬЮЩЕНКО А. Ф.	СУЗДАЛЬЦЕВ Е. И.
КОНАКОВ В. Г.	ТАРАСОВСКИЙ В. П.
КРАСОВИЦКИЙ Ю. В.	ТРАВИЦКОВА А. Н.
ЛУКИН Е. С.	ШВЕЙКИН Г. П.

Научные редакторы **Г. Г. Гаврик, А. Н. Силицына**
Художник-дизайнер **Е. С. Благовидов**
Компьютерная верстка **Е. С. Благовидова**
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.imu.ru; 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 в типографии ФГУП Издательство «Известия»
127994, Москва, Пушкинская пл., 5
Тел.: (495) 694-36-36, 694-30-20

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 18.02.13. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная
Офсетная печать. Усл. печ. л. 9,25
Уч.-изд. л. 9,07. Заказ 3024

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Словиковский В. В., Гуляева А. В. Эффективная футеровка сталеразливочного ковша 3

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Шевченко В. П. Природное сырье Республики Узбекистан для получения сверхтонкого базальтового волокна 6

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Перельман Г. В. Опыт компьютерного проектирования и выбор геометрии формирующих поверхностей оснастки для вытяжки стержневых заготовок на шнековых прессах ... 9

Тимохова М. И. Исследование некоторых факторов эксплуатационной устойчивости мелющих тел 17

ТЕПЛОТЕХНИКА

Бамборин М. Ю., Колесников С. А. Формирование теплопроводности углерод-углеродных композиционных материалов 22

* * *

Поздравляем юбиляра

К 75-летию **Юрия Ефимовича Пивинского**. 28

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Горбачев Д. В., Стрельцов С. А. Получение и некоторые свойства спеченной алюмосиликатной керамики на основе ВКВС. Часть I 30

Йон Чен, Джинкун Ю, Минглиан Ган, Шивен Сун, Чанпин Чен Исследование и применение магнезиальнофорстеритового сухого вибрационного материала для промежуточного ковша. 41

Белогурова О. А., Гришин Н. Н. Муллитокордиеритовые теплоизоляционные материалы из ставролита 45

Досовицкий Г. А., Богатов К. Б., Волков П. А., Михлин А. Л., Досовицкий А. Е. Влияние добавки бора на морфологию и функциональные свойства нанодисперсных порошков алюмоиттриевого граната, активированного европием 50

Хмельев А. В. Получение корундового порошка СВС-методом 56

ЭКОНОМИКА И РЫНОК

Статистика

Производство отдельных видов продукции черной металлургии в России в октябре 2012 г. 64

Производство отдельных видов прочих неметаллических минеральных продуктов в России в октябре 2012 г. 64

Мировое производство чугуна в октябре 2012 г. и за январь – октябрь 2011–2012 гг. 65

Мировая выплавка стали в октябре 2012 г. и за январь – октябрь 2011–2012 гг. 66

Производство цемента в разных странах мира в 2010–2011 гг. 67

Производство огнеупоров в Китае по видам в основных регионах 68

ИЗОБРЕТЕНИЯ

Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам 69

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

В ученых советах вузов, отраслевых и академических институтов. 71

Abstracts. 73

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Slovikovskii V. V., Gulayeva A. V. Effective steel-teeming ladles' lining 3

RAW MATERIALS

Shevchenko V. P. Natural raw materials of the Republic of Uzbekistan for superfine basalt fiber 6

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Perel'man G. V. The computer-assisted design and the selection of the shape-generating molding tools for bar forgings drawing at the screw extruders 9

Timokhova M. I. Investigation of some operational stability factors for grinding media 17

HEAT ENGINEERING

Bamborin M. Yu., Kolesnikov S. A. The heat conductivity formation for carbon-carbon composite material. 22

* * *

Congratulation

The 75th birthday of **Yurii Efimovich Pivinskii** 28

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Gorbachev D. V., Strel'tsov S. A. The process for making sintered aluminum-silicate ceramics on base of highly concentrated ceramic bonding suspensions and some of its features. Part I 30

Yong Chen, Jinkun Yu, Mingliang Gan, Shifeng Song, Changping Chen. Study and Application on Magnesia-Forsterite Dry Vibration Material for Tundish. 41

Belogurova O. A., Grishin N. N. Mullite-cordierite heat-insulating staurolite-based materials 45

Dosovitskii G. A., Bogatov K. B., Volkov P. A., Mikhlin A. L., Dosovitskii A. E. The boron doping influence on the morphology and performance properties of nanodisperse aluminum-yttrium garnet's powder, activated by europium 50

Hmelev A. V. Corundum powder production by the self propagating high-temperature synthesis method. 56

ECONOMICS AND MARKET

Statistics

The manufacturing of specific groups of ferrous metallurgy products in Russia in September 2012. 64

The manufacturing of specific groups of other nonmetallic mineral product in Russia in September 2012 64

World production of iron in June and in January – September 2012 65

World production of steel in June and in January – September 2012 66

Cement production in the different countries in 2010–2011 67

Production of refractories in China by type in key regions ... 68

INVENTIONS

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

INFORMATION

In the Academic Councils of higher educational institutes, industry research centers and academic institutes. 71

Abstracts. 73

УДК 621.746.32:666.762.16.043.1

ЭФФЕКТИВНАЯ ФУТЕРОВКА СТАЛЕРАЗЛИВОЧНОГО КОВША

Проанализированы причины малой стойкости футеровки сталеразливочных ковшей, а также нарушения сифонной проводки. Разработан высокотемпературный клей и подобраны наиболее химически стойкие огнеупорные материалы. Рассмотрен режим работы сталеразливочных ковшей мартеновского цеха Ревдинского метизно-металлургического завода (г. Ревда). По результатам работы применены огнеупоры МКРАП взамен шамотных изделий и разработанный авторами кладочный раствор, что привело к увеличению стойкости кладки ковшей на 30–50 %. Применение высокостойкого, высокотемпературного клея в сифонной проводке уменьшило потери металла.

Ключевые слова: скалывание огнеупорных изделий, огнеупорный клей, окат футеровки, термостойкость, алюмохромфосфатное связующее.

Работа по повышению стойкости футеровки сталеразливочных ковшей была проведена в мартеновском цехе ОАО «Ревдинский метизно-металлургический завод» (г. Ревда). Футеровку стен и дна сталеразливочных ковшей объемом 22,98 м³ на этом предприятии изготавливали из трех-четырех окатов огнеупорных изделий. Огнеупорные материалы представлены шамотными изделиями марок ШБ-9, ШКУ-32/16, шамотными мертелями МШ28, МШ31, огнеупорной глиной и хромбетоном. Температура службы футеровки рабочего оката 1600–1650 °С, основность CaO/SiO₂ шлака 1,5–2,2, содержание FeO от 10 до 25 %. Сушка и разогрев футеровок при запуске ковша в эксплуатацию принудительные и продолжаются в течение 1–2 ч. При кладке стен горизонтальные швы изделий промазывали шамотным мертелем на связке из жидкого натриевого стекла, а вертикальные швы нет.

Изучение разгаров кладки ковшей после службы показало, что износ футеровки происходит вследствие скалывания изделий из-за термоударов при сливе и наливе расплава и разогреве футеровки после ремонта. Кроме того, происходит химическое взаимодействие огнеупора с реагентами плавки, особенно в области вертикальных швов, где реагенты шлака проникают в глубину на расстояние до 50 мм, и абразивный износ рабочего оката в области дна ковша при падении струи металла на кладку. Повышенный износ футеровки в районе шлакового пояса обусловлен колебаниями расплава при эксплуатации ковша.

По нашему мнению, такая футеровка имеет ряд недостатков. Наличие трех-четырех окатов в кладке приводит к недопустимо большому количеству швов. Малые (230 мм) по длине огнеупорные изделия при такой кладке имеют клинча-

тость 3–4 мм, что способствует выпадению отдельных изделий из рабочего оката при эксплуатации. К недостаткам относится применение при кладке шамотного мертеля на связке из жидкого натриевого стекла, который имеет низкие показатели физико-механических свойств, не соответствующие производимому металлургическому переделу. Используемые шамотные изделия работают при эксплуатации ковша на пределе физико-механических свойств. Вертикальные швы кладки не промазываются шамотным мертелем при ремонтах футеровок ковшей, что приводит к проникновению реагентов шлака и металла в швы и, как следствие, вызывает повышенный коррозионный износ, а также ведет к возникновению термонапряжений в кладке при каждом наливе и сливе расплава ввиду высокого температурного коэффициента линейного расширения металла и шлака по сравнению с этим показателем огнеупорных изделий. Недопустимо мало время сушки и разогрева кладки после ремонта и при эксплуатации ковша (1–3 ч). Охлаждение футеровки ковша после разливки металла водой приводит к недопустимым по величине термоударам, вызывающим разрушение рабочего оката после 4–5 сливов, т. е. после 2–3 плавов, так как шамотные огнеупорные изделия должны иметь по стандарту 3–4 водяных теплосмен (1300 °С – вода) и 20–25 воздушных теплосмен (1200 °С – воздух 20 °С). При охлаждении водой горячей футеровки могут возникать аварийные ситуации при эксплуатации ковшей из-за локального выпадения кладки при службе.

Техническими и технологическими службами предприятия не составляются «разгары» футеровки сталеразливочных ковшей в результате службы, что не позволяет успешно проводить ра-

боты по повышению ее стойкости. Не контролируется скорость подъема температуры кладки ковшей при сушке и разогреве, что может привести к повышенному парообразованию в футеровке ковша, особенно в кладочных швах, где начальная влажность шамотного мертеля от 40 до 50 %. Повышенное парообразование вызывает преждевременное разрушение межзеренных связей в структуре огнеупорных изделий и, как следствие, снижение стойкости кладки. Metallургами мартеновского цеха при технологических остановках ковша производится чистка ковша от шлака, не предусмотренная технологическим регламентом. При очистке шлака частично разрушается рабочая часть кладки, так как вместе со шлаком отбивается и часть огнеупора, которая пропитана шлаком на 15–20 мм, что ведет к повышенному износу кладки.

Для повышения стойкости футеровки сталеразливочных ковшей необходимо было обеспечить ее равностойкость в различных зонах. С целью создания равностойкой футеровки были предложены следующие мероприятия:

- рабочий окат дна выкладывать муллитовыми огнеупорными изделиями;
- рабочий окат стен выполнять муллитокремнеземистыми изделиями МКРАП-45 № 9 и № 16 с использованием высокоогнеупорного мертеля ММЛ-62 (ТУ 6137–80) в качестве кладочного раствора;
- в кладочном растворе использовать алюмохромфосфатную связку (АХФС);
- кладку стен выполнять 2-слойной с целью повышения стойкости футеровки за счет увеличения клинчатости изделий, а также экономии расхода огнеупоров в рабочем слое, что позволяет увеличить рабочий объем ковша на 20–25 %;
- кладочный раствор нового состава использовать как в горизонтальных, так и в вертикальных швах;
- футеровку охлаждать паровоздушной смесью;
- исключить удаление шлака после слива расплава.

Опытные футеровки прошли испытания в промышленных условиях на трех сталеразливочных ковшах. Для проведения испытаний использовали огнеупорные изделия и мертель производства Богдановичского ОАО «Огнеупоры».

Аварийных ситуаций во время службы опытных ковшей не наблюдалось, кампании заканчивались из-за локального износа отдельных участков рабочего оката стен и дна. Второй ряд огнеупорной кладки имел незначительные разрушения глубиной 10–20 мм и площадью 30–50 см². Кампании ковшей составили 16, 15 и 14 плавов, тогда как среднестатистическая стойкость футеровки

ковшей со стандартными традиционно применяемыми схемами составляла 10,6 плавки. Стойкость футеровки сталеразливочных ковшей увеличилась примерно на 38 %.

Разливка стали в мартеновском цехе предприятия ведется сифонным способом. Довольно часто на стыке сифонных труб происходит протечка металла, что приводит к браку металла, остановке процесса разливки и аварийным ситуациям. Протекающий металл для дальнейшего использования не годен ввиду загрязнения его различными материалами сифонных каналов. Для уменьшения количества протечек на 30–40 % авторами было предложено применить высокоогнеупорный клей на основе корундового заполнителя, АХФС и огнеупорной глины. Состав клея: корундовый заполнитель фракции 0,5–0,063 мм 50 %, АХФС, разбавленная водой до плотности 1,25 г/см³, 40 %, огнеупорная глина, содержащая не менее 28 % Al₂O₃, 10 % [1–3]. Для получения требуемой плотности связки поставляемую на завод АХФС разводят водой в пропорции 1:1. Физико-механические показатели клея: огнеупорность не ниже 1770 °С, термостойкость 24 воздушные теплосмены, предел прочности при сдвиге не менее 6,5 МПа, растекаемость не менее 70–90 мм, осадка конуса не менее 11 см, линейная усадка 0 при температуре служба 1230 °С, 1,6 % при 1400 °С, 2,0 % при 1600 °С, кажущаяся плотность не менее 1,8 г/см³, открытая пористость не менее 23 %, предел прочности при сжатии не менее 35 МПа. Расход клея 5–6 % на 1 м³ сифонных трубок.

Порядок приготовления клея: сначала в смеситель заливается 80 % АХФС, потом отдельными порциями добавляются расчетные количества заполнителя и глины. Перемешивание длится 6–8 мин. Доводка клея осуществляется добавлением оставшегося связующего.

Клей изготавливают в смесителе принудительного действия (растворомешалка, бетономешалка, турбулентный смеситель). Приготовление клея вручную не приводит к желаемым результатам в связи с тем, что использование вязкой связки и порошка, содержащего большое количество пылевидной фракции, вызывает окомкование порошка. Получить в таких условиях однородную, гомогенную массу не представляется возможным.

В качестве заполнителя может быть использован довольно дорогостоящий электрокорунд или отходы абразивных заводов (Косулинский абразивный завод, Челябинский абразивный завод), не требующие дополнительного помола и имеющие низкую стоимость, но в их составе имеются примеси железа и карбида кремния. Примеси существенно не ухудшают физико-механические свойства клея, однако требуется определенная

технология его затворения. Через 5–10 мин после введения в клей всего связующего АХФС начинается вспучивание клея вследствие реакции между примесями железа и карбида кремния, поэтому раствор клея после приготовления необходимо выдерживать, периодически его перемешивая, в течение 2,0–2,5 ч до прекращения реакции. Клей необходимо использовать в течение 7–8 ч от момента его приготовления. Сроки схватывания клея можно регулировать введением активизирующих добавок, например каустического магнезита. Сифонные трубки окунают в клей стыковой частью. Испытания отдельных участков сифонной проводки с использованием клея показали увеличение стойкости более чем на 30 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Большое количество окатов в футеровке сталеразливочных ковшей и отсутствие кладочного раствора в вертикальных швах приводит к локальному разрушению футеровки после 4–5 плавов. Стыки трубок при сифонной разливке имеют недопустимо большие колебания по размерам, что приводит к протечкам металла и аварийным остановкам процесса разлива в мартеновском цехе.

Мероприятия, предложенные авторами, позволяют повысить стойкость кладки сталеразливочных ковшей на 20–40 % и исключить протечки металла через стыки трубок сифонной проводки. Опытные футеровки прошли промышленные испытания в сталеразливочных ковшах ОАО «Ревдинский метизно-металлургический завод».

Библиографический список

1. **Словиковский, В. В.** Высокотемпературный клей в футеровках тепловых агрегатов цветной металлургии / В. В. Словиковский, В. М. Корнеев, Ю. Н. Рожин. — И. Л. ЦНТИ, г. Свердловск. — 1989. — № 89. — С. 47.
2. **Словиковский, В. В.** Высококачественный, высокотемпературный огнеупорный клей для вращающихся печей / В. В. Словиковский, С. П. Каменских, С. Г. Дойлидов, Е. Н. Щербаков // Сб. трудов, 7-й конференции «Алюминий Урала-2002», г. Краснотурьинск, 2002 г. — С. 101, 102.
3. **Словиковский, В. В.** Экспресс-методы определения свойств огнеупорных материалов во время эксплуатации / В. В. Словиковский, О. А. Коняева, В. П. Плещёв // Цветные металлы. — 2010. — № 12. — С. 29–31. ■

Получено 12.11.12

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

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

METALFORUM
Exhibition of Metallurgy,
Foundry and Metal Industry

METALFORUM 2013

4–7 июня 2013 г.
г. Познань, Польша

Международная выставка по металлургии, литью и металлообработке

Профили выставки:

- Добыча и переработка руд черных и цветных металлов
- Сырье металлургического производства – руды и концентраты, лом, отходы и шлаки
- Машины и оборудование для металлургии – **плавильные, отжиговые печи**, литейные ковши и литейные и формовочные машины, прокатные станы, волочильное, намоточное и обрезное оборудование
- Прессы и экструдеры. Молоты и **печи для термообработки**
- Оборудование для производства труб и проволоки, листа и фольги
- Материалы и добавки – **огнеупоры**, смеси, стержни, опоки
- Машины и оборудование для очистки и снятия напряжений в отливках
- Машины и оборудование для порошковой металлургии
- Металлы, сплавы черных и цветных металлов и изделия из них
- Трубы, проволока, пружины, кабели, цепи, продукция порошковой металлургии
- Металлоконструкции для промышленности и строительства, инструмент
- Научно-исследовательские разработки, услуги, программное обеспечение и т. п.

<http://www.expoclub.ru/>

УДК 666.193.2

ПРИРОДНОЕ СЫРЬЕ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХТОНКОГО БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА

Изучали основные залежи минерального сырья Узбекистана — базальты, диабазы, известняковые минералогические и химические структуры. Для производства супертонкого базальтового волокна были разработаны составы с температурой плавления 1360 – 1380 °С на основе этих сырых материалов. Было достигнуто уменьшение температуры плавления введением добавок, имеющих состав, принадлежащий системе $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$. С помощью оптимизации процесса плавления было получено супертонкое базальтовое волокно с низкой теплопроводностью.

Ключевые слова: минеральное сырье Узбекистана, супертонкое базальтовое волокно, температура плавления, свойства.

ВВЕДЕНИЕ

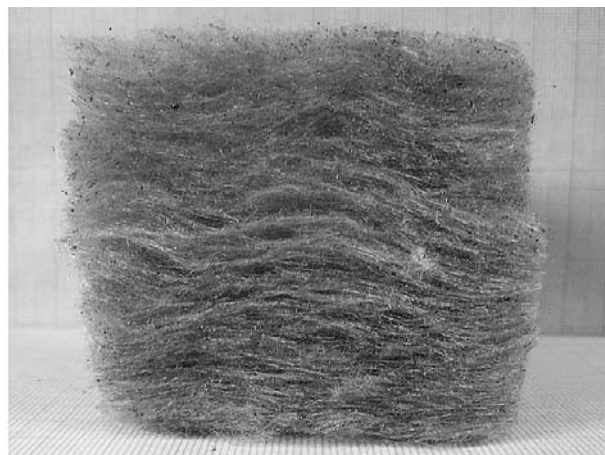
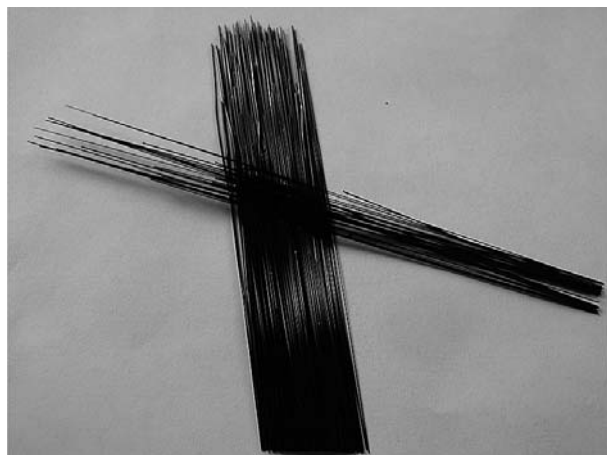
Минеральные волокна в последние десятилетия признаны одной из перспективных групп материалов. В передовых промышленных странах мира производство минеральной ваты и волокна различных марок на основе природного минерального сырья неуклонно растет и в настоящее время составляет более 30 кг в год на одного жителя [1–5]. Интерес к минерально-волокнистым материалам основан на возможности решения с их помощью проблем теплоизоляции, энергосбережения, разработки материалов с высокими механическими характеристиками, а также создания производств, ориентированных на развитие инновационных технологий с использованием местного минерального сырья [6–8]. Значительный прогресс в аэрокосмической технике связан с созданием и развитием волокнистых материалов. К настоящему времени в мире разработана волокнистая керамическая теплоизоляция для защиты космических кораблей и тепловых агрегатов специального назначения [5].

Базальтовое волокно занимает промежуточное положение между стекловолокном и углеродным волокном. Перспективу широкого промышленного использования базальтового волокна определяет комплекс его сравнительно высоких термомеханических свойств, коррозионная устойчивость, термостойкость и огнеупорность в сочетании с дешевизной и доступностью сырьевой базы во многих регионах мира. Химический и минеральный составы пород определяют технологию и параметры операций обработки минерального сырья для получения базальтового волокна с требуемыми характеристиками.

МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА

Горные породы вулканогенного происхождения — базальты, диабазы, порфиристы и другие ультраосновные горные породы — неисчерпаемый источник сырья для производства минеральной ваты, так как из 1 т базальтовой породы можно произвести до 40–60 м³ волокна. Эффузивные породы типа базальтов и диабазов, как правило, представлены мощными, легкодоступными поверхностными залежами, что определяет перспективу развития технологий производства минеральных волокон с использованием большей части базальтовых пород. Минеральный состав основных базальтов включает от 46 % и более SiO_2 . Температура их плавления зависит в основном от содержания Al_2O_3 . Плавление начинается при температуре выше 1300 °С, если содержание Al_2O_3 составляет более 15 %.

Сопоставление химического состава сырья различных месторождений и свойств целевого минерального волокна [3, 8–10] показало, что среди государств СНГ требованиям, предъявляемым к сырьевым материалам для производства базальтовых волокон, наилучшим образом отвечают базальты Украины. Данные о составах шихт на основе пригодного для производства супертонкого базальтового волокна минерального сырья Средне-Азиатского региона ограничены. Анализ сырьевой базы Узбекистана показал, что такое минеральное сырье, как габбро-базальты, диабазы, известняки, удовлетворяет по содержанию основных оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , FeO) требованиям, предъявляемым к химическому составу минералов, используемых для производства базальтового волокна марок БСВ, БСТВ [11, 12]. Подбор составов шихт на основе указанных видов



Первичное и целевое базальтовое волокно на основе минерального сырья Узбекистана. $\times 40$

сырья и сопоставление их химического состава с возможным межфазным взаимодействием согласно данным о соответствующих диаграммах состояния [13, 14] показал, что температурный диапазон их плавления может находиться примерно в интервале 1400–1700 °С.

Проведение промышленного процесса при таких условиях связано со значительным потреблением энергоресурсов и с быстрым износом технологического оборудования, в частности плавильного отделения печи и фильеров, что нежелательно. Такое ограничение определило необходимость поиска составов шихт с более низкими температурами плавления и удовлетворительной вязкостью, позволяющих получить базальтовое волокно с повышенными теплоизоляционными свойствами. Низкая теплопроводность могла обеспечиваться в первую очередь размерными параметрами волокна: толщиной менее 0,7 мкм при длине волокна более 150 мм. В соот-

ветствии с условиями имеющегося производства получение такого волокна требовало создания шихт с температурами плавления ниже 1500 °С и, соответственно, низкой вязкостью.

ПОДБОР СОСТАВОВ ШИХТ С ТЕМПЕРАТУРОЙ ПЛАВЛЕНИЯ НИЖЕ 1450 °С НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТОВ УЗБЕКИСТАНА

Разработка оптимального содержания компонентов шихт была основана на модификации химического состава подобранных шихт, рекомендуемых для производства базальтового волокна [5]. Химический состав минерального сырья Узбекистана и сырьевых отходов, использованных для разработки составов шихт в промышленном производстве базальтового волокна, приведен в таблице. Предполагалось, что понижение температуры плавления шихты может быть достигнуто введением добавок, содержащих оксид фосфора. Химический состав шихты для производст-

Основной химический состав минерального сырья Узбекистана, использованного для получения ультратонкого базальтового волокна

Сырье	Содержание, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₃	и.м.п.п.
Известняк Карахтайского месторождения	0,45	0,16	0,14	55,12	0,64	—	—	42,35
Габбро-базальтоиды Акчинского месторождения	46,22	8,35	19,32	16,97	6,95	—	—	2,17
Базальт Османсайского месторождения ^{*1}	47,05	15,74	7,34	8,45	5,44	4,99	0,05	7,94
Фосфоросодержащая добавка ^{*2}	7,58–8,67	1,15–7,66	0,47–12,06	78,07–43,32	3,44–0,89	0,12–0,07	0,08–0,01	18,60

^{*1} Содержит 1,39 % FeO.

^{*2} Содержит 56,88 % P₂O₅.

ва супертонкого базальтового волокна, %: SiO_2 45,86–60,12, Al_2O_3 13,37–16,98, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ 13,64–14,74, CaO 10,05–14,65, MgO 0,64–1,21, R_2O 4,99–5,43, SO_3 0,05–0,08, P_2O_5 7,34–9,12, $\Delta t_{\text{прк}}$ 7,94–18,60.

При исследовании состава исходных сырьевых компонентов, свойств шихт и целевого базальтового волокна проводили анализ химического состава, микроструктурный и рентгенофазовый анализы, определение температуры плавления, теплопроводности.

Технологический процесс получения супертонкого базальтового волокна на основе базальтов Османского месторождения включал двухстадийный этап плавления. Первичное плавление обеспечивало взаимодействие между исходными компонентами в расплаве при 1360–1380 °С. Охлажденный расплав представлял стеклообразную массу черного цвета. Из этой массы после вторичного плавления, при котором достигалась полная однородность расплава, получали целевое базальтовое супертонкое волокно. На рисунке представлены микрофотографии первичных и целевых базальтовых волокон. Масса базальтовой ваты без уплотнения в исходном состоянии составляла 14,7 кг/м³, коэффициент упругости базальтовых волокон превышал 87 %.

Для оценки возможности практического использования базальтового волокна при температурах до 700 °С исследовали его кристаллизационную способность. По результатам рентгеноструктурного анализа базальтовые волокна в исходном состоянии имели стекловидную структуру, устойчивую до 300 °С. После термообработки при 800 °С установлено появление кристаллических фаз, основные из которых (авгит, гематит, магнетит) существовали до 900 °С. Длина нитей находилась в интервале 120–154 мм при толщине волокна 0,45–0,98 мкм.

При исследовании теплопроводности, наиболее важного эксплуатационного параметра базальтового волокна (предусматривалось создание тепловой изоляции для турбин), определяли теплопроводность смеси волокон диаметром 0,4–1,2 мкм при изменении плотности от 1,12 до 1,32 г/см³. Установлено повышение теплопроводности в температурном интервале 25–700 °С от 0,0373 до 0,2047 Вт/(м·ч·град) от 0,03214 до 0,1762 ккал/(м·ч·град). Промышленные испытания тепловой изоляции лопаток турбин на основе супертонкого базальтового волокна с указанными свойствами имели срок службы более 4 лет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование свойств базальтового волокна и тепловой изоляции показали целесообразность ис-

пользования минерального сырья Узбекистана для промышленного производства супертонкого базальтового волокна и разработки теплоизоляционных изделий на его основе.

Библиографический список

1. **Жилин, А. И.** Минеральная вата / А. И. Жилин. — М. : Промстройиздат, 1953. — 197 с.
2. **Школьников, Я. А.** Стеклоплатное волокно / Я. А. Школьников, З. П. Кочаров, Э. Р. Нугин. — М. : Химия, 1969. — 272 с.
3. **Лагунов, Г. Л.** Искусственное минеральное волокно / Г. Л. Лагунов. — М. : Стройиздат, 1974. — 224 с.
4. **Stürmer, C.** Die basaltene Faser / C. Stürmer // Sprechsaak für Ceramic. — 1998. — № 14. — P. 15–20.
5. **Джигирис, Д. Д.** Разработка и освоение технологии производства базальтового супертонкого волокна из расплавов, получаемых в ванной печи производительностью до 450 т в год, и технологии производства изделий из него / Д. Д. Джигирис, П. П. Козловский, М. Ф. Махова [и др.]. — Беличи Киевской обл. — 1986. — Т. 1, № 4. — С. 8–47.
6. **Пеликан, А.** Плавленые камни / А. Пеликан. — М. : Изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1959. — 388 с.
7. **Горайнов, К. З.** Изготовление базальтовой ваты в Польской Народной Республике / К. З. Горайнов // Строительные материалы. — 1995. — Вып. 11. — С. 128–158.
8. **Дубровский, В. А.** Исследование пригодности базальтов различных месторождений для производства штапельного волокна способом ВРВ : отчет о НИР / ВНИИСПВ ; В. А. Дубровский, В. А. Даренский, К. В. Манжурет [и др.]. — Гомель Киевской обл., 1962. — 156 с.
9. **Behner, J.** Новые достижения в области минерального волокна из горных пород / J. Behner // Sklar a Koranik. — 1965. — № 1. — С. 212–226.
10. **Лагунов, Г. Л.** Искусственное минеральное волокно / Г. Л. Лагунов. — М. : Стройиздат, 1974. — 224 с.
11. **Махмудова, В. Ш.** Разработка технологии получения низкотемпературных цементов с использованием базальтовых пород Узбекистана : дис. ... канд. техн. наук. — Ташкент : ТашХТИ, 2008. — 124 с.
12. **Сотириади, В. К.** Поисково-оценочные работы на участках Гава и Османсай пород группы базальта как сырья для производства волокон в Наманганской и Сырдарьинской областях УзССР за 1988–1992 гг. / В. К. Сотириади. — Ташкент : Госгеолфонд, 1992. — 81 с.
13. **Бережной, А. С.** Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. — Киев : Наукова думка, 1970. — 544 с.
14. **Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов.** Т. 1 / под. ред. Ф. Я. Галахова. — Л. : Наука, 1987. — 748 с. ■

Получено 10.12.12
© В. П. Шевченко, 2013 г.

УДК 621.762

ОПЫТ КОМПЬЮТЕРНОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ И ВЫБОР ГЕОМЕТРИИ ФОРМУЮЩИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ОСНАСТКИ ДЛЯ ВЫТЯЖКИ СТЕРЖНЕВЫХ ЗАГОТОВОК НА ШНЕКОВЫХ ПРЕССАХ

Предложены варианты использования математической модели процесса вытяжки керамических материалов для компьютерного проектирования формообразующих оснасток с диафрагмами для шнековых прессов. Разработана методика определения параметров функции пластичности прессуемых материалов и коэффициентов трения материала о поверхности оснастки с использованием промышленного оборудования. Проанализированы условия течения материалов через различные типы оснасток, образующие рабочих поверхностей которых являются прямыми. Показано, как, изменяя форму поверхности канала, степень вытяжки материала в зоне локального уменьшения сечения канала и площадь сечения заготовок, подбирать для процесса вытяжки их оптимальное сочетание.

Ключевые слова: шнековый пресс, диафрагма, экструзия, напряжение, математическая модель, оптимизация.

В процессах экструзии решаются задачи формирования заготовок требуемых габарита и формы, частичного или полного залечивания крупных и мелких дефектов структуры материала и создания текстур, вытянутых вдоль оси изделия, поскольку такие текстуры имеют наилучшие показатели прочности в элементах конструкций, работающих на растяжение (сжатие) и на изгиб.

Применение в качестве экструдера такого высокопроизводительного оборудования, как шнековые прессы (рис. 1, а), значительно усложняет задачу получения высококачественной однородной структуры материала по всему сечению вытянутых заготовок. Материал в шнековом тракте прессы перемещается по винтовой поверхности вращающегося шнека как гайка, поэтому он входит в формующий канал оснастки в виде толсто-стенной «трубы» (рис. 2, а), центральная полость которой заполняется материалом по мере его продавливания через сходящийся канал оснастки за счет осевого (осадка) и радиального сжатия такого «двухслойного» цилиндрического агрегата. Залечивание дефектной зоны материала в центральной полости заготовок всегда было и остается актуальной задачей для всех производств, использующих шнековое оборудование. Это естественно вытекает из того факта, что такие виды брака в изделиях, как S-образные трещины, сви-ли, поперечные трещины и др. (рис. 2, б, в), к которым приводят градиенты усадок в операциях термического передела заготовок, являются пря-

мым следствием градиента структурных и текстурных характеристик материала в вытянутых заготовках.

Для хорошего уплотнения рыхлой центральной зоны материала, диаметр которой задается диаметром «тела» шнека (0,38–0,43 от диаметра

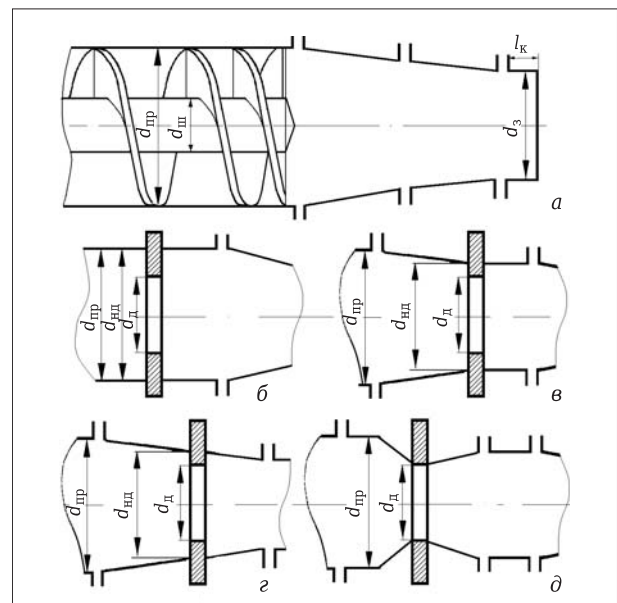


Рис. 1. Схема формообразующих оснасток шнековых прессов: а — конический мундштук; б — мундштук с диафрагмой; в — конический мундштук с диафрагмой и цилиндром; г — диафрагма в коническом канале мундштука; д — конические переходные поверхности к отверстию диафрагмы

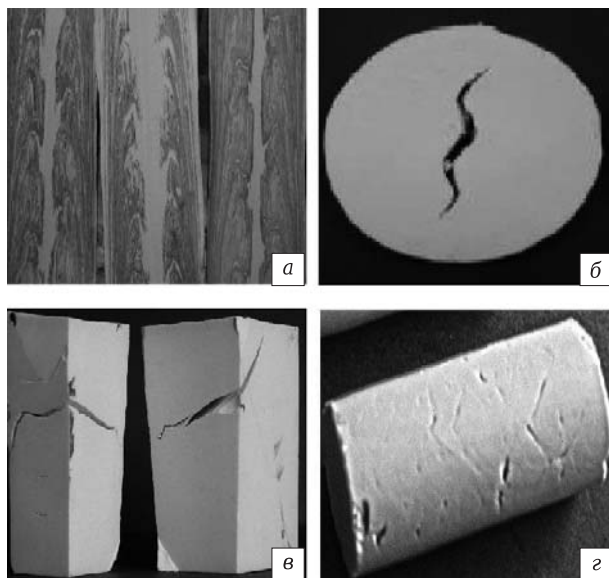


Рис. 2. Характерные дефекты в заготовках, вытянутых на шнековых прессах: *а* — продольное сечение отформованной заготовки; *б, в* — трещины в поперечных и продольных сечениях заготовок после обжига; *г* — трещины на поверхности обожженной заготовки

пресса), необходимо при формировании заготовок из высокопластичных материалов, как показывает практика, обеспечить степень вытяжки материала (отношение площади сечения пресса к площади сечения заготовки) 4,5–5,0. Но качественное формирование заготовок из непластичных масс возможно только при степенях вытяжки 7 и более. Это существенно ограничивает габариты (размеры площади сечения) формуемых на прессах стержневых заготовок и требует при таких степенях вытяжки значительных давлений прессования.

Производство, как правило, заинтересовано в сокращении линейки имеющегося оборудования и в его эффективном использовании за счет расширения выпускаемой на каждом прессе номенклатуры изделий. Последнее включает в себя возможность увеличивать габариты заготовок, формуемых на имеющемся оборудовании, что, конечно, нельзя реализовать без приемов, позволяющих без значимого уменьшения качества заготовок уменьшать степень вытяжки материала. С этой целью используются различные дополнительные технологические приемы, позволяющие с большим или меньшим успехом решать эту проблему. Одним из таких приемов, широко применяемых в технологии вытяжки крупногабаритных заготовок, является включение в формообразующую оснастку пресса элемента, именуемого диафрагмой [1].

На рис. 1, *б* показана схема установки в оснастку такого устройства, самая простая конфигурация которого представляет собой плоскую пли-

ту с отверстием, через которое продавливается формуемый материал. При этом отношение диаметров пресса $d_{пр}$ и отверстия в диафрагме d_d задает получаемую материалом заготовки степень дополнительной радиальной и окружной деформации.

В настоящей статье демонстрируются возможности, которые представляет компьютерное проектирование сложных оснасток, имеющих локальные уменьшения площади сечения. Для компьютерного проектирования и выбора геометрии формирующих поверхностей оснастки была разработана математическая модель процесса течения пластифицированных масс через каналы с диафрагмами. Для расчета полей напряжений в деформируемом материале используется хорошо развитый математический аппарат теории пластичности дискретных сред, у которых на границах составляющих их структурных элементов прочностные свойства терпят разрывы.

Функции пластичности таких материалов хорошо описываются критерием Кулона [2]

$$\tau_n = \sigma_n \operatorname{tg} \rho + K, \quad (1)$$

где τ_n — касательные напряжения на площадке с нормалью n ; σ_n — нормальные напряжения к этой площадке; ρ — угол внутреннего трения материала; K — коэффициент сцепления материала.

В координатах главных напряжений σ_{ij} это соотношение записывается как

$$|\sigma_i - \sigma_j| = 2K \cos \rho + (\sigma_i + \sigma_j) \sin \rho, \quad i \neq j. \quad (2)$$

В сочетании с дифференциальными уравнениями равновесия для осесимметричной схемы деформации

$$\begin{aligned} \partial \sigma_r / \partial r + \partial \tau_{rz} / \partial z + (\sigma_r - \sigma_\theta) / r &= 0, \\ \partial \tau_{rz} / \partial r + \partial \sigma_z / \partial z + \tau_{rz} / r &= 0, \end{aligned} \quad (3)$$

где r, z, θ — цилиндрические координаты; σ_θ — окружное напряжение; σ_r — радиальное напряжение; τ_{rz} — касательное напряжение на площадке, перпендикулярной оси r , получим систему дифференциальных уравнений в частных производных гиперболического типа:

$$\begin{aligned} \partial S / \partial z (\cos 2\varphi + \sin \rho) + \partial S / \partial r \sin 2\varphi + \\ + \partial \varphi / \partial r \cdot 2(S \sin \rho + K \cos \rho) + \partial \rho / \partial z (S \cos \rho - K \sin \rho) + \\ + \partial K / \partial z \cos \rho + \sin 2\varphi / r (S \sin \rho + K \cos \rho) &= 0; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \partial S / \partial z \sin 2\varphi + \partial S / \partial r (\sin \rho - \cos 2\varphi) - \\ - \partial \varphi / \partial z \cdot 2(S \sin \rho + K \cos \rho) + \partial \rho / \partial r (S \cos \rho - K \sin \rho) + \\ + \partial K / \partial r \cos \rho + (1 - \cos 2\varphi) / r (S \sin \rho + K \cos \rho) &= 0, \end{aligned} \quad (4)$$

в которой $S = (\sigma_i + \sigma_j) / 2$; φ — угол наклона оси максимального сжимающего напряжения к оси z .

Уравнения характеристик этой системы имеют вид

$$dr = \operatorname{tg}(\varphi \pm \mu)dz, \quad (5)$$

где $\mu = \pi/4 - \rho/2$.

Как следует из уравнений (5), линии характеристик, как и линии скольжения в материале [3], пересекают вектор максимального напряжения сжатия под углами $\pm\mu$.

Соотношения между функциями S и φ вдоль линий характеристик (вдоль линий скольжения) имеют вид

$$\pm \cos \rho dS - 2C_1 d\varphi + [C_1 \partial \rho / \partial r + \cos \rho \partial K / \partial r + (1 - \cos 2\varphi) C_1 / r] dz - [C_2 \partial \rho / \partial z + \cos \rho \partial K / \partial z + \sin 2\varphi C_1 / r] dr = 0, \quad (6)$$

где $C_1 = S \sin \rho + K \cos \rho$; $C_2 = S \cos \rho - K \sin \rho$, знак «+» относится к семейству характеристик $dr = \operatorname{tg}(\varphi + \mu)dz$; знак «-» относится к семейству характеристик $dr = \operatorname{tg}(\varphi - \mu)dz$.

Система уравнений (5) и (6) описывает в дифференциальной форме условия равновесия бесконечно малого элемента пластичной среды, образованного сеткой линий скольжения, которая является естественной координатной сеткой, совпадающей с направлениями сдвиговых деформаций в материале, что дает наглядное представление о течении материала в очагах деформации.

При расчетах любых технологических процессов формирования рассматриваемого класса материалов обязательно соблюдение условия, вытекающего из наличия излома на функции пластичности материалов рассматриваемого класса, отделяющего условия деформаций с разрыхлением (разрушением) от условий деформации с уплотнением или с перестройкой структуры материала, не сопровождающейся ростом дефектов. Из этого следует, что в процессах формирования напряжения, нормальные к поверхностям сдвига в материале, должны быть больше, чем величина σ_n^* в точке излома функции пластичности.

Совокупность краевых задач и построенных для расчета полей напряжений линий характеристик по всему формообразующему тракту оснастки, имеющей локальное уменьшение площади сечения канала, реализованное в таком простом конструктивном решении, как плоская диафрагма, представлена на рис. 3, а. На начальных границах OA (O^*A^*) расчета полей напряжений в зонах I–III решения задач Коши [4] в областях OAB (зона I) и $O^*B^*A^*$ (зона III) от области OAB^{**} (зона II) отличаются направлением вектора максимального сжимающего напряжения, который в зонах I и III на границах OA и O^*A^* направлен ортогонально к оси симметрии деформационного канала, а в зоне II на границе OA параллельно этой

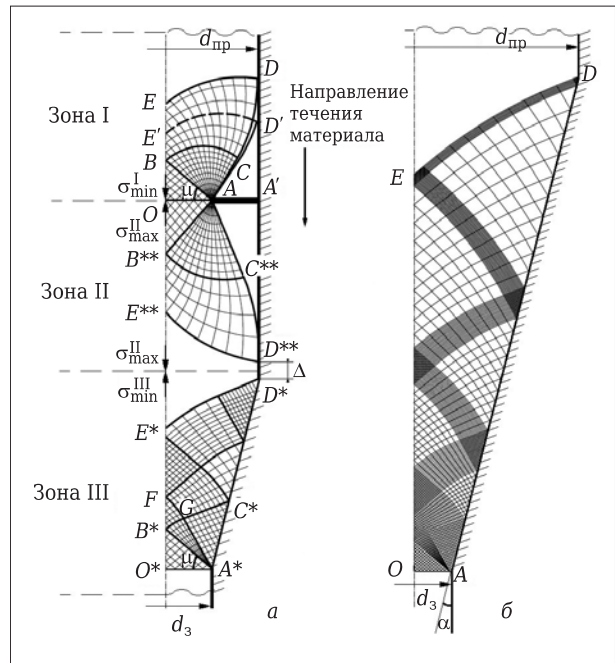


Рис. 3. Краевые задачи расчета полей напряжений в материале, выдавливаемом через деформирующую оснастку шнекового пресса: а — оснастка с диафрагмой; б — стандартная оснастка (без диафрагмы)

оси. Отметим, что на оси симметрии, а соответственно, и на границах OA (O^*A^*) нормальные напряжения, направленные параллельно оси z и ортогонально к ней, являются главными, поэтому рассчитать их величину можно из соотношений

$$\sigma_i, \sigma_j = S(1 \pm \sin \rho) \pm K \cos \rho. \quad (7)$$

Поскольку при перетекании материала из одной зоны в другую нормальные напряжения, направленные вдоль направления движения потока материала, равны и ортогональны к границе перехода между I и II зоной деформации материала, то соотношение между $\sigma_{\min}$ зоны I равно $\sigma_{\max}$ зоны II, что согласно уравнению (7) приводит к равенству

$$S_I(1 - \sin \rho) - K \cos \rho = S_{II}(1 + \sin \rho) + K \cos \rho. \quad (8)$$

Этот тип соотношения между S_I и S_{II} выполняется также и на границе между зонами II и III. На этом переходе S_{III} соотносится с S_{II} так же, как и S_I к S_{II} в уравнении (8).

В области ABC (AB^*C^{**}) на линии скольжения AB (AB^{**}) решается задача Гурса (вырожденный случай задачи Римана), угол разворота характеристики AB (AB^{**}) зависит от соотношения диаметров пресса $d_{пр}$ и отверстия в диафрагме d_d (см. рис. 1, б), а также от условий трения материала по цилиндрической поверхности той части оснастки, в которую встроена диафрагма. Линии ACD ($AC^{**}D^{**}$) являются границами застойной зоны материала, заключенной между ними, торцевой поверхностью диафрагмы (линия AA') и цилиндри-

ческой поверхностью оснастки ($A'D$ и $A'D^{**}$). Трение материала по поверхности застойной зоны равно пределу его сдвиговой прочности (трение налипания). Если трение материала по поверхности ($A'D$ и $A'D^{**}$) также равно предельному трению, то поверхность сдвига в материале в точках D и D^{**} , как показано на рис. 3, а, будет направлена по касательной к поверхности оснастки.

Если трение по этой поверхности меньше трения налипания, то размер застойной зоны в материале уменьшается и величина параметра S на границе $E'D'$ (см. рис. 3, а) может уменьшиться на 15–25 %.

В зоне III решение задачи Гурса дополняется решением двух смешанных краевых задач: на характеристике B^*G и оси OE^* , а также на характеристике A^*G и поверхности «запирающего» конуса (A^*D^*). Угол наклона характеристики A^*G к границе A^*C^* определяется углом граничного трения $\varphi_{тр}$, которое на этой поверхности в отличие от трения на оси симметрии не равно нулю. Затем на характеристиках FG и GC^* решается задача Римана. Остальное поле до точки D^* застраивается по этой схеме переходами от задачи Римана к смешанным задачам и наоборот.

Слой материала между линиями скольжения E^*D^* и $E^{**}D^{**}$ пластически не деформируется и является «жесткой» зоной, разница между главными напряжениями в материале, задаваемая соотношением (2), которой меньше предельных прочностных характеристик материала. Необходимая для формирования полноценных очагов деформации материала толщина δ этого слоя материала, разделяющего очаги деформации зон II и III, может быть оценочно определена из условий его прочности на изгиб. Расчет может быть проведен по аналогии с расчетом плоских крышек в аппаратах, работающих под давлением, по формуле

$$\delta = CD(P/\sigma_T)^{1/2},$$

где D — диаметр канала; P — разница между напряжениями, параллельными оси канала на ограничивающих этот слой поверхностях материала; σ_T — предел текучести материала, сжатого давлением, равным напряжениям σ_z на поверхности $E^{**}D^{**}$; $C \approx 0,4 \div 0,5$.

Самая неэффективная компоновка оснастки представлена на рис. 1, г. Отсутствие зазора между очагами деформации зон II и III или недостаточная длина цилиндрической части оснастки (см. рис. 3, а), в которой формируется очаг деформации зоны II, т.е. сближение или совмещение точек D^* и A' (установка запирающего конуса непосредственно на диафрагму), приводит к перекрытию очагов деформации зон II и III. Это вызывает

негативные последствия по следующим причинам.

Вдоль границ зон II и III по линиям характеристик $E^{**}D^{**}$ и E^*D^* при наличии «жесткой» зоны $E^{**}D^{**}D^*E^*$ (см. рис. 3, а) приращения параметра S имеют противоположные знаки и S достигает максимальных для зоны II значений в точке E^{**} (ось симметрии), а в зоне III — в точке D^* (периферийная зона у поверхности оснастки).

При отсутствии «жесткой» зоны $E^{**}D^{**}D^*E^*$ такое естественное для очагов деформации и их границ распределение S , а соответственно, и σ_z не может быть реализовано, что практически полностью разрушает очаг деформации в зоне II и частично в зоне III. Уменьшение от центра к периферии перепада значений σ_r в зоне II и противоположное по знаку приращение σ_r в зоне III в области их перекрытия препятствует в зоне II выдавливанию материала из центральной области и заполнению им периферийных зон у поверхности инструмента. Это ограничивает степень вытяжки материала в зоне III.

Кроме того, перекрытие очагов деформации зон II и III приводит к разрушению упорядоченной текстуры, сформированной при продавливании материала через отверстие диафрагмы, и качество восстановления ее в частично разрушенном очаге деформации зоны III не может быть высоким.

При перетекании материала из зоны II в зону III сопутствующее перекрытию очагов деформации зон II и III недостаточное противодействие потоку материала в зоне, прилегающей к оси симметрии, изменяет также распределение напряжений в области перехода материала из зоны I в зону II. Последнее оказывает существенное влияние на распределение напряжений и деформаций в зоне I, увеличивая градиенты деформаций и напряжений в материале и уменьшая его деформационную обработку в наиболее дефектной центральной области зоны I.

Для расчета полей напряжений в краевых задачах, представленных на рис. 3, а, необходима информация о параметрах функции пластичности материала K и ρ и о значениях коэффициента трения (угла трения $\varphi_{тр}$) материала о поверхность оснастки. Поскольку в производственных условиях возможности определения значений этих величин ограничены, то для получения оценки значений этих величин с достаточной для практики точностью и доступными для производства средствами без использования специального исследовательского оборудования математическая модель рассматриваемого варианта процесса экструзии была дополнена расчетной схемой, представленной на рис. 3, б, которая описывает

течение материала по гладким коническим каналам оснастки.

Отметим, что экспериментальное определение параметра ρ не является обязательным, так как предельное сжатие материала происходит уже на входе в очаг деформации и дальнейшее приращение плотности при уменьшении напряжений сжатия реализуется только за счет получаемых им деформаций. Как правило, это приращение плотности не превышает 5–10 %, что не сопровождается значительными изменениями параметра ρ функции пластичности формуемого материала в очаге деформации. В диапазоне значений плотностей, близких к предельному уплотнению материала, угол внутреннего трения ρ для разных материалов изменяется не более чем на 0,1–0,2 рад. В инженерных расчетах, к которым относится и предлагаемая здесь математическая модель процесса экструзии, вполне допустимо принимать оценочное значение угла ρ равным 0,15–0,20 рад.

Для определения параметров K и $\varphi_{тр}$ предлагается методика, основанная на сопоставлении расчетов, проведенных для разных длин каналов и разных степеней вытяжки материала в широком диапазоне возможных условий трения по схеме, представленной на рис. 3, б, с данными о давлениях вытяжки реального материала на двух или трех вариантах оснастки, в каждой из которых сняты калибрующие цилиндры. Это позволяет принять, что на выходе из формующей части оснастки сопротивление выдавливанию материала равно нулю.

Для этих схем вытяжки, подставляя в формулу (7) $\sigma_{min} = \sigma_j = 0$, на начальной границе сечения ОА (см. рис. 3, б) получим (выход материала из конуса)

$$S = K \cos \rho / (1 - \sin \rho). \quad (9)$$

При заданном фиксированном значении ρ , как следует из уравнения (9), S является линейной функцией от K . Поэтому, согласно соотношениям (5) и (6), умножение условно принятой величины K на любой множитель приведет без изменения поля линий характеристик к увеличению всех значений S по всему очагу деформации.

Ниже в качестве примера приводится расчет давлений прессования материала на входе в оснастку при $K = 1$ МПа (условная величина). Результаты расчетов величин давлений вытяжки для разных условий трения при вытяжке заготовки с условным диаметром 250 мм на прессе диаметром 500 мм представлены на рис. 4, а. Можно использовать также схему вытяжки заготовок различного диаметра, т. е. с разной степенью вытяжки при постоянной длине оснастки. Как

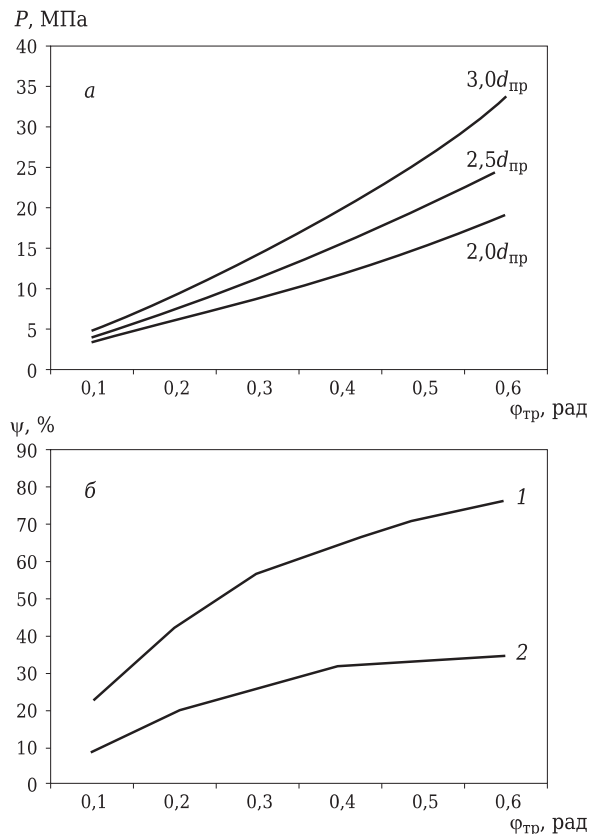


Рис. 4. Зависимость давления выдавливания материала P от угла трения $\varphi_{тр}$ материала по поверхности инструмента: а — давление выдавливания материала из каналов разной длины l_k (указаны на кривых) при степени вытяжки 4; б — относительное увеличение давления выдавливания $(P - P_3)/P_3$ (где P_3 — давление выдавливания при длине канала $2d_{пр}$); 1 — давление выдавливания P при $l_k = 3d_{пр}$; 2 — P при $l_k = 2,5d_{пр}$

показывают оценочные расчеты, при увеличении степени вытяжки от 1,25 до 6,25 давления прессования для $\varphi_{тр} = 0$ возрастают в 1,5 раза, для $\varphi_{тр} = 0,1$ рад в 1,58 раза, для $\varphi_{тр} = 0,2$ рад в 1,66 раза, для $\varphi_{тр} = 0,3$ рад в 1,74 раза.

Для реальных величин искомого коэффициента сцепления реального материала K_m , значения давлений прессования на графиках увеличатся в K_m раз, но вид графиков на рис. 4, а не изменится. На рис. 4, б представлены графики не зависящих от значений K изменений относительных приращений давлений прессования $\psi = (P - P_0)/P_0$ (безразмерная величина) для разных длин формующей оснастки и для разных фиксированных величин $\varphi_{тр}$.

Для определения реального для данных типов оснастки $\varphi_{тр}$ достаточно сопоставить параметр ψ для полученных в эксперименте приращений давлений прессования с графиками рис. 4, б. Увеличение количества данных, полученных в экспериментах и расчетах, уменьшает величину ошибки при определении $\varphi_{тр}$ или $f_{тр}$.

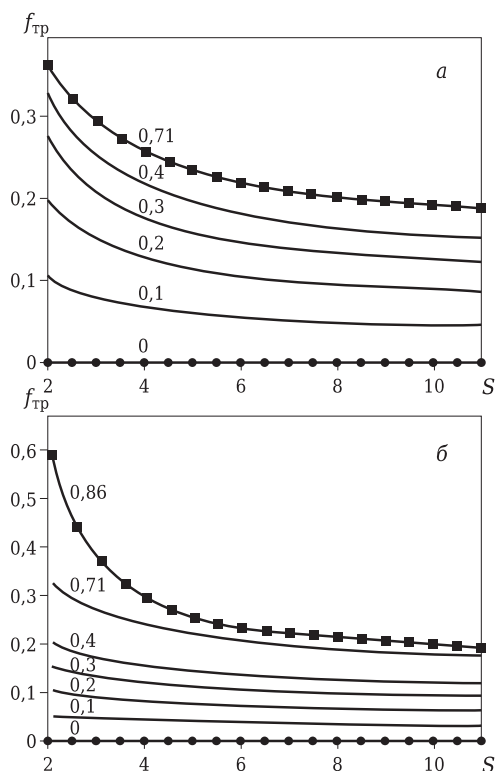


Рис. 5. Зависимость между $\varphi_{тр}$ (указан на кривых, рад) и $f_{тр}$ от величины параметра S : а — зоны I и III; б — зона II

При известном $\varphi_{тр}$ параметр K_m материала получают, умножая $K = 1$ МПа на отношение измеренных в эксперименте величин давлений вытяжки к величине этих давлений, приведенных на рис. 4 и рассчитанных при $K = 1$ МПа.

Имея оценки K и $\varphi_{тр}$, можно с приемлемой точностью оценить и давление подпора, которое создает калибрующий цилиндр на выходе материала из формующей оснастки. Для этого достаточно сопоставить давление вытяжки материала, измеренное на оснастках, не укомплектованных и укомплектованных калибрующим цилиндром, с давлениями вытяжки (давления на входе материала в калибрующий цилиндр), рассчитанными для различных величин параметра S при уже известных величинах K_m и $\varphi_{тр}$. Создаваемый калибрующим цилиндром противодействие рассчитывается с помощью формулы (7) по разнице между величинами S , рассчитанными для оснасток с калибрующим цилиндром и без него. По аналогичной схеме можно вычислить противодействие для других конфигураций оснастки и использовать эти данные для выбора оптимальных длин калибрующих цилиндров.

Как показано на рис. 5, по углу трения $\varphi_{тр}$ может быть рассчитан и некоторый усредненный коэффициент трения $f_{тр}$ материала по поверхности оснастки, а также при известном S может быть сделан обратный пересчет по $f_{тр}$ значений $\varphi_{тр}$ по всей поверхности инструмента. Под коэффициен-

том трения принято понимать отношение нормального $\sigma_{гр}$ и касательного $\tau_{гр}$ к поверхности оснастки напряжений в материале у этой поверхности, т. е. $f_{тр} = \tau_{гр}/\sigma_{гр}$. Расчет этих напряжений в материале у поверхности оснастки проводится по формулам

$$\sigma_{гр} = S(1 + \sin\varphi \cdot \cos 2\varphi_{тр}) + K \cos\varphi \cdot \cos 2\varphi_{тр},$$

$$\tau_{гр} = \sin 2\varphi_{тр}(S \cdot \sin\varphi + K \cos\varphi), \quad (10)$$

в которых $\varphi_{тр}$ — угол между поверхностью оснастки и максимальным сжимающим напряжением σ_{max} в материале у этой поверхности.

При больших значениях $\varphi_{тр}$ на входе материала в формующую коническую оснастку образуются застойные зоны. Предельному трению (трению налипания) соответствует $\varphi_{тр} = \pi/2 - \mu$.

Для компьютерного просчета значений S и φ (4–5 тыс. точек) одного варианта всей модели (геометрия канала, трение, прочностные характеристики материала) достаточно нескольких минут, что позволяет, варьируя различными факторами (формой поверхности рабочего канала, отношением между диаметром прессы и диаметром отверстия в диафрагме, а также габаритами конечного продукта), подбирать их оптимальное для поставленных задач сочетание.

Контрольные значения давлений прессования, допустимых для данного типоразмера прессы, могут быть получены без их измерения. Для этого достаточно решить задачу течения одного из используемых на производстве материалов (K , ρ и $f_{тр}$ известны) через гладкий канал для степени вытяжки 6–6,45 на стандартных конических мундштуках (см. рис. 3, б). Поскольку, как правило, оборудование рассчитано на нагрузки, соответствующие таким степеням вытяжки, то зафиксированные в результате проведенных расчетов значения давлений прессования могут быть введены в качестве контрольного параметра в математическую модель расчета процесса течения экструдруемых материалов через формообразующую оснастку с диафрагмой. Так как увеличение габаритов заготовки снижает степень вытяжки и, соответственно, уменьшает давление ее прессования, то это позволяет вводить в оснастку элементы, хотя и создающие дополнительное сопротивление течению материала, но обеспечивающие при этом его дополнительную деформационную обработку.

Все варианты расчетов начинаются с решения краевых задач в зоне II (см. рис. 3, а), так как у материала в области, прилегающей к точке D^{**} , наименее благоприятные условия деформации (параметр S имеет минимальные для областей, прилегающих к диафрагме, значения). Допустимую величину напряжений, нормальных к поверх-

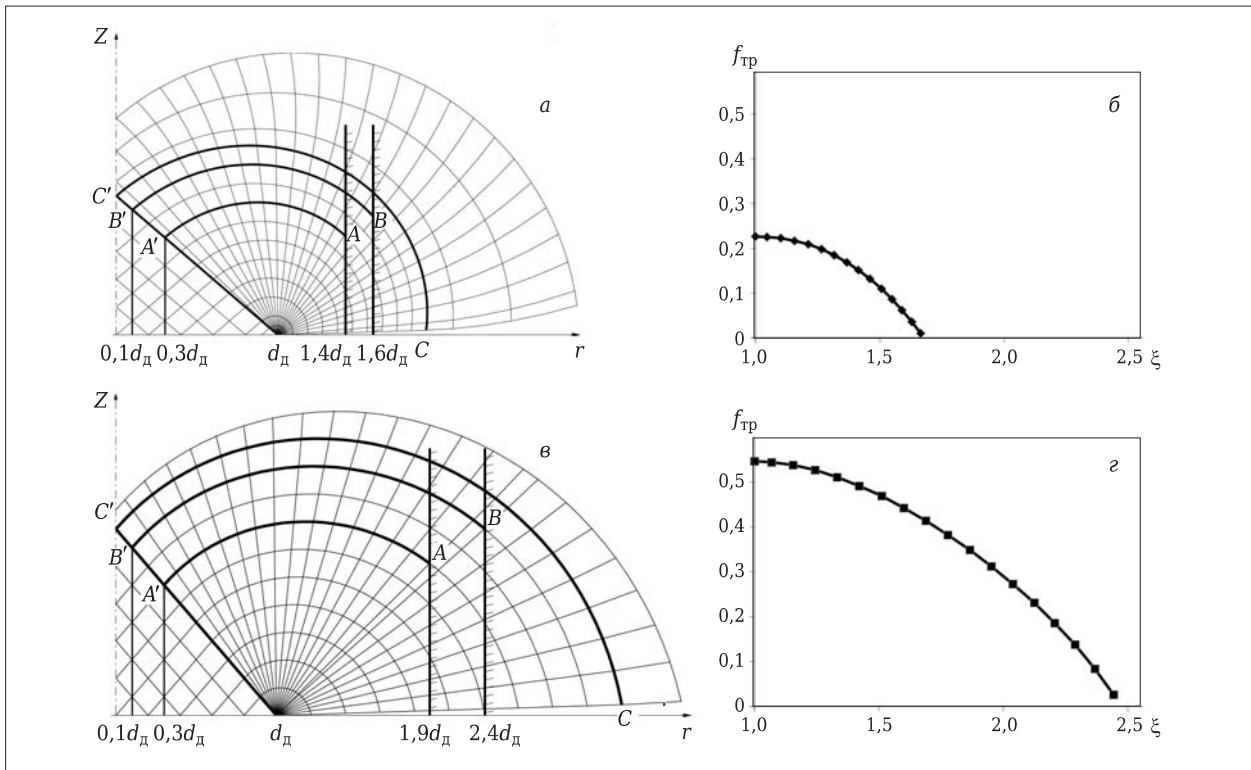


Рис. 6. Схема формирования дефектных зон в материале, продавливаемом через диафрагму: а, в — сетки линий скольжения в материале на входе (а) и на выходе (в) из диафрагмы; б, з — границы сочетаний $f_{тр} = \Phi(\xi)$, определяющие условия формирования дефектных зон в материале

ностям сдвига в материале, расположенном в непосредственной близости к точке D^{**} , определяют, как выше отмечалось, исходя из значений σ_n^* , отделяющих условия деформации с разрыхлением от условий деформации с уплотнением. По значениям ϕ , K и ρ в точке D^{**} по соотношению $\sigma_{\max} \cdot \sin \mu \geq \sigma_n^*$ рассчитывается требуемая для выполнения этого условия величина $\sigma_{\max}$ и по уравнению (7) при известном $\sigma_{\max}$ (σ_i) вычисляется соответствующая ему величина параметра S . Как показано на рис. 2, з, невыполнение этого условия ведет к развитию дефектов (линии Людерса — Чернова) на поверхности вытянутых заготовок.

Для получения заданного уровня значений S в зоне точки D^{**} проводят несколько раз расчеты поля напряжений в зоне II и подбирают значения S на границе OA . Затем из условия равенства нормальных к границе OA напряжений в зонах I и II из уравнения (8) определяют значения S на границе OA в зоне I. Аналогичная схема подбора граничных значений S на границе O^*A^* в зоне III ведется из условия равенства параллельных оси вытяжки нормальных напряжений σ_z в области перетекания материала из зоны II в зону III. Решение всей совокупности краевых задач по длине деформирующего канала дает в нескольких тысячах

точек полную информацию о напряжениях в материале.

Первая и основная проблема, которую решают технолог и конструктор оснастки, это выбор диаметра отверстия в диафрагме d_d . На этот выбор влияют соотношение диаметров пресса и заготовки, давление продавливания материала через оснастку и другие факторы. Решение задачи затрудняется отсутствием описания механизма и условий течения материала, при которых глубина деформационной обработки материала не достигает центральных зон отформованных заготовок.

Математическая модель процесса экструзии материалов через формообразующие оснастки с диафрагмами позволяет провести полный анализ течения материала в таких каналах и с высокой точностью оценить влияние различных факторов на этот процесс, т. е. ликвидировать имеющиеся пробелы в информации о формировании дефектных зон в заготовках. В частности, для различных условий трения ($f_{тр}$) и различных соотношений между диаметрами пресса $d_{пр}$ и диаметром отверстия в диафрагме d_d ($\xi = d_{пр}/d_d$) были определены условия (линии DD' на рис. 6, б, з), приводящие к развитию дефектных центральных зон в заготовках. Механизм формирования таких зон в заготовках представлен на рис. 6, а, в. Если поверхности (линии) скольжения в материале пересекают ра-

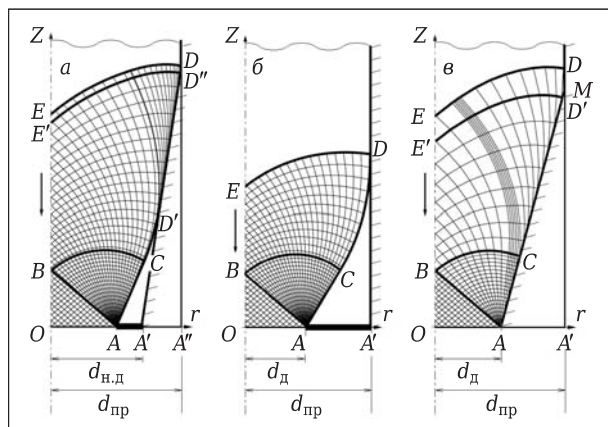


Рис. 7. Сетки линий скольжения в очагах деформации в материале на входе в диафрагму: а — оснастка с переходной поверхностью в виде усеченного конуса; б — оснастка со ступенчатым переходом от цилиндра к диафрагме; в — оснастка с коническим переходом от цилиндра к отверстию в диафрагме

бочую поверхность оснастки под углом $\varphi_{тр}$, соответствующим паре трения материал — поверхность, внутри зоны (точки А, В), ограниченной характеристикой CC' , выходящей из вершины зоны задачи Коши (см. рис. 3, а), то формирование дефектных зон в центре заготовки неизбежно. Характер зависимости радиусов дефектных зон r от расположения точек А ($f_{тр} = 0,06$; $r = 0,3d_д$) и В ($f_{тр} = 0$; $r = 0,1d_д$) показан на рис. 6, а, в.

Используемые в некоторых оснастках усеченные конусы на входе в диафрагму (см. рис. 1, в и рис. 7, а) уменьшают параметр ξ (уменьшают наружный диаметр диафрагмы $d_{нд}$), что хотя и может инициировать формирование дефектных зон в заготовках (см. рис. 6), но и увеличивает высоту (объем) очага деформации до величины, равной сумме длины этого конуса и высоты застойной

зоны в области перехода конуса в цилиндр прессы. Эта конфигурация оснастки позволяет начать деформационную обработку материала в зонах, прилегающих к оси симметрии канала, на более ранней стадии процесса и увеличить ее в полтора раза, но, как показали расчеты, при трении налипания этот вариант оснастки повышает давление прессования в 1,3–1,4 раза. Отметим, что такое трение ($\varphi_{тр} = 0,71$ рад), как следует из рис. 5, практически всегда имеет место в зоне выдавливания материала из прессы в оснастку (зона высоких давлений) уже при $f_{тр} \geq 0,2$. Отметим, что использование в качестве поверхностей перехода, соединяющих отверстие в диафрагме с цилиндром прессы, длинных конусов (рис. 7, в) при сопоставимых условиях трения дает еще более отрицательные результаты: давление прессования может возрастать в 2 раза, хотя в таком варианте оснастки застойные зоны $AA'D'$ и $AA'D$ (см. рис. 7, а, б) отсутствуют (см. рис. 7, в).

На рис. 8 представлены сетки линий характеристик (линий скольжения) для такой конструкции деформационного канала оснастки, в которой поверхность перехода от цилиндрических поверхностей тракта к отверстию в диафрагме включает в себя дополнительный конический элемент, что позволяет уменьшить градиенты скоростей течения материала в очагах деформации, прилегающих к диафрагме, и дает возможность управлять интенсивностью приращения силовых параметров в очагах деформации материала на входе и выходе его из отверстия диафрагмы, а также позволяет снять ограничения с соотношения $\xi = d_{пр}/d_д$, нарушение которых, как показано на рис. 6, блокирует деформационную обработку материала в центральных областях заготовки.

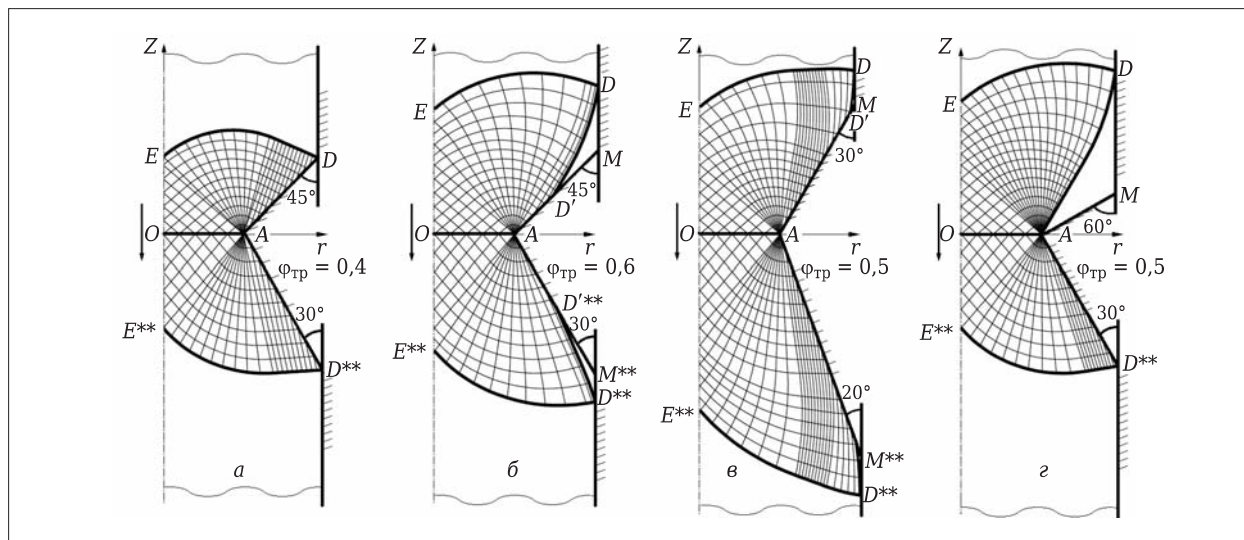


Рис. 8. Сетки линий скольжения (а–г) в очагах деформации в зонах входа и выхода материала из отверстия диафрагмы при различных углах трения

На рис. 8, а, б показано, как изменение угла граничного трения при сопоставимых углах наклона образующих конусов отражается на форме очага деформации и, соответственно, на приращениях средних напряжений по очагам деформации. Рис. 8, в, г, как и рис. 8, а, б, дают представление при $\varphi_{\text{тр}} = \text{const}$ об изменениях формы и размеров очагов деформации для различных сочетаний углов наклона конических поверхностей перехода на входе и выходе материала из отверстия диафрагмы.

На рис. 8, б, г видны застойные зоны DMD' (рис. 8, б) и AMD (рис. 8, г), образующиеся в углах пересечения конических переходных поверхностей с цилиндрическими.

Расчеты полей напряжений в краевых задачах, представленных на рис. 8, показывают, что при малых и средних углах трения $\varphi_{\text{тр}} = 0,4$ рад (см. рис. 8, а) конические переходные поверхности по сравнению с конструкциями со ступенчатыми переходами от цилиндра пресса к диафрагме уменьшают перепад напряжений S в материале, продавливаемом через отверстие в диафрагме, в 2,5–3,0 раза. С увеличением трения (см. рис. 8, б) разница в условиях течения материала для этих двух вариантов конструкций нивелируется и не превышает 10–15 %.

Из расчета разных вариантов конических переходных поверхностей следует, что для $\varphi_{\text{тр}} = 0,5$ рад (см. рис. 8, в, г) конфигурация с углами наклона образующих поверхностей к оси вытяжки 30 и 20° по сравнению с вариантом 60 и 30°

дает выигрыш в 5 %, но оба варианта конструкций эффективней, чем ступенчатые переходы в оснастках, на 40–50 %. Все расчеты проводились для модельного материала, у которого $K = 0,4$ МПа, $\rho = 0,15$ рад.

Отсюда следует, что использование в качестве диафрагмы плоских плит с отверстиями не является наилучшим решением, так как наряду со снижением качества продукции существенно ограничивает возможности прессового оборудования.

Таким образом, математическая модель процесса экструзии материала через каналы, содержащая диафрагму, позволяет, варьируя многими параметрами (комплектация, трение, геометрия, соотношение размеров) находить оптимальные конфигурации оснастки, используемой на шнековых прессах.

Библиографический список

1. **Августиник, А. Н.** Керамика / А. Н. Августиник. — М. : Стройиздат, 1957. — 488 с.
2. **Анциферов, В. Н.** Механика процессов прессования порошковых и композиционных материалов / В. Н. Анциферов, В. Е. Перельман. — М. : Издательский дом Грааль, 2001. — 628 с.
3. **Соколовский, В. В.** Статика сыпучей среды / В. В. Соколовский — М. : Госиздат технико-теоретической литературы, 1959. — 276 с.
4. **Курант, Р.** Уравнения с частными производными / Р. Курант. — М. : Мир, 1964. — 830 с. ■

Получено 29.11.12
© Г. В. Перельман, 2013 г.

К. т. н. **М. И. Тимохова**

Москва

УДК 666.3.022.2

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МЕЛЮЩИХ ТЕЛ

Проведенные работы показали, что основными факторами устойчивости мелющих тел к истиранию являются способ и параметры их формования — квазиизостатическое прессование, состав керамического материала, тонина его помола, а также режим обжига, обеспечивающий создание мелкокристаллической структуры обожженных изделий. Разработан одностадийный способ квазиизостатического прессования мелющих тел.

Ключевые слова: квазиизостатическое прессование, эластичный пресс-буфер, мелющие шары, устойчивость к истиранию, алундовый материал, глина, серийный завод, мембранный штамп, одностадийное прессование.

Разработанный нами способ квазиизостатического прессования керамических и огнеупорных изделий является самым перспективным и экономичным из всех известных в настоящее время

способов прессования [1]. Способ обеспечивает объемное трехосевое прессование изделий и безотходную технологию производства изделий из любых прессуемых порошковых материалов

[2]. В зависимости от конфигурации прессуемых изделий и схемы воздействия создаваемого давления на прессуемый материал, квазиизостатическое прессование классифицировано на объемное, трехосевое, радиальное прессование и прессование эластичными пуансонами [3].

Основным прессующим элементом в процессе квазиизостатического прессования является эластичный пресс-буфер. В качестве конструкционного материала эластичных прессующих элементов, обеспечивающих необходимые условия процесса уплотнения порошковых материалов и надежную эксплуатацию пресс-форм в промышленном производстве прессуемых изделий, выбран полиуретановый эластомер марки СКУ-7л, изготавливаемый способом литья. Сформулированы основные требования к материалу, используемому для пресс-буферов квазиизостатического прессования [4].

С применением способа квазиизостатического прессования разработана промышленная технология высококачественных изделий широкого ассортимента. Прессование осуществляли из целого ряда пластичных и непластичных керамиче-

ских, огнеупорных материалов, в том числе из корундовых материалов с содержанием 95–99,7 % Al_2O_3 [5].

Для мелющих шаров разработан промышленный высокопроизводительный автоматизированный процесс прессования. Производительность пресс-автомата 360–400 шт./ч. Пресс-автомат опробован также в режиме прессования со скоростью 600 шт./ч [6]. Мелющие тела характеризовались высокими физико-механическими свойствами и высокой устойчивостью к истиранию.

В связи с низкой устойчивостью к истиранию мелющих шаров, выпускаемых отечественной промышленностью, при проведении разработки технологического процесса квазиизостатического прессования шаров выявилась необходимость в поиске износостойкого материала. В литературе имеются крайне отрывочные сведения о химическом составе керамических масс для мелющих тел. Однако из этих сведений следует, что основой состава керамических масс служат оксид алюминия, содержание которого колеблется от 90 до 99 %, и минерализаторы, состав которых не приводится. Поэтому для исследований был взят алундовый материал, принятый на серийных заводах, с содержанием Al_2O_3 92 %, глины 8 %. В качестве минерализаторов к алундовому материалу добавляли оксиды иттрия, лантана, хрома, никеля, а также хлористого магния. Химический состав приведен в табл. 1.

Испытания истираемости образцов мелющих тел из материала приведенных составов проводили в лабораторной планетарной мельнице, обладающей наибольшей эффективностью при измельчении порошкообразных керамических материалов. Эффективность планетарных мельниц в измельчении соизмерима с эффективностью измельчения керамических материалов в промышленных шаровых мельницах.

Результаты испытаний показали, что истираемость образцов мелющих тел из алундового материала с добавками оксидов MgO , Y_2O_3 , La_2O_3 , NiO в указанных количествах такая же, как и у образцов из алундового материала, т. е. введение добавок не дало заметного увеличения стойкости к истиранию.

Последующие работы по введению в алундовый материал минерализаторов в виде различных стекол эвтектического состава $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ в количестве от 4 до 10 мас. % также не дали положительных результатов в увеличении стойкости к истиранию мелющих шаров. Кроме того, исследования микроструктуры образцов указанных составов показали значительное снижение микротвердости стеклофазы в сравнении с образцами из алундового материала. Поэтому дальнейшие ра-

Таблица 1. Химический состав масс, мас. %

Номер партии	Молотый алунд	MgO	Y_2O_3	La_2O_3	NiO
1	99,7	0,1	0,1	0,1	—
2	99,5	0,3	0,1	0,1	—
3	99,3	0,5	0,1	0,1	—
4	99,1	0,5	0,2	0,2	—
5	98,9	0,5	0,3	0,3	—
6	99,6	0,1	0,1	0,2	—
7	99,4	0,5	—	—	0,1
8	99,3	0,5	—	—	0,2
9	99,0	0,5	—	0,5*	—

* Указано содержание Cr_2O_3 .

Таблица 2. Определение оптимального количества глины

Масса	Содержание компонентов, мас. %	
	глинозем ЛГМК	глина часоваярская
1	94	6
2	88	12
3	86	14
4	82	18
5	76	24
Прототип	92*	8

* Указано содержание алунда марки К.

боты были направлены на поиск оптимального состава материала на основе алунда с добавками глины.

Для определения оптимального количества глины, вводимой в глинозем с целью создания наиболее износостойкого керамического материала, были приготовлены керамические массы, составы которых указаны в табл. 2. Для уменьшения себестоимости мелющих тел вместо алунда марки К был принят вновь разработанный глинозем марки ЛГМК, содержащий до 95 % Al_2O_3 , кроме того, выбор глинозема ЛГМК обусловлен его значительно большей реакционной способностью по сравнению с алундом марки К, а также легкостью измельчения. Свойства мелющих шаров составов, указанных в табл. 2, приведены в табл. 3.

Проведенные испытания мелющих шаров диаметром 40 мм показали, что наибольшую устойчивость к истиранию, равную 0,17 % за 6 ч, имеют шары из керамического материала с содержанием 12 % часовоярской глины или близкой к ней по составу веселовской глины. Устойчивость к истиранию заводских мелющих шаров составила 0,9 %.

Состав, содержащий 88 % глинозема ЛГМК и 12 % глины, был признан оптимальным и получил наименование ГН-12. Составы керамических масс с содержанием 13–14 % глины имеют аналогичную истираемость, однако количество примесей в спеченном материале заметно больше, что делает их неприемлемыми в технологии приготовления керамических масс для изделий из особо чистых материалов для нужд электронной техники. Уменьшение содержания глины в керамическом материале менее 12 % приводит к увеличению истираемости мелющих тел.

Разработанный состав массы ГН-12 был внедрен на одном из заводов одновременно с процессом освоения механизированного производства мелющих шаров способом квазиизостатического прессования. Произведенные работы позволили впервые в стране создать технологию квазиизостатического прессования, по которой из материала ГН-12 получены шары с устойчивостью к истиранию, более чем в 5 раз превышающей этот показатель существовавших в то время лучших образцов мелющих тел, выпускаемых промышленностью, а также обеспечить производство износостойких мелющих шаров на уровне зарубежных (см. табл. 3).

Вследствие истощения запасов часовоярской глины была изготовлена опытная партия шаров на основе веселовской глины. Поскольку химический состав веселовской глины близок к химическому составу часовоярской, свойства мелющих шаров идентичны.

Этап освоения механизированного производства мелющих шаров потребовал большого коли-

чества пресс-порошков, что, в свою очередь, вызвало необходимость разработки механизированного процесса получения пресс-порошка методом сушки распылением. Поскольку глина придает получаемой керамической массе определенную пластичность, процесс сушки в башенной распылительной сушилке осуществляли на водном шликере, без введения дополнительных связующих реактивов. Это позволило упростить технологический процесс приготовления шликера и снизить себестоимость вследствие исключения затрат как на приобретение реактивов, так и на проведение операций приготовления растворов связующих. Пресс-порошок, получаемый в распылительной сушилке, имел размер гранул 150–350 мкм, влажность 5–7 % и обладал хорошей прессуемостью.

Мелющие шары диаметром 40 мм, отпрессованные способом квазиизостатического прессования из пресс-порошка, изготовленного способом сушки в распылительной башенной сушилке, были направлены на три завода для проведения испытаний на устойчивость к истиранию в промышленных мельницах вместимостью 250 л. Условия испытания: количество загружаемых шаров 120–220 кг; время испытаний 50 ч. Истираемость за этот период времени по трем партиям составила 0,4 %, или 0,008 %/ч. Истираемость шаров французской фирмы при тех же условиях испытания в течение 50 ч составила 0,32 %.

Как правило, устойчивость к истиранию мелющих шаров остается постоянной в течение всей работы, на отдельных партиях наблюдается даже повышение устойчивости по мере увеличения времени их работы. Это следствие того, что квазиизостатическое прессование является объемным способом формования, обеспечивающим получение равномерной структуры шара по всему объему.

В процессе отработки технологии прессования мелющих шаров иногда наблюдались колебания устойчивости к истиранию. У шаров некото-

Таблица 3. Свойства мелющих тел

Мелющие шары	Кажущаяся плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Истираемость, %, за 6 ч
Испытуемые*:			
1	3,55	0	0,23
2	3,56	0	0,17
3	3,56	0,01	0,26
4	3,55	0,01	0,31
Алундовые отечественных заводов	3,20	0	0,90
Французской фирмы	2,89	0,018	0,16
* Состав указан в табл. 2.			

рых партий она оказывалась заниженной против устойчивости 0,008 %/ч. Но была партия мелющих шаров, стойкость к истиранию которых увеличивалась и составила 0,0009 %/ч, т. е. в 10 раз больше. Хотя во всех исследуемых партиях плотность полуфабриката шаров всегда оставалась стабильной.

Тщательное изучение микроструктуры и микротвердости обожженных шаров показало, что шары с пониженной устойчивостью к истиранию характеризуются крупнокристаллической структурой. В связи с этим дальнейшие работы были направлены на создание в мелющих шарах мелкокристаллической структуры за счет оптимальных тонины помола исходного материала и режимов обжига. Результаты исследований приведены в табл. 4.

Результаты исследований показали, что мелющие шары, сформованные способом квазиизостатического прессования, следует обжигать при температуре, превышающей нижний предел интервала спеченного состояния материала не более чем на 10 °С без выдержки при этой температуре. По достижении максимальной температуры охлаждение печи следует вести со скоростью 200–300 °С/ч. Обжиг по оптимальным технологическим режимам 3 и 4 позволил увеличить устойчивость шаров к истиранию в 4–7 раз в сравнении с шарами, полученными по остальным технологическим режимам (см. табл. 4). Тонина помола исходного материала должна характеризоваться удельной поверхностью не менее 7000 см²/г.

Проведенные работы показали, что в производстве мелющих шаров основными факторами, увеличивающими стойкость к истиранию, являются состав керамического материала и тонина его помола, а также режим обжига, обеспечивающий создание мелкокристаллической структуры обожженного изделия, высокие микротвердость и физико-механические свойства.

Проведенные технологические исследования позволили в 10 раз увеличить устойчивость мелющих шаров к истиранию. Испытания партии мелющих шаров в шаровой мельнице за 7 помолов общей продолжительностью 860 ч показали истираемость, равную 0,85 %, или 0,0009 %/ч. Результаты проведенных исследований окажутся весьма полезными в производстве целого ряда огнеупорных изделий, работающих в условиях высокой истираемости, — футеровки печей, шаровых мельниц и др.

Эксплуатационная устойчивость мелющих шаров обеспечивается также наличием стеклофазы в их структуре. В массе ГН-12 содержится оптимальное количество глины, которое обеспечивает необходимое количество стеклофазы.

Истираемость мелющих шаров при мокром помоле увеличивается с ростом влажности. Поэтому для каждого размалываемого материала следует подбирать оптимальную влажность. При помоле песка с оптимальным соотношением шары : материал : вода = 10 : 4 : 2 продолжительность помола уменьшается с 7 до 4 ч.

Наибольшая устойчивость футеровки шаровых мельниц наблюдается при помоле материалов с меньшей влажностью и мелкими шарами. В связи с этим мы вынуждены были отказаться от использования крупных шаров диаметром 70 мм. Футеровочные детали шаровых мельниц, изготовленные способом квазиизостатического прессования, значительно увеличили их эксплуатационную устойчивость.

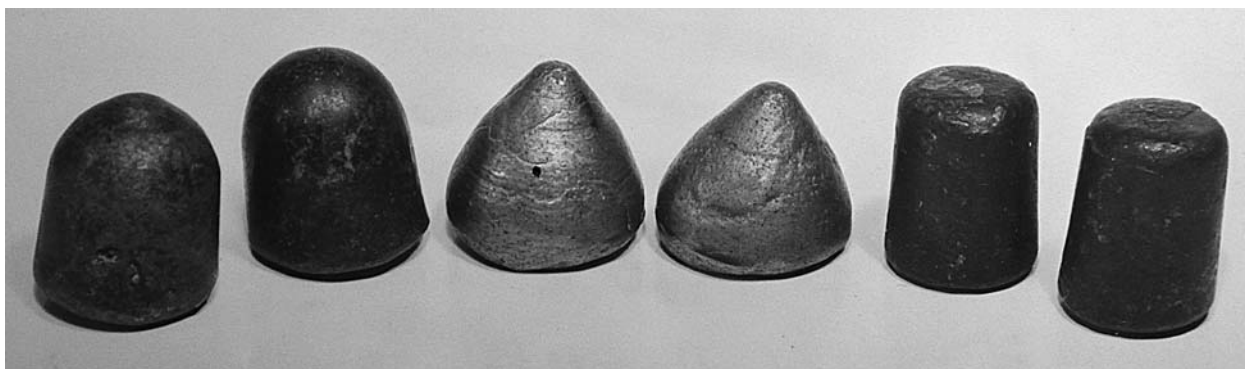
Способ квазиизостатического прессования мелющих шаров как при разработке технологии, так и в процессе внедрения в серийное производство включал в себя две стадии прессования. Первоначально получают заготовку шара на мембранном штампе под давлением 5–10 МПа, которая затем допрессовывается в пресс-форме квазиизостатического прессования под давлени-

Таблица 4. Результат получения мелющих шаров с мелкокристаллической структурой

Технологический режим ^{*1}	Удельная поверхность (тонина помола), см ² /г	Температура обжига ^{*2} , °С	Кажущаяся плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Истираемость, %
Опытный:					
1	7000	1670 (99,5)	3,47	0,02	0,57
2	7200	1678 (99,9)	3,55	0,01	0,23
3	7450	1680 (100)	3,56	0	0,07
4	7500	1690 (100+10 °С)	3,56	0	0,08
5	7800	1700 (100+20 °С)	3,55	0	0,31
6	6380	1680 (100+10 °С)	3,56	0	0,35
Заводской	6000	1700 (100)	3,20	0	1,3

^{*1} Содержание Al₂O₃ в алунде заводских шаров 82 %, в глиноземе опытных 88 %; по заводскому режиму обжига скорость подъема температуры 50 °С/ч, выдержка при конечной температуре 2–3 ч, скорость охлаждения 100–200 °С/ч, по опытным режимам 100 °С/ч, без выдержки, 200–300 °С/ч соответственно.

^{*2} В скобках указана температура обжига, %, от температуры нижнего предела интервала полного спекания.



Формы прессующих тел

ем 100 МПа. Конструкция пресс-формы обеспечивает легкую сменяемость эластичных пресс-буферов, что позволяет в одной и той же пресс-форме прессовать несколько типоразмеров мелющих шаров диаметром 70, 60, 50, 40, 30 и 20 мм.

В последнее время в целях совершенствования технологии прессования мелющих тел нами проведены работы в направлении создания процесса одностадийного прессования. В связи с этим необходимо было выбрать оптимальную форму мелющих тел, чтобы получить их сразу в пресс-форме квазиизостатического прессования. Для исследования было выбрано 5 типов мелющих тел: шары, цильпесы и формы, показанные на рисунке, — цилиндры со сферическим, конусным и плоским торцом.

Испытания параллельно изготовленных и испытанных мелющих тел показали, что лучшей устойчивостью к истиранию обладают цильпесы. Подтверждением правильности выбора формы явились наблюдения за процессом помола керамических материалов природной кремниевой галькой, при котором после нескольких помолов отдельные экземпляры гальки приближались к форме цильпесов.

На основании проведенных исследований нами разработана конструкция пресс-формы одностадийного прессования мелющих тел способом квазиизостатического прессования. Это значительно снизило себестоимость выпускаемой продукции, так как отпала необходимость в прессе штампования и в изготовлении оснастки для процесса штампования. Кроме того, одностадийное прессование позволило значительно увеличить производительность квазиизостатического прессования мелющих тел. Имеются чертежи пресс-форм одностадийного и двухстадийного прессования.

Библиографический список

1. **Тимохова, М. И.** Квазиизостатическое прессование — перспективная технология в производстве огнеупорных изделий / М. И. Тимохова // Новые огнеупоры. — 2004. — № 6. — С. 19–23.
2. **Тимохова, М. И.** Физические основы квазиизостатического прессования порошковых материалов / М. И. Тимохова // Новые огнеупоры. — 2009. — № 2. — С. 12–17.
3. **Тимохова, М. И.** Технологические схемы квазиизостатического прессования керамических изделий / М. И. Тимохова // Новые огнеупоры. — 2009. — № 8. — С. 11–14.
4. **Тимохова, М. И.** Некоторые свойства эластичных прессующих элементов при квазиизостатическом прессовании порошковых материалов / М. И. Тимохова // Новые огнеупоры. — 2009. — № 6. — С. 19–21.
5. **Тимохова, М. И.** Some properties of elastic press components in powder material quasiisostatic pressing / М. И. Timokhova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 3. — P. 189, 190.
6. **Тимохова, М. И.** Этапы развития и внедрения в серийное производство способа квазиизостатического прессования / М. И. Тимохова // Новые огнеупоры. — 2009. — № 10. — С. 20–24.
7. **Тимохова, М. И.** Development stages and introduction into series production of a quasi-isostatic production method / М. И. Timokhova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 5. — P. 340–343.
8. **Тимохова, М. И.** Промышленная технология механизированного производства мелющих шаров способом квазиизостатического прессования / М. И. Тимохова // Новые огнеупоры. — 2011. — № 12. — С. 7–10.
9. **Тимохова, М. И.** Industrial technology for the automated production of grinding balls by quasi-isostatic pressing / М. И. Timokhova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 6. — P. 389–392. ■

Получено 23.03.12
© М. И. Тимохова, 2013 г.

УДК 661.666.2:536.21

ФОРМИРОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исследованы технологические, а также структурные параметры на воспроизведение значений теплопроводности трехмерно- и четырехмерноармированных углерод-углеродных композиционных материалов с высокой плотностью. Исследованы механические, физические и теплофизические свойства углеродных заготовок. Установлено ранжирование факторов, определяющих уровень средней величины теплопроводности материала. Установлено, что при соблюдении технологических режимов воспроизводятся требуемые показатели свойств материала.

Ключевые слова: высокотемпературная обработка, углеродные композиты, прочность композита, теплопроводность, электросопротивление.

Различные углеродные материалы (УГМ), в том числе углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) и конструкционные графиты (КГ), при одинаковых уровнях истинной и кажущейся плотности, а также температуры обработки, характеризуются практически одинаковой химической, эрозионной, сублимационной стойкостью. УУКМ принципиально выделяются механической прочностью и термической стойкостью. Стойкость к термическому удару ограничивает работоспособность УГМ при их применении как в соплах ракетных двигателей твердого топлива (РДТТ) [1, 2], так и в электродах в электрометаллургической промышленности [3]. При этом любые формы критериев эффективности термостойкости являются формой записи оценки запаса прочности n , являющейся отношением предела прочности при растяжении $[\sigma]$ к действующим термическим напряжениям $\sigma_{\text{дейст}}$:

$$n = \frac{[\sigma]}{\sigma_{\text{дейст}}} = \frac{[\sigma](1-\mu)}{\alpha_T E \Delta T} = \frac{[\sigma](1-\mu)}{\frac{\alpha_T E \delta Q}{\lambda}}, \quad (1)$$

где μ — коэффициент Пуассона; α_T — температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР); E — модуль Юнга; ΔT — температурный градиент; δ — толщина изделия; Q — тепловой поток.

При эксплуатации изделий одинаковой толщины δ при одинаковых Q и ΔT , относительно малой и постоянной величине μ для керамических материалов, высоких α_T и E В. Д. Кинджери [4] превратил это выражение в упрощенное, принятое всеми как критерий Кинджери R :

$$n \delta Q \frac{1}{1-\mu} = R = \frac{[\sigma] \lambda}{\alpha_T E}, \quad (2)$$

где λ — средняя величина теплопроводности.

Из вышеизложенного следует, что важным фактором обеспечения стойкости к термическому удару углеродных материалов является теплопроводность. Цель данной работы — анализ влияния технологических и структурных параметров на воспроизведение величины теплопроводности при серийном производстве заготовок трехмерноармированного УУКМ с высокой плотностью в ОАО «НИИГрафит». Актуальность вопросов формирования теплопроводности для УУКМ различной природы сохраняется до настоящего времени [5].

Заготовкой является кольцо с толстой стенкой (рис. 1), из которого в дальнейшем предприятием-заказчиком изготавливается сопловой вкладыш РДТТ. Технология изготовления УУКМ высокой плотности включает до пяти последовательных процессов изостатической карбонизации (high pressure — high temperature) [6]. Экспериментальной базой настоящего исследования служила совокупность результатов исследования



Рис. 1. Крупногабаритная заготовка из трехмерноармированного УУКМ; диаметр стержня ячейки композита 1,22 мм

контроля качества материала более 200 заготовок, относящихся к серийной продукции; результаты дополнительных исследований свойств углеродных материалов; анализ исполнения технологических процессов.

Исследование контроля качества материала серийной продукции включает определение:

- кажущейся плотности,
- пределов прочности при сжатии и растяжении,
- модуля упругости динамическим методом,
- ТКЛР до 2800 °С,
- теплопроводности в области комнатных температур.

Кажущаяся плотность. Плотность и открытую пористость определяли гидростатическим способом. Методика аттестована в пределах значений открытой пористости от 5 до 35 %.

Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ определяли на образцах размерами 20×20×30 мм. Метод основан на определении $\sigma_{сж}$ как частного от деления величины разрушающей образец нагрузки на первоначальную площадь поперечного сечения. Принцип метода заключается в приложении к образцу сжимающей нагрузки при постоянной скорости перемещения активной траверсы испытательной машины до разрушения образца и измерения этой величины.

Предел прочности при растяжении $\sigma_{рт}$ определяли на образцах-лопатках размерами 100×25×10 мм. Метод основан на определении $\sigma_{рт}$ как частного от деления величины разрушающей образец нагрузки на первоначальную площадь поперечного сечения рабочей части образца. Принцип метода заключается в приложении к образцу растягивающей нагрузки при заданной скорости перемещения активной траверсы испытательной машины до разрушения и измерения этой величины.

Модуль упругости определяли на образцах-лопатках размерами 150×20×20 мм динамическим методом. Принцип метода заключается в определении собственной резонансной частоты продольных колебаний образца, установленного между двумя пьезоэлектрическими преобразователями, один из которых предназначен для ввода колебаний в образец со звукового генератора, другой — для преобразования механических колебаний образца в электрические сигналы, подаваемые на счетное устройство и индикатор резонансов.

ТКЛР до 2800 °С определяли методом непосредственного измерения удлинения образца, которое проводили горизонтальным микроскопом. По графику зависимости относительного удлинения от температуры измерения рассчитывали средний ТКЛР в заданных интервалах температу-

ры. Температуру опыта измеряли оптическим пирометром. Испытания проводили в лабораторной электровакуумной печи в среде аргона. Для уменьшения ошибки оптического измерения температуры из-за неполноты излучения серого тела и вследствие излучения граней разработана специальная форма края образца. Абсолютная ошибка методики в итоге находится в пределах $\sim 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Теплопроводность в области комнатных температур. Среднюю величину теплопроводности измеряли методом стационарного осевого теплового потока. Метод основан на сравнении теплопроводности исследуемого образца с теплопроводностью эталонных материалов. Для устранения конвекции в измерительной кювете испытания проводили в вакууме $\sim 240 \text{ Па}$. Максимальная расчетная погрешность эксперимента с учетом измерительных устройств и различия термосопротивлений эталона и исследуемых образцов принималась в пределах 7–10 °С.

Дополнительно исследовали изменение удельного электросопротивления и параметры кристаллической решетки графита. Рентгенофазовый анализ проводили 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. Преимущественная ориентация углеродного материала приводит к малой интенсивности рефлексов типа $hk0$, поэтому для определения параметра a дополнительно снимали рефлекс (110) с экспозицией 600 с. Обработку полученных данных осуществляли в программе полного профильного уточнения TOPAS. Инструментальную функцию описывали с помощью метода фундаментальных параметров, уточнение параметров ячейки и размеров кристаллитов проводили методом разложения Паули. В качестве модели описания дифрактограмм использовали фазу с пространственной группой $R\bar{6}_3/mmc$ с начальными параметрами ячейки $a = 0,246 \text{ нм}$ и $c = 0,67 \text{ нм}$, размером кристаллитов 200 нм. При таком подходе положение всех пиков связано одними параметрами ячейки, а их интенсивности — независимы, что является преимуществом при ориентации кристаллитов.

Перенос тепла в УГМ [7] происходит тепловыми колебаниями со звуковыми скоростями v кристаллической решетки — фононами, уподобляемыми квазичастицам вещества, движущимся в ба-

зисных плоскостях кристаллитов (по длине кристаллита L_a).

$$\lambda = \frac{1}{3} C_V v [L], \quad (3)$$

где λ — теплопроводность; C_V — удельная теплоемкость; L — длина свободного пробега фононов.

У материалов с аморфной или мелкокристаллической структурой размер бездефектных областей мал ($L_a \approx 2,0 \div 3,0$ нм). Так же мала длина свободного пробега фононов, которая несколько более размера самого кристаллита и, строго говоря, не равна последней. В процессе термической обработки λ углеродных материалов увеличивается более чем в 10 раз. Увеличение теплопроводности материала происходит вследствие уплотнения вещества, роста бездефектных областей кристаллической решетки, а также за счет уменьшения количества аморфного углерода, расположенного по границам упорядоченных областей. В связи с этим происходит уменьшение сопротивления колебаниям фононной системы. Степень графитации по Франклин, оценка, основанная на измерении среднего межплоскостного расстояния [7], пропорциональна уменьшению доли аморфного углерода.

Анализ стабильности производства проводился в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО 9001 и ГОСТ РВ 15.002–2003. В результате определили, что средний уровень теплопроводности заготовок колеблется от 56 до 66 Вт/(м·К), в этот диапазон попадает более 82 % заготовок. От 4,6 до 12,5 % заготовок имели средний уровень теплопроводности не менее 44 и не более 74 Вт/(м·К). Среднее значение стандартного отклонения экспериментального определения теплопроводности на 16 образцах (по 8 определений в плоскостях XY

и XZ) 4,86 Вт/(м·К). Устойчивость объективности измерения средней величины теплопроводности определяли с 1992 по 2009 г. Произведенное увеличение числа испытанных образцов вдвое не отразилось на уровне стандартного отклонения. Это является показателем качества методического обеспечения.

За время отработки и по настоящий период нет оснований изменять методическое обеспечение измерения теплопроводности из-за потери точности и качества проведения этих определений. Влияние отдельных факторов выясняли сопоставлением результатов испытаний заготовок, изготовленных по отдельным программам, связанным с изменением сырья и технологических условий. Таким образом, установлено, что применение исходных каменноугольных пеков различных заводов-изготовителей России и Украины не оказывает влияния на уровень физико-механических и теплофизических свойств высокоплотного композиционного материала. Например, из таблицы следует, что тип выбранной углеродной нити повлиял на теплопроводность в существенно большей степени, чем способ сборки каркаса.

Температура промышленной высокотемпературной обработки углеродной нити марки ВМН-4а из полиакрилонитрила (~2400 °С) существенно выше, чем температура обработки углеродной нити марки УКН-5000 из полиакрилонитрила (~1600 °С). Предельная технологическая температура изготовления композиционного материала Десна Т-1 (~2170 °С) не нивелировала исходное различие физического состояния углеродных наполнителей. Повышение температуры обработки углеродной нити от 1600 до 2400 °С (на 800 °С) может привести к росту теплопроводности материала Десна Т-1 на 21 Вт/(м·К), т. е. на 2,625 Вт/(м·К) на каждые 100 °С повышения температуры обработки углеродной нити. Однако подобное отклонение температуры обработки на предприятии — изготовителе нити УКН-5000 невозможно из-за отсутствия необходимого тепло-технического оборудования. Реальный разброс фактической температуры обработки углеродной нити УКН-5000 составляет по отдельным филаментам ± 100 °С (определено методом измерения термоэлектродвижущей силы), в среднем по нити ± 60 °С. Вариация температуры обработки исходного углеродного волокна от 1500 до 1700 °С может изменить показатель теплопроводности на величину ~3,225 Вт/(м·К). Однако в случае появления различий на этапе сборки каркаса отклонение средней величины теплопроводности составит также примерно 3 Вт/(м·К).

Анализом диаграмм Шухерта по ГОСТ РВ 15.002–2003 установлено, что вариация уровня

Аппроксимация экспериментальных данных по установлению зависимости средней величины теплопроводности от температуры испытания в интервале от 300 до 3200 К

Углеродная нить	Каркас	Уравнение теплопроводности
УКН-5000	Плетеный	$\lambda_z = 23,84 + \frac{9341}{T, K};$ $\lambda_{x,y} = 24,95 + \frac{10056}{T, K}$
ВМН-4а	Стержневой	$\lambda_z = 28,6 + \frac{13920}{T, K};$ $\lambda_{x,y} = 27,2 + \frac{13701}{T, K}$
УКН-5000	»	$\lambda_z = 22,02 + \frac{9272}{T, K};$ $\lambda_z = 22,1 + \frac{9170}{T, K}$

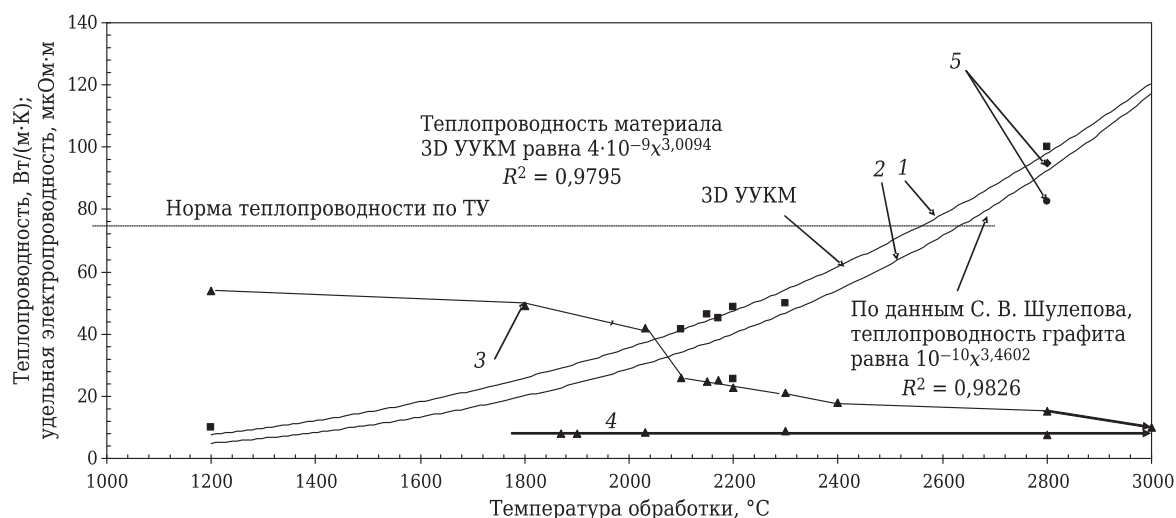


Рис. 2. Зависимость средней величины теплопроводности и удельного электросопротивления от температуры обработки углеродных материалов: 1 — теплопроводность 3D УУКМ; 2 — теплопроводность УГМ; 3 — удельная электростопроводность УГМ и УУКМ; 4 — удельное электростопроводность углеродного волокна из полиакрилонитрила; 5 — теплопроводность образцов кокса из каменноугольного пека, предварительно полученного по технологии изостатической карбонизации

кажущейся плотности материалов от 1,89 до 1,98 г/см³ дает изменение теплопроводности на величину 1,1 Вт/(м·К) на каждую +0,01 г/см³. В штатном интервале уровней кажущейся плотности материалов Десна от 1,90 до 1,98 г/см³ можно ожидать повышения средней величины теплопроводности примерно на 9,9 Вт/(м·К).

Традиционным технологическим приемом управления теплопроводностью УГМ является вариация предельной температуры обработки. При применении углеродных волокон и углеродных матриц на основе каменноугольных пеков, повышении плотности материала более чем на 2 г/см³ и при предельной температуре обработки до 2800 °С достижима теплопроводность УУКМ 690 Вт/(м·К) [8]. При повышении температуры обработки средний размер кристаллита возрастает в несколько раз.

Связь теплопроводности с температурой обработки графитов [9] и 3D УУКМ на основе коксов из каменноугольного пека, исследованная нами в рамках настоящей работы, показана на рис. 2. В зависимости от температуры обработки уровень теплопроводности для УУКМ несколько выше, чем для УГМ. Причина этого заключается в высокой теплопроводности (~120 Вт/(м·К)) наполнителя, обусловленной его более высокой текстурированностью (~0,85 против ~0,3–0,5 [10] для изотропных УГМ). Из рис. 2 также следует, что повышение температуры обработки композита от 2100 до 2300 °С может привести к росту теплопроводности материала Десна Т-1 примерно на 10 Вт/(м·К), т. е. увеличение на 0,20 Вт/(м·К) на каждые 100 °С повышения температуры обработки. Уровень метрологической точности воспроиз-

ведения предельной технологической обработки заготовок в электровакуумных печах существенно точнее (± 15 °С). Таким образом, это не может стать причиной нестабильного воспроизведения средней величины теплопроводности. Анализ сопоставления уровней электросопротивления и теплопроводности (см. рис. 2) показывает, что в достаточно широком температурном интервале наблюдается известное для различных УГМ следование закону Видемана – Франца в форме $\lambda\rho = \text{const} \approx 1023 \pm 155$ [9]. Это дает возможность использования в производственной практике мобильного, достаточно обоснованного и точного межоперационного контроля качества УУКМ, как это принято для широкого круга УГМ, в форме, например, $\lambda = 135,09 - 3,8545\rho$ при коэффициенте парной корреляции $R^2 = 0,9068$.

Из формулы (3) следует, что теплопроводность УГМ зависит от скоростей звука в нем, скорости передачи кинетической энергии в теле и тепловых колебаний ν по длине фонона. Модуль упругости материала Десна Т-1 определяли динамическим методом по изменению скорости прохождения ультразвука на длине образца 120 мм и по данным определения кажущейся плотности ($E_{\text{динамич}} = \rho\nu^2$).

Полученные результаты контроля теплопроводности представлены на рис. 3 в виде зависимости от уровня модуля упругости. Вариация модуля упругости составила 41–60 ГПа при метрологической погрешности определения 3 %. Следовательно, можно утверждать, что имеется физическая причина такого широкого интервала значений модуля упругости и, соответственно, теплопроводности. При увеличении модуля упругости

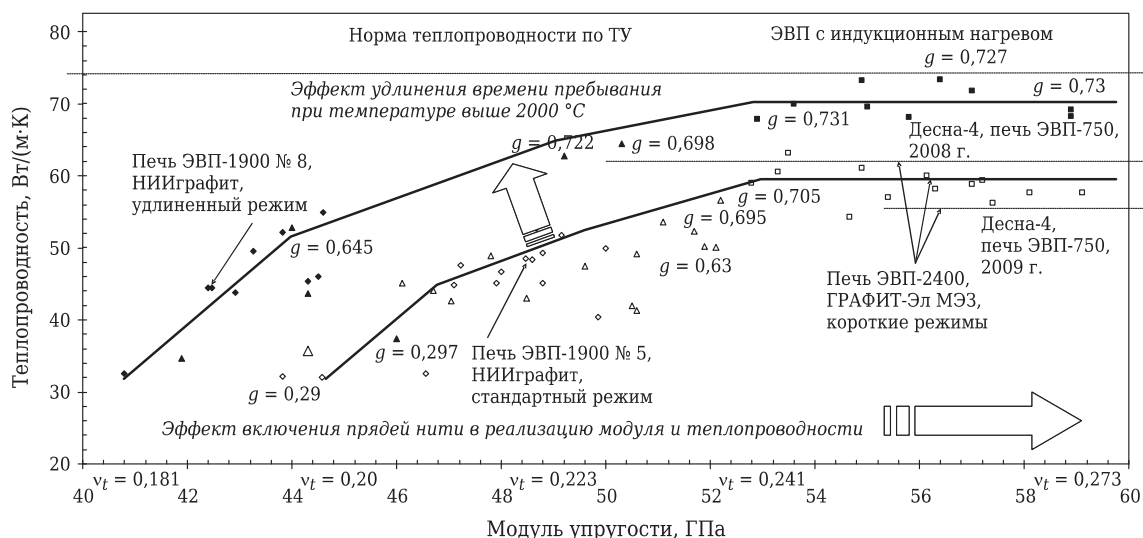


Рис. 3. Зависимость средней величины теплопроводности от реализованного модуля упругости: g — степень графитации по Франклин; v_t — эффективное объёмное наполнение волокном

на 10 ГПа теплопроводность повышается почти на 30 Вт/(м·К) в случае предельной степени графитации от 0,3 до 0,7. При степени графитации материала от 0,645 до 0,73 скачок уровня теплопроводности еще больше — от 30 до 73 Вт/(м·К). Последний уровень по действующей документации практически равен предельно допустимому, так как среднее значение из 16 определений не более 74 Вт/(м·К).

Анализ выполнения технологической документации показал, что меньшие значения модуля упругости фиксируются в заготовках, в которых определен относительно заниженный уровень прибыли массы на втором процессе изостатической карбонизации. Однако фактическая эффективность первого, третьего и последующих процессов изостатической карбонизации практически не вносит никаких изменений в получаемые результаты. По всей вероятности, именно на втором процессе, когда уровень кажущейся плотности повышается от 1,59 до 1,65 г/см³, прибылью углеродной массы обеспечивается механическая связь композитных стержней между собой. В этой части процесса формирования углеродной матрицы все большие объёмные доли углеродного волокна включаются в передачу механической деформации пропорционально прибавке углеродного вещества матрицы. Аналогичная структурная модель формирования уровня теплопроводности УУКМ трехмерной структуры на основе углеродной матрицы из каменноугольного пека рассмотрена в работе [11]. При этом отмечается, что расположение «лепестков» углеродной матрицы параллельно и непосредственно по поверхности

углеродных филаментов обеспечивает этим материалам теплопроводность выше уровня меди.

Следующий скачок теплопроводности на 10–12 Вт/(м·К) реализуется при фактическом удлинении времени пребывания заготовки в температурном интервале от 2000 до 2200 °С. В силу конструктивных особенностей электровакуумных печей (объем графитовой оснастки, способ коммутации нагревателей) их эффективная теплоемкость может различаться в несколько раз. В результате режим нагрева и охлаждения может удлиняться или сокращаться на 6–12 ч. Как установлено, в области температур обработки 1900–2200 °С среднее межплоскостное расстояние и соответствующая ему степень графитации могут меняться на 10–20 % от номинальных значений в зависимости от фактического времени пребывания в горячей зоне печи (в целом $\Delta\lambda \sim 12$ Вт/(м·К) за ~ 180 мин):

$$d_{0,02}2100 = 3,4514\tau^{-0,0033}, \text{ при } R^2 = 0,9746,$$

$$d_{0,02}2200 = 3,4345\tau^{-0,003}, \text{ при } R^2 = 0,9558,$$

где $d_{0,02}$ — среднее межплоскостное расстояние, Å (1 Å = 0,1 нм); τ — время, мин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено ранжирование факторов, определяющих уровень средней величины теплопроводности материала Десна Т-1, в порядке убывания:

— уплотнение структуры в области механического контакта между углеродными стержнями — наполнителем и углеродной коксовой матрицей (~ 30 Вт/(м·К));

- время высокотемпературной обработки в интервале от 1900 до 2200 °С (~12 Вт/(м·К));
- температура обработки композиционного материала от 2100 до 2300 °С (~10 Вт/(м·К));
- уровень плотности в интервале, обеспечивающем работоспособность деталей соплового тракта РДТТ, от 1,89 до 1,98 г/см³ (~9,9 Вт/(м·К));
- температура обработки исходного углеродного волокна от 1500 до 1700 °С (~3,225 Вт/(м·К));
- способ сборки каркаса — текстильно сплетенный или механически собранный из стержней (~3,0 Вт/(м·К)).

Установлено соответствие связи электропроводности ρ и теплопроводности λ закону Видемана — Франца $\lambda\rho = \text{const}$.

Библиографический список

1. **Соколовский, М. И.** Углеродные материалы НИИ-графит в разработках РДТТ ОАО НПО «Искра» / М. И. Соколовский, В. В. Лукьянов, Ю. Г. Лузенин // Современные проблемы производства и эксплуатации углеродной продукции : сб. науч. тр. — Челябинск : Библиотека А. Миллера, 2000. — С. 220–221.
2. **Соколовский, М. И.** Материалы углеродного класса в РДТТ. Требования, предъявляемые к УУКМ, направления совершенствования / М. И. Соколовский, Г. А. Зыков, В. В. Лукьянов [и др.] // Там же. — С. 151–152.
3. **Бабкин, М. Ю.** Оценка термостойкости графитированных электродов / М. Ю. Бабкин // Современное состояние и перспективы развития электродной продукции, конструкционных и композиционных углеродных материалов : сб. докл. межд. конф. — Челябинск : Энциклопедия, 2010. — С. 202–205.
4. **Кинджери, В. Д.** Измерения при высоких температурах / В. Д. Кинджери. — М. : Metallurgizdat, 1963. — С. 236.
5. **Шебанов, С. М.** Кинетика формирования коэффициента теплопроводности углепластика в процессе карбонизации при производстве углерод-углеродных композитов / С. М. Шебанов // Оборонный комплекс — научно-техническому прогрессу России. — 2007. — № 2. — С. 80–85.
6. **Lalit, M. Manocha** / High performance carbon-carbon composites / M. Manocha Lalit // Sahana. — 2003. — Vol. 28. P. 1, 2. February/April. — P. 349–358.
7. **Шулепов, С. В.** Физика углеродных материалов / С. В. Шулепов. — Челябинск : Metallurgiya, Челябинское отделение, 1990. — 336 с.
8. **Фитцер, Э.** Углеродные волокна и углекомпозиаты / Э. Фитцер, Р. Дифендорф, И. Калнин [и др.] ; пер. с англ. под ред. Э. Фитцера. — М. : Мир, 1988. — 336 с.
9. **Нагорный, В. Г.** Свойства конструкционных материалов на основе графита : справочник / В. Г. Нагорный, А. С. Котосонов, В. С. Островский [и др.] ; под ред. В. П. Соседова. — М. : Metallurgiya, 1975. — 336 с.
10. http://ieeexplore.ieee.org/xpl/freeabs_all.jsp?arnumber=730696. **Golecki, I.** Properties of high thermal conductivity carbon-carbon composites for thermal management applications / I. Golecki, L. Xue, R. Leung [at al.] // High-temperature electronic materials, devices and sensors conference, 22–27 feb. 1998. — San Diego, CA, USA
11. <http://fgmdb.kakuda.jaxa.jp/SSPSHTML/e-004st4.html>. **Lavin, J. G.** The correlation of thermal conductivity with electrical resistivity in mesophase pitch-based carbon fibers / J. G. Lavin, D. R. Boyington, J. Lanijani [at al.] // Carbon. — 1993. — Vol. 31. — P. 1001–1004. ■

Получено 10.12.12

© М. Ю. Бамборин, С. А. Колесников, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



23–25 апреля 2013 г.
г. Дубай, ОАЭ

ALUMINIUM DUBAI 2013

**Международная выставка алюминиевой промышленности:
оборудование, технологии, продукция из алюминия**

Основные тематические разделы:

- Производство алюминия, первичных и вторичных продуктов из алюминия
- Оборудование и технологии для выдавливания, прессы
- Формование, литье, технологии отливки
- Структура и свойства алюминиевых сплавов
- Прокат, прокатные сплавы
- Переработка, коррозия, защита

www.profiexpo.ru

К 75-летию Ю. Е. ПИВИНСКОГО

26 февраля 2013 г. исполняется 75 лет Юрию Ефимовичу Пивинскому — действительному члену Академии инженерных наук РФ, научному руководителю научно-внедренческой фирмы «Керамбет-Огнеупор», одному из крупнейших современных ученых в области технологии огнеупоров и технической керамики, Почетному доктору Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова.

Ю. Е. Пивинский родился в г. Миргороде Полтавской обл. Украины. После окончания в 1956 г. Миргородского керамического техникума им. Н. В. Гоголя Ю. Е. Пивинский на протяжении 7 лет работал на инженерно-технических должностях в промышленности строительных материалов (г. Луганск, Белгород) и одновременно учился во Всесоюзном заочном инженерно-строительном институте. Уже в этот период им были опубликованы первые статьи, поданы первые заявки на изобретения, издана первая книга (Производство местных строительных материалов, Белгород, 1963 г.).

В 1963 г. Ю. Е. Пивинский переводится на учебу в МХТИ им. Д. И. Менделеева и в 1964 г. экстерном заканчивает его по специальности «Химическая технология керамики и огнеупоров». С 1965 по 1984 г. научная деятельность Ю. Е. Пивинского была связана с ФГУП НПО «Технология» (г. Обнинск). В 1970 г. он защищает в МХТИ им. Д. И. Менделеева кандидатскую диссертацию (научный руководитель — академик П. П. Будников), в 1981 г. — докторскую. В обнинский период научной деятельности им была раз-



Ю. Е. Пивинский

работана для некоторых областей новой техники оригинальная технология кварцевой керамики, ставшая в наши дни классической. Технология кварцевой керамики была успешно применена при производстве обтекателей ракет, а затем — при изготовлении огнеупорных изделий для непрерывной разливки стали. К этому периоду относится создание на основе работ Ю. Е. Пивинского нового, оригинального и интенсивно развивающегося в последние годы научного направления в технологии огнеупорных керамических и строительных материалов (керамические вяжущие и керамобетоны). Рождение этого научного направления непосредственно связано с открытием Ю. Е. Пивинским эффекта вяжущих свойств полученных по специальной технологии высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Это направление, созданное Ю. Е. Пивинским, обозначило мировую тенденцию развития технологии огнеупорных бетонов и

на два десятилетия опередило основные работы в области бесцементных бетонов за рубежом.

В 1984 г. Ю. Е. Пивинский переезжает в Ленинград на работу во Всесоюзном институте огнеупоров. Здесь он создает и возглавляет новую лабораторию огнеупоров на основе керамических суспензий. Разрабатывает и на Первоуральском динасовом заводе внедряет центробежнолитую технологию кварцевых огнеупоров. Принимает активное участие в пуске и освоении Молдавского и Белорусского металлургических заводов, на которых внедрены наливные монолитные футеровки промежуточных ковшей.

Разработке и промышленной реализации технологии кварцевой керамики для производства огнеупоров различного назначения, и прежде всего сталеразливочных, принадлежит особое место в научной деятельности Ю. Е. Пивинского. Еще в начале 70-х годов прошлого века в связи с развитием в СССР процесса непрерывной разливки стали весьма острой стала проблема создания огнеупоров для этой цели. Предполагали, что задача могла быть решена посредством применения технологии кварцевой керамики, разработанной Ю. Е. Пивинским во второй половине 60-х годов. Как отмечает Ю. Е. Пивинский в одной из статей, в те годы им была поставлена почти сверхзадача: «...для того, чтобы раздвинуть рамки технологии от технической кварцевой керамики (очень дорогие материалы и изделия для ракетно-космической техники) до огнеупоров аналогичного химического состава с такой же высокой термостойкостью, нужно было решить проблему, как увеличить объемы производства в тысячи раз, а себестоимость материалов снизить в сотни раз». И такая задача была решена, а технология, позволившая резко уменьшить издержки производства с одновременным повышением стойкости в службе этих огнеупоров, уже в течение 25 лет успешно применяется и постепенно совершенствуется на Первоуральском динасовом заводе (ОАО «Динур»).

По ориентировочным данным за 40-летний период в СССР и России



На конференции огнеупорщиков и металлургов в Москве



Беседа с академиком Ю. Д. Третьяковым



Четверть века плодотворного сотрудничества с ОАО «Динур» и Е. М. Гришпуном



На Сорочинской ярмарке (2007 г.)

произведено не менее 100 тыс. т кварцевых огнеупоров (из них около 70 % — на Первоуральском динасовом заводе). По современным ценам это соответствует около 10 млрд товарной продукции. На протяжении последних 15 лет в ОАО «Ди-

нур» в соответствии с лицензией фирмы «Керамбет-Огнеупор» произведены около 100 тыс. т формованных и неформованных керамобетонов в системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—SiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—SiC—C}$. Технологии Ю. Е. Пивинского используют и на других производствах.

На протяжении семи лет (1993–1999 гг.) Ю. Е. Пивинский был профессором и заведующим кафедрой керамики и огнеупоров Белгородской государственной технологической академии строительных материалов. Здесь он создает новые учебные курсы по новым огнеупорам, издает учебные пособия, готовит ряд высококвалифицированных специалистов. В этот же период получает развитие его научная школа. Параллельно Ю. Е. Пивинский является научным руководителем как проблемной лаборатории керамобетонов при БелГТАСМ, так и научно-исследовательской лаборатории на Первоуральском динасовом заводе. В этот период Ю. Е. Пивинский с сотрудниками разрабатывает ряд принципиально новых процессов и материалов, которые благодаря своей эффективности внедряются в производство. Наряду с достижениями в разработке новых технологий Ю. Е. Пивинским сделан значительный вклад в развитие коллоидной химии и реологии предельно концентрированных дисперсных систем. Его исследования в области дилатантных и тиксотропно-дилатантных дисперсных систем, как и известное «уравнение Пивинского», уже давно стали классическими и многократно приводятся в учебниках и книгах различных авторов.

Ю. Е. Пивинский не только теоретик-исследователь и видный ученый-экспериментатор, но и новатор, отдавший много сил внедрению своих разработок. В творческих стремлениях Юрия Ефимовича постоянно присутствовали неудержимость, стремление двигаться вперед. В 1998 г. он учреждает и возглавляет (в настоящее время научный руководитель) научно-внедренческую фирму «Керамбет-Огнеупор», являющуюся юридическим владельцем интеллектуальной собственности в области новых технологий огнеупоров. В 2001 г. учреждает филиал фирмы в Санкт-Петербурге («Керамбет-Нева»).

Разрабатываемые и внедряемые Ю. Е. Пивинским ВКВС-технологии носят универсальный характер, они оказываются эффективными не только в области керамики и огнеупоров, но и в производстве стекла, ситаллов, строительных материалов.

Технологии на основе ВКВС удостоены золотых медалей Первого международного салона инноваций и инвестиций (Москва, 2001 г.) и юбилейного 50-го Всемирного салона изобретений, исследований и технологий (Брюссель, 2001 г.).

За 50-летний период научно-инженерной деятельности Ю. Е. Пивинским создано 18 книг и опубликовано около 400 статей, из которых около половины переведены и опубликованы в англоязычных изданиях. Ю. Е. Пивинский является автором 50 изобретений. Трехтомное издание избранных трудов Ю. Е. Пивинского (Санкт-Петербург, 2003, 2012) общим объемом 154 уч.-изд. л. (1914 стр.) содержит 177 статей. При этом примерно половину объема занимают публикации Ю. Е. Пивинского без соавторов. Другие важные книжные издания: Кварцевая керамика (1974 г. с А. Г. Ромашиним), Прессование порошковых керамических масс (1983 г. с Р. Я. Попильским), Керамические вяжущие и керамобетоны (1990 г.), Неформованные огнеупоры (2 издания — 2003, 2004 гг.), Кварцевая керамика и огнеупоры в 2 томах (2008 г. с Е. И. Суздальцевым).

В 2006 г. Ю. Е. Пивинский основал благотворительный фонд поддержки молодых ученых в области силикатного материаловедения и нанотехнологий при Белгородском государственном технологическом университете им. В. Г. Шухова. Деятельность фонда направлена на создание условий для успешной научной и педагогической работы, подготовку высококвалифицированных специалистов и в целом на развитие российской науки. Вознаграждение лауреатам фонда выплачивается из средств основателя. Ю. Е. Пивинский — научный консультант ряда производств и научных исследований; меценат молодых ученых РФ и ряда стран СНГ. Он — человек разносторонних интересов, является автором ряда журнальных публикаций о творчестве Н. В. Гоголя и истории родной миргородской земли.

Юрия Ефимовича отличают разносторонность знаний, доброжелательность, тактичность, способность убеждать, принципиальность в отстаивании своих убеждений.

Друзья, коллеги, редакция и члены редакционной коллегии журнала «Новые огнеупоры» сердечно поздравляют юбиляра, желают здоровья, успехов во всех начинаниях, новых творческих достижений.

Д. Т. Н. Ю. Е. Пивинский¹, П. В. Дякин², Д. В. Горбачев³, К. Э. Н. С. А. Стрельцов³

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

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

³ ООО «ВКВС-Технологии», г. Липецк, Россия

УДК 666.762.1:66.063.62

ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СПЕЧЕННОЙ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ВКВС. Часть I

Методом мокрого измельчения в дисковой шаровой мельнице получены высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии (ВКВС) на основе боя фарфоровых электроизоляторов и перлита с объемной концентрацией твердой фазы до 70 % и требуемыми реотехнологическими свойствами. Полуфабрикат, полученный методом шликерного литья и центробежным формованием, характеризуется исходной пористостью 20–22 % и усадкой при сушке менее 0,05 %.

Ключевые слова: ВКВС, перлит, мокрое измельчение, реотехнологические свойства, дисперсность, шликерное литье, центробежное формование, усадка при сушке.

В последнее время технологии, связанные с получением и применением ВКВС, достаточно интенсивно развивались и совершенствовались преимущественно в области формованных и неформованных огнеупоров [1–5]. Между тем они уже являются эффективными или могут быть не менее эффективными в области получения разнообразных керамических материалов. В настоящее время подавляющее большинство изделий из кварцевой керамики изготавливается с применением ВКВС кварцевого стекла или плавленного кварца [6, 7]. Ранее была показана эффективность ВКВС применительно к получению корундовой керамики [2, с. 480], керамики на основе муллита, корундоцирконна [3, с. 141]. Весьма эффективны ВКВС применительно к технологии высокоглиноземистой керамики (89–91 % Al_2O_3). На основе ВКВС боксита ее нулевая открытая пористость была достигнута при температуре обжига 1400–1450 °С [4, с. 224], что значительно ниже, чем в традиционных технологиях.

АКТУАЛЬНОСТЬ ЗАДАЧИ

По нашим предположениям, в области керамического производства существует весьма обширный по объемам производства класс изделий, при изготовлении которых посредством применения технологий на основе ВКВС может быть достигнут значительный технико-экономический эффект. Речь идет о производстве не только рядовых или средних, но и крупногабаритных фарфоровых изоляторов, формируемых преимущественно из пластичных масс [8–11] и характеризующихся значи-

тельной массой (до 1500 кг), высотой до 3 и диаметром до 2 м. С учетом значительных усадок таких изделий при сушке (5–6 %) и обжиге (до 15 %) их производство связано с технологическими проблемами и значительными потерями за счет брака. Вследствие этого цена такой и даже значительно менее габаритной электроизоляционной продукции достигает 250–300 тыс. руб. за тонну [12, 13], что в 40–50 раз выше цены близких по химическому составу традиционных шамотных огнеупоров, обжигаемых при тех же температурах, что и электротехнический фарфор [8]. Для формования подобных фарфоровых изделий со сложной формой применяют также шликерное литье, которое связано с аналогичными проблемами.

Предполагается, что ВКВС соответствующего химического состава могут быть получены на основе предварительно изготовленного спека или, что более эффективно с технико-экономической точки зрения, на основе боя и брака аналогичных по химико-минеральному составу изделий. Следует отметить, что существует многолетняя заводская практика применения обожженного фарфорового боя в традиционной технологии производства этой продукции. Известно, например, что в составе фарфоровых масс для высоковольтных изоляторов содержание фарфорового боя находится в пределах 5–20 % [8, с. 63], в глазурах — 19–29 % [8, с. 72]. Из приведенных данных очевиден значительный выход брака в производстве изоляторов.

Не исключено, что технологии, основанные на ВКВС, в ряде случаев могут оказаться эффек-

тивными в довольно обширной области производства изделий из полуфарфора и твердого фаянса [10, 11]. С учетом пониженных требований по водопоглощению (3–5 % для полуфарфора и 10–12 % для твердого фаянса) эти характеристики могут быть достигнуты при пониженных температурах обжига и незначительных усадках по сравнению с традиционными технологиями.

По аналогии с классификацией типов огнеупоров по их химико-минеральному составу [5, с. 47] полученные в настоящей работе керамические материалы нами именованы как алюмосиликатные, а еще более конкретно в этом классе они относятся к группе полукислых, содержащих от 14 до 28 % Al_2O_3 и от 65 до 85 % SiO_2 [5]. Между тем для керамических материалов аналогичного химического состава и полученных из относительно высокодисперсных формовочных систем существуют и традиционные их наименования: фарфор, полуфарфор, фаянс, майолика и им подобные. Все они относятся также к более широкому и обобщающему классу «тонкая керамика» [10, 11].

Условно можно прогнозировать, что эффективность технологии на основе ВКВС в рассматриваемой области может суммироваться из следующих составляющих. Исходные литейные формовочные системы (ВКВС) будут характеризоваться существенно меньшей исходной влажностью по сравнению с традиционными пластичными масса-ми или суспензиями для шликерного литья. Полуфабрикат, полученный из ВКВС методами шликерного литья или центробежного формования, будет характеризоваться не только значительно меньшей исходной пористостью, но и значительно (в десятки раз!) меньшей усадкой при сушке по сравнению с этими показателями аналогичных шликерных отливок или изделий пластического формования. Усадки при спекании также будут в 1,5–2,0 раза понижены. С учетом имеющейся 25-летней заводской практики производства крупногабаритных кварцевых огнеупоров, производимых по центробежной технологии [1–4], можно предположить, что большинство массивных изоляторов, имеющих форму тел вращения и формуемых в настоящее время преимущественно из пластичных масс, могут быть изготовлены таким же центробежным способом. Этот способ по сравнению с весьма трудоемкими традиционными может иметь значительные технико-экономические преимущества.

Одно из направлений в настоящих исследованиях состоит в значительном (на 200–250 °C) понижении конечной температуры обжига материалов, что достигается не только повышенной дисперсностью ВКВС, но и подбором состава,

характеризующегося пониженной температурой спекания (до водопоглощения $\leq 0,5$ %). Согласно данным [4, с. 205], такое значительное понижение конечной температуры процесса сопровождается уменьшением энергозатрат не менее чем в 3–4 раза.

Применительно к получению тонкокерамических полуфарфоровых литейных систем эффективность получения и применения в их составе ВКВС отошающих компонентов (кварцевый песок и пегматит) была показана еще в 90-х годах прошлого века [3, с. 199–204]. Было не только достигнуто повышение механической прочности при значительном понижении температуры спекания керамики, но и увеличена ее термостойкость за счет значительного уменьшения теплового расширения [3, с. 202]. Если в предшествующем исследовании [3] пластичные (глинистые) компоненты вводили в исходном состоянии совместно с мокромолотой отошающей частью, то в настоящем исследовании была поставлена задача получения ВКВС на основе твердой фазы (бой керамики или спек), включающей все компоненты тонкокерамического состава.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В качестве исходного материала использовали бой (брак) обожженных как глазурованных, так и неглазурованных электрофарфоровых изделий, производимых в ООО «КДС – Липецк» и характеризующихся водопоглощением ниже 0,7 % при значении предела прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ в пределах 30–40 МПа. Материалы этого класса согласно ГОСТ 20419 (материалы керамические электротехнические) относятся к подгруппе 110 — силикатный фарфор (массовая доля Al_2O_3 до 30 %). Для высоковольтного полевошпатового фарфора содержание основных оксидов обычно следующее, мас. %: Al_2O_3 20–24, SiO_2 70–75, $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 4–6 [10, 11]. Характерная особенность электрокерамики, производимой в ООО «КДС – Липецк» — наличие в ее составе кроме традиционных составляющих добавки диоксида (12–15 %), способствующего понижению температуры спекания материала. При этом в качестве сырья использованы породы Южного Прибайкалья, которые содержат 54–57 % SiO_2 , 23–26 % CaO , 13–14 % MgO [14]. Нашими исследованиями установлено, что диоксидовая порода характеризуется значительными (до 7,5 %) потерями массы при термообработке (рис. 1).

Максимальные потери массы, зависящие от содержания в породе карбонатов кальция и магния, отмечаются в интервале температур 500–800 °C. Сам по себе диоксид не образует расплава при низких температурах, но в смеси с дру-

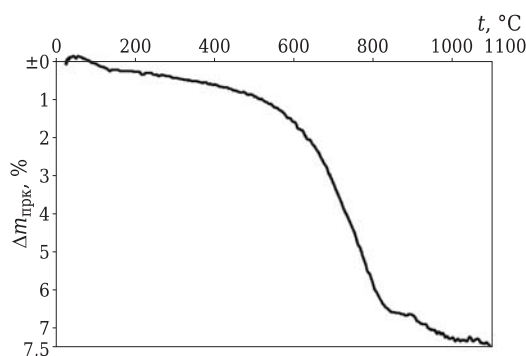


Рис. 1. Влияние температуры нагрева t (скорость подъема температуры 400 °C/ч) на потери массы $\Delta m_{\text{прк}}$ образца диопсидовой породы

гими компонентами в результате образования легкоплавких эвтектик эффективно снижает температуру образования жидкой фазы.

Если оценивать состав исходного материала с точки зрения закономерностей и условий получения ВКВС, то его особенность состоит в том, что он в определенных соотношениях содержит не только кислые (SiO_2) или амфотерные (Al_2O_3), но и основные оксиды (CaO , MgO). При этом каждый из оксидов имеет специфический характер взаимодействия с дисперсионной средой ВКВС (водой), что влияет на характеристику ВКВС и отливки на их основе. Для столь сложных систем с «полярными» оксидами ($\text{SiO}_2 + \text{CaO}$ или MgO) характерен эффект гетерокоагуляции. С учетом предшествующих исследований предполагали, что значительное улучшение реотехнологических свойств изучаемых ВКВС может быть достигнуто введением в их состав дополнительного компонента — высокодисперсного перлита.

Проведенные в предшествующие годы исследования по получению ВКВС перлита показали перспективность их применения для самых различных направлений силикатного материаловедения [1, 2, 4, 15]. Практическая значимость исследований по получению ВКВС перлита и их применению в качестве компонента керамических масс состоит не только в возможности существенного понижения температуры обжига изделий технической керамики, но и в эффективном применении для других сфер. Известно, например, что на основе перлита синтезированы различные промышленные стекла для производства низковольтных изоляторов электросетей. На основе перлита получены также ситаллы (стеклокерамика), характеризующиеся твердостью выше, чем у стали [16].

Перлиты представляют собой алюмосиликатные вулканические стекла, образующиеся при извержении горных пород. Они содержат в основном аморфное (стеклообразное) вещество, обра-

зованное из загустевшей, но не закристаллизовавшейся силикатной магмы [15, 16]. Особенность перлитов заключается в наличии в их структуре гидратированной воды, содержание которой ориентировочно определяется потерей массы при прокаливании (~4 %). Исходный перлит характеризуется определенной (обычно до 6 %) открытой пористостью. Истинная плотность перлита 2,35 г/см³, боя керамики 2,65 г/см³.

Перлиты по химическому составу близки к полевым шпатам — одному из трех базовых сырьевых компонентов масс для электрофарфора. Согласно данным [8, 10, 11], полевые шпаты или пегматиты чаще всего содержат, мас. %: SiO_2 65–75, Al_2O_3 10–20, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 10–18. Преимущество перлита как компонента ВКВС для получения алюмосиликатной керамики состоит в его стеклообразной структуре, способствующей ускорению процесса мокрого измельчения и в возможности целенаправленного регулирования содержания в суспензиях ультрадисперсных частиц. Последние, как это будет показано в настоящей статье, выполняют стабилизирующую роль для ВКВС сложного химического состава. Кроме того, перлиты в данном случае рассматриваются и в качестве компонента, способствующего значительному понижению температуры обжига материала.

В таблице приведен химический состав исходных материалов (бой керамики, перлит) и ВКВС смешанного состава (80 % керамики + 20 % перлита). С точки зрения получения ВКВС химический состав материалов (в особенности боя керамики) отличается весьма сложным составом ввиду того, что содержит не только кислый (SiO_2) и амфотерный оксид (Al_2O_3), но и щелочные (Na_2O , K_2O) и основные (MgO , CaO) оксиды. Каждая из групп перечисленных оксидов оказывает специфическое влияние на технологию получения ВКВС и их реотехнологические свойства. Это отражено в известной классификации ВКВС [1, 3, 5], основанной на показателе ионного потенциала (ИП) элемента, определяемого как заряд иона z к ионному радиусу r ($\text{ИП} = z/r$). В таблице приведены не только показатели ИП для ионов тех оксидов, которые присутствуют в составе исходных материалов, но и относительная доля их ИП в общем (суммарном) его показателе. С учетом того, что в литературе приводятся различные значения ионных радиусов (по Гольдшмидту, Полингу, Белову и др.), в качестве ИП приведены его усредненные значения, предложенные в работе [5, с. 127].

Из таблицы следует, что оба исходных материала — бой керамики и перлит характеризуются суммарным содержанием SiO_2 и Al_2O_3 около 90 %.

Эти оксиды отличаются максимальными показателями ИП, и их суммарная доля в нем составляет 97,3 и 98,3 % для керамики и перлита соответственно. Поэтому, несмотря на весьма сложный состав ВКВС на основе принятых материалов, согласно классификации керамических вяжущих [1, 3, 5] они относятся к классу кислотно-амфотерных, которые характеризуются значением ИП 60–85. При этом ИП перлита приближается к его нижнему значению для кислых ВКВС (85–100). Исходя из проанализированных данных, при постановке экспериментов по получению ВКВС предполагали, что при оптимизации технологического процесса можно получить их с высокой объемной концентрацией C_V и удовлетворительными реотехнологическими свойствами. Для ВКВС данного класса чаще всего отмечается тиксотропно-дилатантный характер течения [1–4].

Кардинальное отличие исследуемых в настоящей работе ВКВС от ранее изученных [1–4] состоит в том, что их твердая фаза содержит значительное количество не только щелочно-земельных (CaO , MgO), но и щелочных (Na_2O , K_2O) оксидов. По сравнению с базовыми оксидами алюмосиликатных ВКВС (SiO_2 , Al_2O_3) щелочные оксиды характеризуются значительно большей растворимостью и высоким pH растворов [5, с. 128]. Несмотря на то что щелочные или основные оксиды в составе исходных материалов находятся в связанном состоянии, они оказывают значительное влияние как на технологию получения ВКВС, так и на их реотехнологические свойства.

В рассматриваемом аспекте заслуживают внимания исследования по реализации принципов получения ВКВС применительно к изготовлению высокодисперсных и достаточно концентрированных ($C_V = 0,59$) стекольных суспензий [17]. В качестве исходного материала применяли бой тарного стекла, содержащего, мас. %: SiO_2 72, Na_2O 14, $\text{MgO} + \text{CaO}$ 11. Было обнаружено, что при измельчении и последующем старении

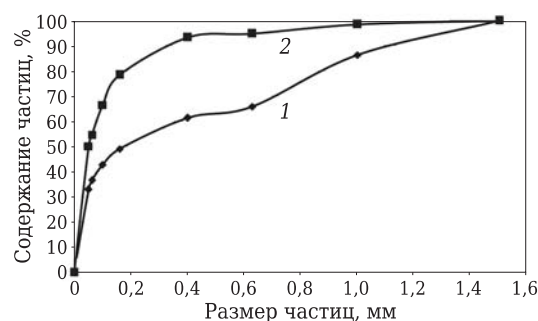


Рис 2. Интегральные кривые распределения частиц по размерам исходного измельченного боя керамики (1) и перлита (2)

суспензий в системе происходит существенное «выщелачивание» стекла с образованием на поверхности частиц геля кремнекислоты и растворимого силиката натрия. Это обеспечивает электростатическую стабилизацию суспензий [17]. Указанное химическое взаимодействие сопровождается повышением pH до 12,1 [17]. Высокий уровень щелочности жидкой фазы суспензий обусловлен тем, что она представляет собой достаточно концентрированный раствор силиката натрия (аналог натриевого жидкого стекла) с модулем 2,9 [17]. Твердая фаза такого раствора состоит из 74 % SiO_2 и 26 % Na_2O .

Несмотря на существенно меньшее содержание щелочных и основных оксидов в изучаемых нами материалах, можно предположить, что и в процессе получения ВКВС рассматриваемых составов возможно протекание подобного взаимодействия. Последнее может оказывать значительное влияние не только на кинетику процесса измельчения и реотехнологические свойства ВКВС, но и на их структурообразование (полимеризацию).

Исходные материалы — бой бракованных изделий и перлит (фракция 1–3 мм) подвергали предварительному сухому дроблению и измельчению в вертикальной мельнице динамического самоизмельчения (г. Владикавказ). Дисперсность и

Химический состав и показатели ионных потенциалов твердой фазы ВКВС изученных составов*

Оксид	Ионный потенциал	Керамика		Перлит		Смесь с 20 % перлита	
		содержание, %	доля ИП	содержание, %	доля ИП	содержание, %	доля ИП
SiO_2	96,2	67	64,45	76	73,1	68,8	66,2
Al_2O_3	56,3	22	12,38	13,9	7,83	20,4	11,5
CaO	19,6	4	0,78	0,87	0,17	3,4	0,67
MgO	28,2	2,1	0,59	0,32	0,09	1,75	0,49
Na_2O	10,35	0,7	0,07	4,6	0,48	1,48	0,15
K_2O	7,5	3,4	0,25	3,6	0,27	3,44	0,26
Fe_2O_3	45,8	0,8	0,36	0,72	0,33	0,78	0,36

* ИП керамики 78,9, перлита 82,3, смеси с 20 % перлита 79,6.

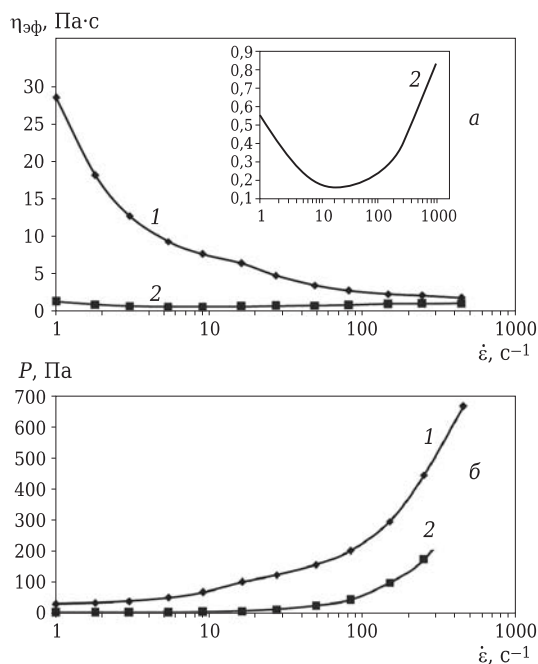


Рис. 3. Влияние скорости сдвига $\dot{\epsilon}$ на эффективную вязкость $\eta_{\text{эф}}$ (а) и напряжение сдвига P (б) ВКВС на основе боя керамики ($C_V = 0,65$) непосредственно после измельчения (1) и дополнительного разжижения введением добавки Castament FS-20 (2)

зерновое распределение продуктов измельчения показаны на рис. 2. Видны полидисперсный характер распределения зерен в материале и достаточно высокое содержание в нем относительно мелких частиц размером менее 0,1 мм (около 43 и 65 % для кривых 1 и 2 соответственно). Минимальные размеры частиц в порошке 5–10 мкм, насыпная плотность измельченного материала 1,19 и 1,10 г/см³ для кривых 1 и 2 соответственно, следовательно, коэффициент их упаковки $K_{\text{уп}} \approx 0,45$.

ПОЛУЧЕНИЕ ВКВС И ИХ РЕОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Исследования мокрого измельчения материалов с целью получения ВКВС проводили в два этапа. На первом этапе на основе каждого из материалов (бой керамики или перлит) в лабораторной керамической 50-л шаровой мельнице получали индивидуальные ВКВС с оптимальными по дисперсности, концентрации и реологическим свойствам параметрами. С учетом химического состава материалов, характеризующихся значительным содержанием щелочных (основных) оксидов (см. таблицу) процесс мокрого измельчения осуществляли в щелочной области значений pH (8,5–9,0). После окончания измельчения продолжительностью 20–24 ч ВКВС отделяли от мелющих тел с целью стабилизации и подвергали механическому перемешиванию [1–4]. При необходимости дополнительно вводили разжижающие добавки.

На основе исходных ВКВС методом шликерного литья получали отливки в виде балочек размерами 12×12×80 мм. Опыты по центробежному формованию образцов в виде цилиндров с наружным диаметром 70 мм проводили с использованием лабораторной установки, показанной в книге [3, с. 589]. В процессе предварительных исследований было установлено, что отличительной особенностью ВКВС на основе боя керамики (без введения перлита) является их агрегативная неустойчивость, проявляющаяся в значительном росте эффективной вязкости в процессе хранения (в покое) или даже продолжительного механического перемешивания.

Для улучшения реотехнологических свойств подобных ВКВС непосредственно перед их применением дополнительно вводили дефлокулирующие (разжижающие) композиционные добавки, которые характеризуются синергетическим эффектом их применения [4, 18]. Если в процессе мокрого измельчения для разжижения вводили добавки жидкого стекла (около 0,1 % по твердому), то на стадии дополнительной стабилизации использовали добавки Castament FS-20, относящиеся к группе поликарбоксилатных эфиров и характеризующиеся электростерическим механизмом стабилизации [4, 18]. В ряде случаев дополнительно вводили добавки лимонной кислоты, которые в сочетании с жидким стеклом оказались весьма эффективными дефлокулянтами [4, 18, 19]. Эффективность введения добавки Castament FS-20 проиллюстрирована на рис. 3 (кривая 2).

Стабилизированная ВКВС характеризуется не только резким снижением $\eta_{\text{эф}}$ в области низких и средних (до 20 с⁻¹) значений скорости сдвига, но и изменением характера течения — от тиксотропного к тиксотропно-дилатантному. Между кривыми 1 и 2 рис. 3 в области $\dot{\epsilon} = 1 \div 10$ с⁻¹ отмечается более чем 30-кратная разница в показателях $\eta_{\text{эф}}$. Если минимальная вязкость разрушенной тиксотропной структуры для кривой 1 достигается при $\dot{\epsilon} \approx 500$ с⁻¹, то для кривой 2 — при $\dot{\epsilon} \approx 5 \div 10$ с⁻¹. Суспензия после дополнительного разжижения и стабилизации характеризуется незначительной дилатансией — при 50-кратном увеличении скорости сдвига (с 10 до 500 с⁻¹) ее $\eta_{\text{эф}}$ возрастает только в 3 раза (до 0,75 Па·с). Технологический эффект дополнительной стабилизации состоит в значительном понижении пористости литого полуфабриката. Так, пористость шликерной отливки из ВКВС (кривые 1 и 2, рис. 3) составила 30 и 26 % соответственно.

Для улучшения реотехнологических свойств и придания стабильных свойств ВКВС на основе боя керамики был изучен вариант технологии, предусматривающий введение в их состав доба-

вок предварительно полученной ВКВС на основе перлита, которая характеризовалась высокой стабильностью свойств даже при длительном хранении, большей объемной концентрацией, чем суспензия на основе боя керамики, тиксотропно-дилатантным характером течения при довольно низкой вязкости в области средних скоростей сдвига. Поэтому пористость отливки на ее основе оказалась значительно ниже (около 20 %).

При постановке настоящих исследований предполагали, что введением ВКВС перлита окажется возможным достижение стабилизирующего эффекта, который ранее был реализован при введении в состав бокситовых или корундовых ВКВС высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС) [3, 4, 18]. Этим хотели также решить задачу значительного понижения температуры спекания материала. Методом смешивания были подготовлены пробы ВКВС композиционного состава с содержанием 10, 20, 30, 50, 75 мас. % перлита. Для сопоставительных исследований изучали суспензии и отливки как указанных составов, так и индивидуальных (исходных). В результате предварительных исследований был установлен существенный положительный эффект за счет получения и применения ВКВС смешанного состава. Основные исследования были проведены на оптимизированном составе, состоящем из 80 % ВКВС керамики и 20 % перлита (по сухому). В отличие от ярко выраженного тиксотропного характера течения ВКВС на основе боя керамики (см. рис. 3, кривая 1) суспензии смешанного состава обладают тиксотропно-дилатантным течением (рис. 4).

Для ВКВС смешанного состава при всех значениях C_V в области минимальных значений $\dot{\epsilon}$ отмечаются повышенные значения $\eta_{\text{эф}}$ по сравнению с таковой при значении $\dot{\epsilon}$ в пределах $10\text{--}80\text{ с}^{-1}$, т. е. в том интервале, в котором достигается минимальная вязкость разрушенной тиксотропной структуры $\eta_{\text{та}}$. Если показатели $\eta_{\text{эф}}$ при $\dot{\epsilon} = 1\text{ с}^{-1}$ в зависимости от C_V находятся в пределах $0,5\text{--}2,5\text{ Па}\cdot\text{с}$, то при увеличении $\dot{\epsilon}$ до 20 с^{-1} уменьшаются до $0,1\text{ Па}\cdot\text{с}$. Максимальная разница показателей $\eta_{\text{эф}}$ отмечается в области дилатантного течения, проявляющегося в области повышенных значений $\dot{\epsilon}$. Эффект дилатансии резко возрастает по мере увеличения концентрации ВКВС [1–5]. Так, если разница показателей $\eta_{\text{эф}}$ между кривыми с C_V 0,58 и 0,70 при низких и средних значениях $\dot{\epsilon}$ не превышает 5–6, то при $\dot{\epsilon} = 243\text{ с}^{-1}$ она увеличивается до 70 раз.

Второй этап исследований проводили с применением для мокрого измельчения так называемой дисковой мельницы, которая была спроектирована, изготовлена и освоена в лаборатории ООО «ВКВС – Технологии» (рис. 5).

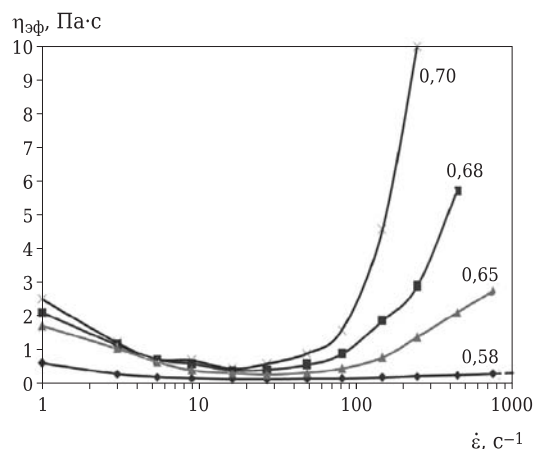


Рис. 4. Зависимость эффективной вязкости $\eta_{\text{эф}}$ от скорости сдвига $\dot{\epsilon}$ алюмосиликатных суспензий, содержащих 20 % перлита; C_V суспензий указана на кривых

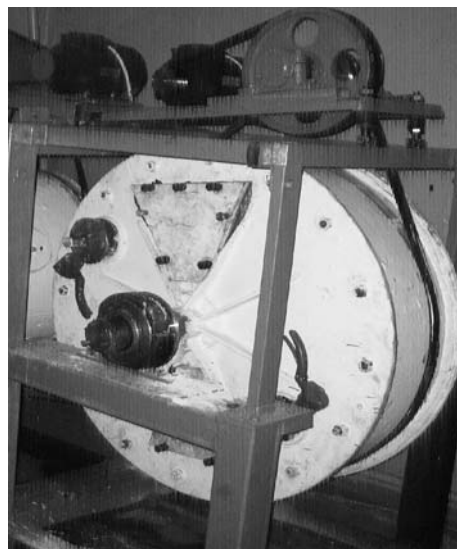


Рис. 5. Общий вид дисковой шаровой мельницы с верхним приводом

Целесообразность и перспективность подобных мельниц для получения ВКВС были отмечены еще в книге [1, с. 252]. В отличие от обычных барабанных шаровых мельниц, в которых рабочий диаметр и длина барабана, как правило, близки по размерам, в данном случае диаметр барабана (850 мм) почти в 3 раза больше его длины (300 мм). Кроме того, для уменьшения массы мельницы торцевые стенки ее барабана футерованы полиуретаном. При прочих равных условиях скорость измельчения в дисковой мельнице примерно в 2 раза выше, чем в обычной барабанной такого же объема (в данном случае 170 л). С целью еще большего ускорения процесса с одновременным улучшением реотехнологических свойств ВКВС на данном этапе исследований была реализована технология, которой предусмотрено введение на начальном этапе процесса

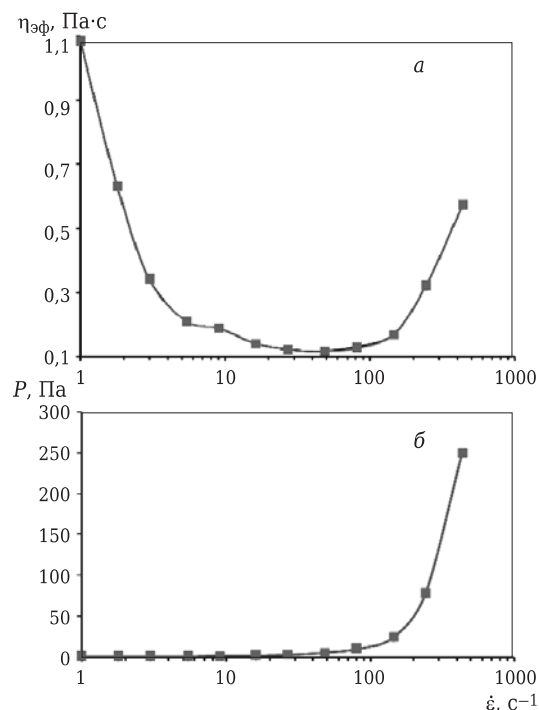


Рис. 6. Зависимость эффективной вязкости $\eta_{\text{эф}}$ (а) и напряжения сдвига P (б) от скорости сдвига $\dot{\epsilon}$ ВКВС на основе перлита, полученной в дисковой мельнице ($C_V = 0,66$)

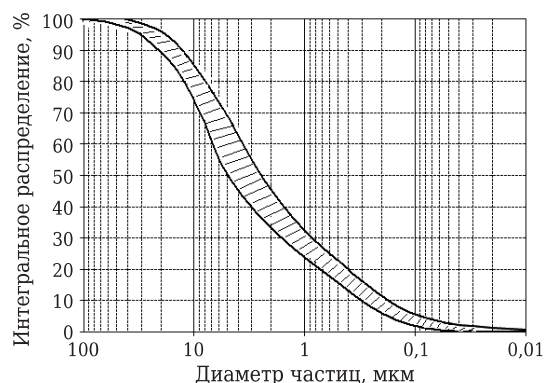


Рис. 7. Область значений интегрального распределения частиц в смешанных ВКВС на основе боя алумосиликатной керамики (80 %) и перлита (20 %)

так называемой затравочной суспензии. Подобный метод в промышленном варианте давно применяется в технологии керамобетонов на основе ВКВС боксита [3, 4]. Состоит он в том, что совместно с мелющей загрузкой в мельницу вводится 10–12 % (по твердому) предварительно полученной ВКВС кварцевого стекла или слива (отхода производства) после центробежного формования кварцевых огнеупоров [1, 2, 7]. Благодаря этому представилось возможным существенно ускорить процесс измельчения и осуществить его с одностадийной загрузкой материала (вместо практиковавшейся первоначально крайне нетехнологич-

ной многостадийной), что исключительно важно в крупномасштабном производстве. При этом улучшились свойства ВКВС вследствие того, что в составе твердой фазы повысилось содержание ультрадисперсных частиц, нарабатываемых преимущественно из материала затравки.

В настоящих исследованиях в качестве затравочной суспензии применяли ВКВС на основе перлита с содержанием 2 % частиц крупнее 63 мкм при $C_V = 0,65 \div 0,67$. Процесс измельчения продолжался 7 ч в щелочной области ($\text{pH} = 9,3$). Реологическая кривая затравочной ВКВС перлита представлена на рис. 6. ВКВС характеризуется тиксотропно-дилатантным течением и имеет весьма низкое значение вязкости разрушенной тиксотропной структуры — при увеличении $\dot{\epsilon}$ с 1 до 100 с⁻¹ вязкость системы уменьшается примерно в 10 раз. При этом дилатантный характер течения проявляется незначительно — при увеличении $\dot{\epsilon}$ до 500 с⁻¹ $\eta_{\text{эф}}$ увеличивается примерно в 6 раз. Весьма низкие значения как эффективной вязкости $\eta_{\text{эф}}$, так и условной (6,5 °Е) свидетельствуют о том, что на основе перлита можно получить ВКВС с $C_V = 0,72 \div 0,75$.

На очередном этапе исследований, состоящем в получении ВКВС смешанного состава, ВКВС перлита в состав загрузки вводили из расчета 20 % (по твердому). В совмещенном процессе получения ВКВС перлит подвергается дополнительному измельчению, поэтому его дисперсность в твердой фазе конечной ВКВС существенно выше дисперсности частиц, полученных из боя керамики. Вследствие этого вполне вероятно, что большая доля наночастиц в конечной ВКВС представлена высокоактивными частицами стеклообразного перлита. По аналогии с закономерностями стабилизации ВКВС боксита и корунда за счет наличия в них нанодисперсных частиц кварцевого стекла [4, 19] можно предположить, что и в данном случае происходит тот же процесс за счет наностабилизации. Об этом свидетельствуют данные по влиянию старения (хранения в покое) на их свойства. В отличие от ВКВС без введения перлита ВКВС со смешанным составом характеризуются высокой агрегативной и седиментационной устойчивостью. Техничко-экономический эффект принятой схемы получения ВКВС смешанного состава заключался в том, что ее требуемые свойства были достигнуты после измельчения на протяжении 7 ч. В мельницах большего объема продолжительность процесса может быть значительно сокращена.

На рис. 7 показано распределение частиц твердой фазы в ВКВС, полученных на основе боя керамики с добавкой 20 % перлита. ВКВС характеризуется исключительно высокой степенью по-

лидисперсности и оптимальным распределением частиц твердой фазы. Наряду с фактором высокой степени стабилизации и разжижения полидисперсность ВКВС определяет возможность не только достижения высоких концентраций текучей системы, но и получения высокоплотного полуфабриката, изготовленного шликерным литьем или центробежным формованием. Последнее достигается благодаря тому, что в процессе структурообразования полуфабриката в основной массе относительно крупных частиц размерами 5–100 мкм (40–50 %) укладываются мелкие частицы размерами 1–5 мкм (около 25 %), между ними располагаются ультратонкие частицы размерами 0,1–1 мкм (около 20 %) и в зазорах между ультратонкими — наночастицы (<0,1 мкм), содержание которых может достигать 4–5 %.

Согласно данным рис. 7, показатель медианного диаметра частиц d_{50} находится в пределах 2,5–4,5 мкм, коэффициент полидисперсности (K_{80}/K_{20}) имеет значение около 15, что свидетельствует об оптимальных режимах мокрого измельчения при получении ВКВС. На практике уровень дисперсности ВКВС в процессе мокрого измельчения целесообразно оценивать методом мокрого рассева на сетках 40, 50, 63 мкм (в зависимости от заданных показателей содержания относительно «крупных» фракций в ВКВС). Для ВКВС с максимальной степенью дисперсности (см. рис. 7, верхняя кривая заштрихованной области составов) значение максимального диаметра частиц $D_{\max} = 40$ мкм, $d_{50} = 2,5$ мкм. Аналогичные данные для ВКВС с наименьшей степенью дисперсности (нижняя кривая заштрихованной области) составляют: $D_{\max} = 100$ мкм (4–5 % частиц 63 мкм), $d_{50} = 5$ мкм.

Из рис. 7 следует, что суммарное содержание в ВКВС наиболее активных ультратонких (0,1–1,0 мкм) и наночастиц (менее 0,1 мкм) находится в пределах 23–32 %, в том числе 2–5 % наночастиц. Более детальная информация о дисперсности ультратонких и наночастиц в ВКВС следует из данных по их интегральному и дифференциальному распределению (рис. 8), полученных на лазерном сканирующем анализаторе LA-950 (Horiba).

Из рис. 8 следует, что ультратонкая фракция, выделенная из верхнего слоя разбавленной и осажденной ВКВС, характеризуется наличием частиц твердой фазы размерами 0,04–0,7 мкм при $D_{50} = 0,17$ мкм. При этом содержание наночастиц (<0,1 мкм) составляет 12 %. Рассчитанное значение удельной поверхности частиц твердой фазы $S_{уд}$ составляет $38,6 \text{ м}^2/\text{см}^3$, или $15,4 \text{ м}^2/\text{г}$. Аналогичные значения $S_{уд}$ для ВКВС, соответствующих заштрихованной области на рис. 7, находятся в

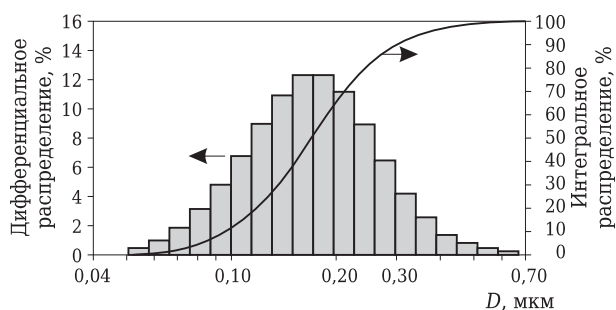


Рис. 8. Дифференциальное и интегральное распределение ультратонкой фракции частиц в ВКВС смешанного состава (20 % перлита)

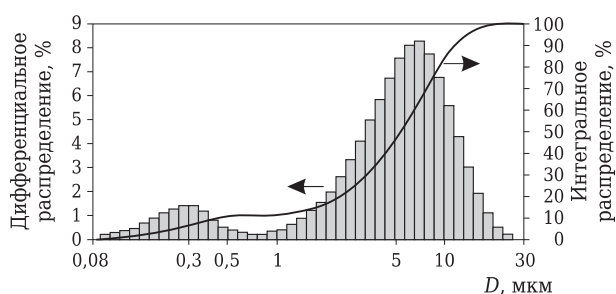


Рис. 9. Дифференциальное и интегральное распределение частиц твердой фазы в ВКВС смешанного состава, предназначенной для центробежного формования

пределах $8\text{--}12 \text{ м}^2/\text{см}^3$, или $3,2\text{--}4,8 \text{ м}^2/\text{г}$. Отметим, что на долю ультратонкой фракции (см. рис. 8), массовое содержание которой в ВКВС составляет 20–27 % (см. рис. 7), приходится около 85–90 % от общей удельной поверхности их твердой фазы.

Выбор уровня требуемой дисперсности частиц твердой фазы ВКВС обусловлен в том числе и методом формования. Так, для центробежного метода литья целесообразнее использовать ВКВС повышенной дисперсности, что значительно упрощает задачу получения полуфабриката, характеризующегося большей степенью его однородности по толщине стенки. На рис. 9 показано интегральное и дифференциальное распределение частиц в ВКВС смешанного состава (20 % перлита), предназначенных для центробежного формования.

Заметной особенностью приведенного зернового состава является его бимодальный характер, определяемый наличием двух кардинально отличающихся интервалов дисперсности. Первый из них в области размера частиц 0,08–1,0 мкм характеризуется пиковым (максимальным) содержанием частиц 0,2–0,3 мкм, второй — в интервале 1–30 мкм в максимальном количестве содержит частицы диаметром 6–7 мкм. Наличие ярко выраженного участка ультратонких частиц обусловлено спецификой мокрого измельчения с предварительным введением «затравочной» суспензии перлита, которая практически измельча-

ется дважды. Следует отметить, что несмотря на то, что содержание ультратонкой фракции составляет около 10 %, ее удельный вклад в суммарную удельную поверхность твердой фазы ВКВС многократно превышает этот показатель для частиц второго интервала дисперсности. Отличительной особенностью охарактеризованного на рис 9 состава является его пониженная полидисперсность. Так, показатель K_n в данном случае уменьшен до 4 ($K_n = K_{80}/K_{20} = 10/2,5$). Применительно к процессу получения спеченной керамики центробежного формования данный фактор способствует достижению относительно равномерной дисперсности полуфабриката по толщине стенки.

ФОРМОВОЧНЫЕ СВОЙСТВА ВКВС. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СУШКИ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ

Реотехнологическими свойствами ВКВС в значительной мере определяются такие технологические показатели полуфабриката на их основе, как усадка при сушке, пористость, механическая прочность. В связи с этим ВКВС с тиксотропно-дилатантным характером течения имеют с технологической точки зрения преимущество перед ВКВС с тиксотропным или сильно выраженным дилатантным реологическим поведением. Обусловлено это следующим. Благодаря незначительному пределу текучести и несколько повышенному значению $\eta_{эф}$ тиксотропно-дилатантные ВКВС более седиментационно устойчивы, чем дилатантные, характеризующиеся минимальной вязкостью в области низких значений скорости или напряжения сдвига. С другой стороны, такие ВКВС в значительном интервале скорости или напряжения сдвига имеют минимальные значения $\eta_{эф}$, что позволяет в процессах формования методами шликерного или центробежного литья получать полуфабрикат с максимальной плотностью. Применение ВКВС с повышенными тиксотропией и пределом текучести не дает такой возможности. Известно, что пористые формы воздействуют при литье на суспензии с незначительным напряжением сдвига [1–3], которое соответствует минимальной $\eta_{эф}$ ВКВС. Исходя из принципа реотехнологического соответствия [1–4], можно предположить, что при формовании полуфабриката методом центробежного литья оптимальные результаты даже при использовании ВКВС с максимальной концентрацией (см. рис. 4, кривая 4) могут быть достигнуты при умеренной окружной скорости вращения формы [6], которая соответствует незначительной величине прессующего давления на формовочную систему (0,01–0,03 МПа). При этих условиях формования дилатантные свойства даже предельно концентрированных ВКВС не проявляются ввиду того, что течение

осуществляется в режиме, соответствующем минимальным значениям $\eta_{эф}$ (низкие или средние значения $\dot{\epsilon}$).

Кардинальное отличие рассмотренных ВКВС смешанного состава от ВКВС на основе только боя керамики состоит не только в характере реологического поведения или уровне достижимой объемной концентрации, но и в плотности (пористости) получаемого из них полуфабриката. Если пористость шликерной отливки из ВКВС смешанного состава 20–22 %, то из ВКВС без введения перлита — 27 %. Такая же существенная разница в показателях пористости полуфабриката была отмечена и в образцах, полученных центробежным формованием. При этом для разрушения тиксотропной структуры при формовании потребовались значительно более высокие (в 1,5–2,0 раза) скорости вращения формы.

С технологической точки зрения для процессов формования методом шликерного литья в пористых формах или центробежного желательного использовать ВКВС максимальной концентрации и одновременно достаточно текучие, что может достигаться дополнительным разжижением их перед применением. Если при центробежном формовании эффективность использования предельно концентрированных ВКВС состоит в достижении структуры, относительно равнодисперсной по толщине стенки полуфабриката, то в случае шликерного литья — в ускорении процесса набора массы. Известно [1, 2], что продолжительность формования отливок в значительной степени определяется содержанием в литейной системе кинетически свободной воды C_{wk} , которая удаляется при формовании в пористую форму [20].

Немаловажное влияние на кинетику процесса оказывает поровая структура форм. В частности, еще в 70-х годах прошлого века при разработке пористых форм для шликерного литья керамических изделий [21] были детально изучены материалы, состоящие из смесей на основе гипсового теста и ВКВС кварцевого песка с исходным значением $C_v = 0,70$ [1, с. 166; 3, с. 83; 6, с. 405]. В зависимости от содержания компонентов пористость форм варьировалась в широких пределах — от 50 % гипсовых до 32 %, состоящих из 97,5 % SiO_2 и 2,5 % гипса. С повышением содержания ВКВС кварцевого песка в составе форм несмотря на понижение пористости продолжительность набора массы существенно уменьшалась. В частности, для форм с содержанием 50 и 87,5 % SiO_2 процесс формования по сравнению с его проведением в гипсовых формах ускорялся в 1,5 и 2,8 раза соответственно [1, 3, 6].

Среди других факторов, влияющих на кинетику процесса шликерного литья, следует отметить

концентрацию исходных ВКВС и степень их дисперсности [1–4, 20]. Дисперсность в значительной степени определяет усадку полуфабриката при сушке. Из аналогичных исследований шликерного литья ВКВС из других материалов известно [1–4, 6], что при повышении дисперсности снижается скорость литья и увеличивается усадка отливки при сушке. Проведенными ранее исследованиями было установлено, что независимо от метода формования полуфабрикаты на основе ВКВС кислого или кислотно-амфотерного составов характеризуются исключительно низкой (менее 0,1 %) усадкой при сушке [1–4]. Для экспериментального определения изменения линейных размеров отливок в настоящей работе применяли высокоточные датчики перемещения и установку со схемой, показанной в книге [2, с. 112].

На рис. 10 представлены данные о зависимости относительного линейного изменения при сушке $L_{отн}$ отливки, полученной на основе ВКВС смешанного состава (с 20 % перлита). Отливки размерами 12×12×80 мм непосредственно после их набора в гипсовой форме (около 25 мин) извлекали и подвергали исследованиям. Одну из них помещали в установку для фиксации кинетики линейных изменений во времени, а на нескольких параллельных отливках, находящихся рядом при той же температуре (21 °С), фиксировали потери массы (удаление влаги при комнатных условиях).

Основная усадка отливки (около 0,04 %) происходит при уменьшении (потере) влаги на 1 % (см. рис. 8, участок I на кривой). Экспериментально этой точке соответствовал временной период сушки при комнатной температуре в 45 мин. Дальнейшее уменьшение влажности отливки вплоть до 3 % не сопровождалось ее линейными изменениями (см. рис. 10, участок II). Дальнейшее обезвоживание сопровождалось ростом линейных размеров отливки на 0,025 % (см. рис. 10, участок III). Таким образом, на конечной стадии сушки (воздушно-сухое состояние) зафиксированная воздушная усадка уменьшилась до 0,015 % (0,04–0,025 %). После воздушной сушки пористость образца 20,3 %, $\sigma_{изг} = 3,6$ МПа. Зафиксированная на конечной стадии воздушной сушки длина образца не меняется даже при его нагреве до 200 °С.

Из сопоставления характера кривой линейного изменения размеров отливки в процессе сушки (см. рис. 10) с аналогичными кривыми отливок на основе ВКВС кремнеземного или алюмосиликатного составов [1–4] следует их общность: во всех случаях на начальном этапе сушки (потеря влаги в интервале 0,5–1,0 %) отмечается обычная усадка, которая затем прекращается (плато), а на заключительном этапе всегда отмечается аномаль-

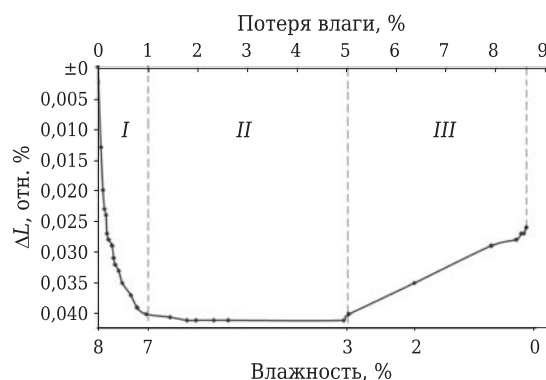


Рис. 10. Относительные линейные изменения $\Delta L_{отн}$ отливки на основе ВКВС смешанного состава (20 % перлита) на различных этапах сушки: I — участок усадки; II — участок без изменения размера; III — участок роста

ный для традиционной керамики рост размеров. Механизм аномального поведения отливок из ВКВС в процессе сушки детально рассмотрен в книгах [1, с. 188; 2, с. 217; 3, с. 115] и состоит в следующем. Практически для всех составов рассматриваемых отливок усадка заканчивается при удалении из них всего лишь 10–12 % влаги от исходного значения (для случая, показанного на рис. 10, 1 % против 8,8 % исходной влажности). Согласно ориентировочным данным толщина поверхностной пленки на частицах, определяющая усадку, составляет 2–3 нм [1, с. 188]. На первом этапе сушки (см. рис. 10, участок I) условно фиксируется первичная структура материала, объем которого остается постоянным вплоть до начала его роста (см. рис. 10, участок II). Наличие аномального участка III (см. рис. 10) в процессе сушки обусловлено [2, с. 218] тем, что остающаяся в порах отливки жидкость представляет собой насыщенный раствор кремнекислот и (или) алюмокремнекислот, синтезированных в процессе получения и стабилизации ВКВС.

На стадии конечной сушки (см. рис. 10, участок III) эти кислоты полимеризуются с образованием золя согласно механизму поликонденсации. Вследствие возникновения непосредственных кристаллизационных связей на контактах между частицами за счет своеобразного «распорного» эффекта происходит некоторый рост объема высушиваемого материала. Таким образом, структурообразование (твердение) ВКВС и композиций на их основе осуществляется по контактно-полимеризационному механизму вследствие взаимодействия частиц заподимеризованного нанодисперсного золя с активированными частицами микрозаполнителя при конечном концентрировании системы. При этом существенно увеличивается механическая прочность полуфабриката и достигается его полная водостойкость, что и является одним из определяющих факторов для ВКВС

[1–5]. Именно водостойкость полуфабриката необходима для получения безобжиговых высокопрочных материалов, упрочняемых по различным технологическим вариантам, основанным на механизме химического активирования контактных связей (УХАКС) материалов [1–6].

Рассмотренные аспекты, касающиеся механизма и закономерностей процесса сушки полуфабриката на основе ВКВС, кардинально отличаются от сушки традиционных алюмосиликатных керамических материалов аналогичного химического состава, формуемых методом литья или пластическим способом из глиносодержащих формовочных систем [8–11]. В пластичных массах влажностью 22–23 % объем механически связанной воды составляет около 45 % [8]. Стадия сушки, сопровождаемая воздушной усадкой (5–6 % линейных или 15–16 % по объему), характеризуется обезвоживанием массы до влажности 14 %. Примерно такими же показателями характеризуются шликерные отливки из масс аналогичного состава. Дальнейшее удаление влаги в полуфабрикате происходит без усадки. Между тем необходимо учитывать, что пластичные компоненты в массе (глина, каолин) содержат 12–14 % кристаллизационно-связанной воды, удаляемой только при повышенных температурах в процессе обжига. Кроме того, непластичный компонент — диопсид, как составная часть исходного состава, характеризуется значительными потерями массы в процессе обжига (см. рис. 1). Вследствие этого пористость материала в определенном интервале температур, предшествующем спеканию, повышается и поэтому линейная усадка при обжиге достигает 20 %. Из изложенного следует, что воздушная усадка при сушке отливок из ВКВС примерно в 30 раз ниже, чем у традиционных масс аналогичного состава пластического формования. Образцы отливок рассмотренных составов характеризуются пониженной температурой спекания и достаточно высокой прочностью, что будет показано во второй части настоящей статьи.

Таким образом, с использованием материалов на основе боя фарфоровых электроизоляторов и перлита получены ВКВС с высокой объемной концентрацией (до 70 %) и оптимальными реотехнологическими свойствами. На основе этих ВКВС методами шликерного литья и центробежного формования получены полуфабрикаты с исходной пористостью 20–22 % и исключительно низкой усадкой при сушке, которая в десятки раз ниже, чем у традиционных материалов аналогичного состава.

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М. : Металлургия, 1990. — 274 с.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров : избр. тр. Т. 1 / Ю. Е. Пивинский. — Санкт-Петербург : Стройиздат СПб, 2003. — 544 с.
3. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — Санкт-Петербург : Стройиздат СПб, 2003. — 668 с.
4. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — Санкт-Петербург, Политехника, 2012. — 682 с.
5. **Пивинский, Ю. Е.** Неформованные огнеупоры. Т. 1. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. — М. : Теплоэнергетик, 2003. — 448 с.
6. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. Т. 1. Теоретические основы и технологические процессы / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 672 с.
7. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. Том 2. Материалы, их свойства и области применения // Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 464 с.
8. **Ахъян, А. М.** Производство фарфоровых изоляторов для аппаратов высокого напряжения / А. М. Ахъян. — М., Л. : Энергоиздат, 1961. — 279 с.
9. **Масленникова, Г. Н.** Технология электрокерамики / Г. Н. Масленникова, Ф. Я. Харитонов, Н. С. Костюков, К. С. Пирогов. — М. : Энергия, 1974. — 224 с.
10. **Августинник, А. И.** Керамика / А. И. Августинник. — Л. : Стройиздат, 1975. — 570 с.
11. **Будников, П. П.** Химическая технология керамики и огнеупоров / П. П. Будников, В. Л. Балкевич, А. С. Бережной [и др.] ; под ред. П. П. Будникова и Д. П. Полубоиринова. — М. : Стройиздат, 1972. — 552 с.
12. ОАО Камышловский завод «Урализолатор» / www.uiz.ru.
13. Электроизоляторы от производителя ООО ВЗЭФ, г. Пермь / <http://www.vzej.ru/>.
14. **Верещагин, В. И.** Керамические материалы на основе диопсида / В. И. Верещагин, В. К. Меньшикова, А. Е. Бурученко [и др.] // Стекло и керамика. — 2010. — № 11. — С. 13–16.
15. **Пивинский, Ю. Е.** ВКВС и керамобетоны в XXI веке — проблемы и перспективы применения технологий в области силикатного материаловедения. Ч. 1 / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2011. — № 3. — С. 120–130; Ч. 2. — Там же. — № 4. — С. 39–50.
16. **Pivinskii, Yu. E.** HCBS ceramic concretes in the XXI century — problems and prospects for applying technology in the field of silicate materials science. P. 1 / Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 2. — P. 107–115.
17. **Будников, П. П.** Вулканические водосодержащие стекла / П. П. Будников, А. Е. Рохваргер. — М. : Знание, 1969. — 32 с.
18. **Онищук, В. И.** Физико-химические аспекты формирования структуры ультрадисперсных стекольных суспензий / В. И. Онищук, Н. Ф. Жерновая // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2010. — № 3. — С. 104–108.

18. **Пивинский, Ю. Е.** Разжижающие, пластифицирующие и упрочняющие добавки как эффективные модификаторы в технологии ВКВС и керамобетонов / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2011. — № 12. — С. 11–16; там же. — 2012. — № 2. — С. 16–23.

Pivinskii, Yu. E. Thinning, plastifying and strengthening additives as effective modifiers in HCBS and ceramic concrete technology / Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 2. — P. 16–23; 2012. — Vol. 53. — P. 12–18.

19. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Ч. 1 / Ю. Е. Пивинский, Пав. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 1. — С. 22–30; Ч. 2. — Там же. — № 2. — С. 39–46; Ч. 3. — Там же. — № 3. — С. 27–34.

Pivinskii, Yu. E. Preparation and properties of corundum HCBS and ceramic concretes. P. 1 / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 25–31; P. 2. — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 32–38; P. 3. — 2010. — Vol. 51, № 2. — P. 88–94.

20. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика / Ю. Е. Пивинский, А. Г. Ромашин. — М.: Металлургия, 1974. — 264 с.

21. **А. с. 806632 СССР.** Композиция для приготовления форм / Ю. Е. Пивинский, П. Л. Митякин, В. А. Бевз, Н. Н. Тептюк; заявл. 21.04.78; опубл. 20.02.81, Бюл. № 7. ■

Получено 16.11.12

© Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Д. В. Горбачёв, С. А. Стрельцов, 2013 г.

Йон Чен¹, Джинкун Ю¹, Минглиан Ган², Шивен Сун², Чанпин Чен²

¹ Школа материалов и металлургии, 312# Северо-Восточный университет, г. Шеньян (Shenyang), Кунтай

² Компания «Puyang Refractories Group Co.», Ltd. Puyang, г. Хенан (Henan), Кунтай

УДК 666.762.34:621.746.329.047

ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ МАГНЕЗИАЛЬНОФОРСТЕРИТОВОГО СУХОГО ВИБРАЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОВША*

Изучено влияние добавки форстеритовой руды и слегка обожженного форстерита в качестве заполнителя на физические свойства и шлакоустойчивость магнезиальнофорстеритового огнеупора сухого виброформования на смоляном связующем. Явной разницы между физическими свойствами и шлакоустойчивостью огнеупоров с добавкой и без добавки не обнаружено. При применении на металлургическом заводе было выяснено, что шлакоустойчивость огнеупора с добавкой немного меньше ввиду его спекания, что главным образом объясняется образованием монтчеллита, шпинели и стеклофазы при растворении в шлаке и химической реакции между шлаком и матрицей огнеупора в промежуточном ковше.

Ключевые слова: слегка обожженный форстерит, форстеритовая руда, заполнитель, сухой виброформованный материал, промежуточный ковш, рабочая футеровка, показатели свойств.

ВВЕДЕНИЕ

Оксид магния имеет хорошие тепловые свойства и высокую стойкость к эрозионному воздействию. Его давно используют в производстве

* **Chen, Yong** Study and application on magnesia-forsterite dry vibration material for tundish / Yong Chen, Jinkun Yu, Mingliang Gan, Shifeng Song, Changping Ghei // UNITECR 2011. — 31-E-2.

магнезиальных огнеупоров для рабочей футеровки промежуточных ковшей и других видов огнеупорной продукции [1, 2]. Китай богат запасами магнезита, но его невозможно использовать повторно, и, кроме того, его цена возрастает. Поэтому поиски сырья, альтернативного магнезиту, — очень важное направление исследований. Перспективна работа с форстеритом. Запасы форстерита в Китае очень большие. В некоторых случаях

Таблица 1. Химический состав сырьевых материалов, мас. %

Материал	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	R ₂ O	Потери
Заполнитель из спеченного оксида магния	2,80	0,72	2,74	0,03	2,04	90,96	0,02	0,46
Слегка обожженный форстерит	40,80	3,18	8,22	0,12	1,36	42,09	1,44	1,47
Форстеритовая руда	35,64	2,20	7,21	0,15	1,29	42,86	0,85	8,50
Порошок из плавленого оксида магния	1,44	0,22	0,73	0,01	0,98	96,46	0,01	0,02
Микрокремнезем	94,35	0	0,20	0,02	1,00	0,67	1,33	1,28

Таблица 2. Состав образцов М0–М5*, мас. %

Материал	М0	М1	М2	М3	М4	М5
Заполнитель из спеченного оксида магния	77	52	47	42	37	32
Слегка обожженный форстерит	—	25	30	35	40	45

* Содержание во всех образцах, мас. %: плавного оксида магния 23, буры 0,2, микрокремнезема 0,5, фенольной смолы 3.

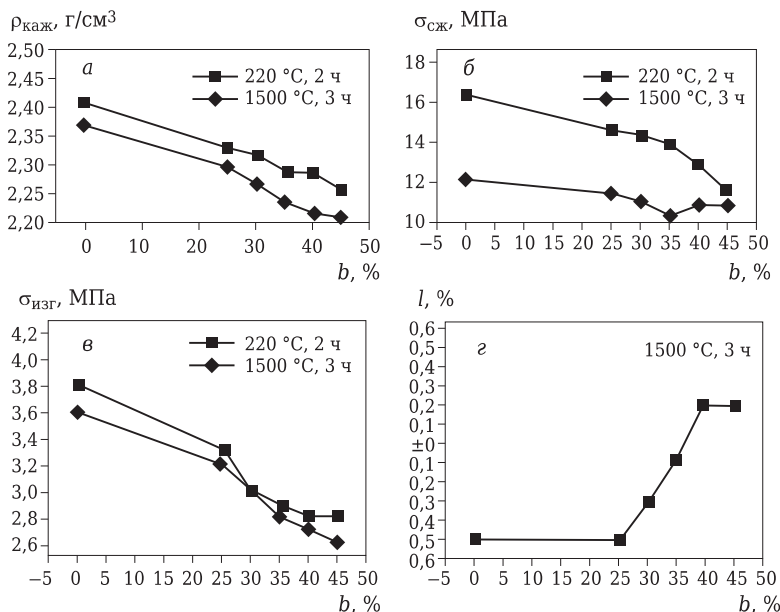


Рис. 1. Влияние содержания b слегка обожженного форстерита на свойства образцов М0–М5: a — кажущуюся плотность $\rho_{\text{каж}}$; b — предел прочности при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$; v — предел прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$; z — изменение линейных размеров l

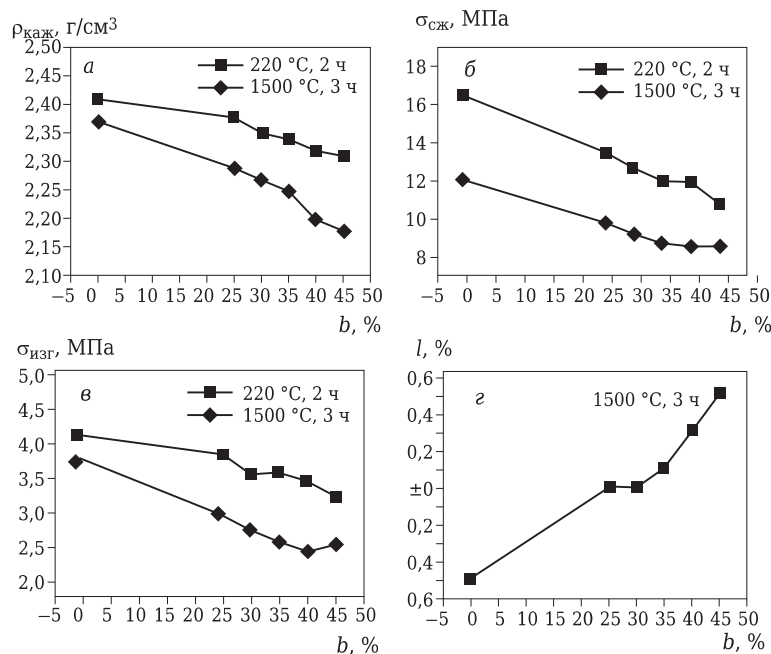


Рис. 2. Влияние содержание b , использованной в качестве замены форстеритовой руды на свойства образцов М6 – М10: a — $\rho_{\text{каж}}$; b — $\sigma_{\text{сж}}$; v — $\sigma_{\text{изг}}$; z — l

форстеритом можно заменить оксид магния, сокращая таким образом производственные затраты и сберегая природные ресурсы [3, 4], т. е. в этом направлении можно проводить многообещающие исследования.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Сырье

В качестве заполнителя применяли форстеритовую руду фракций 6–3 и 3–1 мм, слегка обожженный форстерит (5–3 и 3–1 мм), спеченный оксид магния (5–3, 3–1 и 1–0 мм), а в качестве матрицы использовали плавный оксид магния (зерно — проход через сетку 180). Бура и микрокремнезем были применены в качестве добавок, фенольная смола — в качестве связующего. Химический состав сырьевых материалов приведен в табл. 1.

Ход процесса

Состав образцов представлен в табл. 2. После смешивания материалов в течение 3 мин образцы были помещены в форму размерами 40×40×160 мм, утрамбованы и подвергнуты воздействию вибрации. Затем сухой «провибрированный» материал вместе с формой был помещен в печь. Форму удалили через 2 ч при достижении температуры 220 °С, что аналогично методу изготовления тигля. Затем после нагрева до 1500 °С в течение 3 ч определили свойства образцов: кажущуюся плотность, пределы прочности при сжатии и изгибе. Химический состав шлака в промежуточном ковше, мас. %: SiO₂ 28,55, Al₂O₃ 24,09, Fe₂O₃ 1,17, TiO₂ 0,69, CaO 27,54, MgO 7,48, R₂O 0,49, потери 6,25. Затем слегка обожженный форстерит заменили на форстеритовую руду и повторили вышеописанные исследования. Образцы в этом случае были обозначены М6–М10.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние слегка обожженного форстерита и форстеритовой руды, ко-

торые использовались в качестве замещающих компонентов, на свойства исследуемого огнеупора показано на рис. 1 и 2.

Видно, что кажущаяся плотность снижается по мере увеличения содержания замещающего форстерита. Это главным образом потому, что показатель кажущейся плотности слегка обожженного форстерита меньше, чем кажущаяся плотность заполнителя из спеченного оксида магния. Пределы прочности при сжатии и изгибе в целом снижаются при использовании заменителя из слегка обожженного форстерита. В образце M0 наблюдается линейная усадка, которая постепенно снижается по мере увеличения количества форстерита. В свойствах образцов, в которых в качестве заменителя была использована форстеритовая руда, наблюдается то же явление.

Влияние форстерита на шлакоустойчивость показано на рис. 3. Видно, что шлакоустойчивость тигля M0 наилучшая, наблюдается лишь небольшая эрозия с внутренней стороны тигля. По мере увеличения количества форстерита (заменителя) толщина тигля после эрозии постепенно возрастает, но это явление не такое уж заметное. По мере увеличения количества форстерита в материале тигля его шлакоустойчивость ухудшается. Этот результат объясняется увеличением количества монтчеллита, который образуется при реакции форстерита со шлаком в промежуточном ковше. Однако это не оказывает значительного влияния при использовании исследуемого материала, если количество в нем слегка обожженного форстерита находится в пределах 25–45 %.

После проведения испытаний на шлакоустойчивость материал тиглей исследовали методом рентгеновской дифракции (рис. 4), а также были получены фотографии микроструктуры тиглей на электронном сканирующем микроскопе (рис. 5). Видно, что шлак промежуточного ковша проникает в материал тиглей. Характерный для МА пик не показан на графике рентгеновской дифракции, потому что содержание МА невелико. CMS образуется при реакции шлака и форстерита в сухом виброформованном материале. Шлакоустойчивость образца M10 хуже,

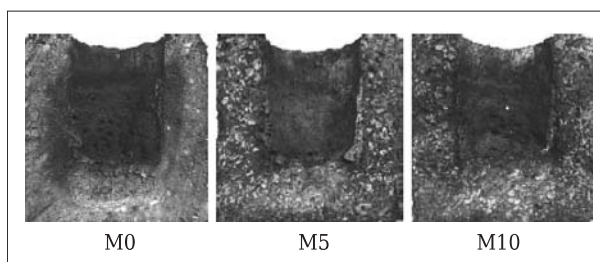


Рис. 3. Шлакоустойчивость образцов

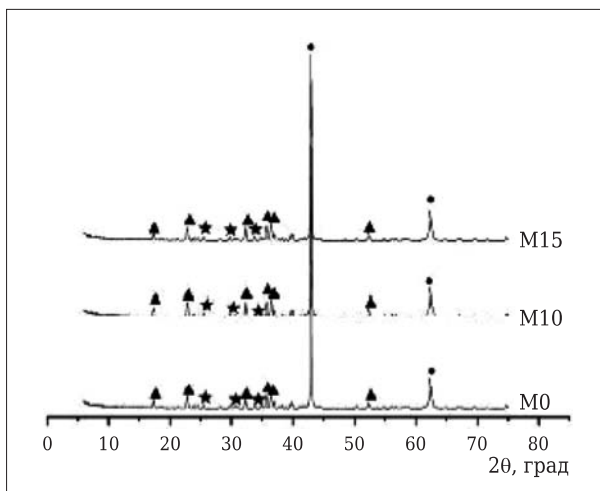


Рис. 4. Графики рентгеновской дифракции (XRD) разных зон проникновения шлака в тигель: ● — периклаз; ▲ — форстерит; ★ — монтчеллит

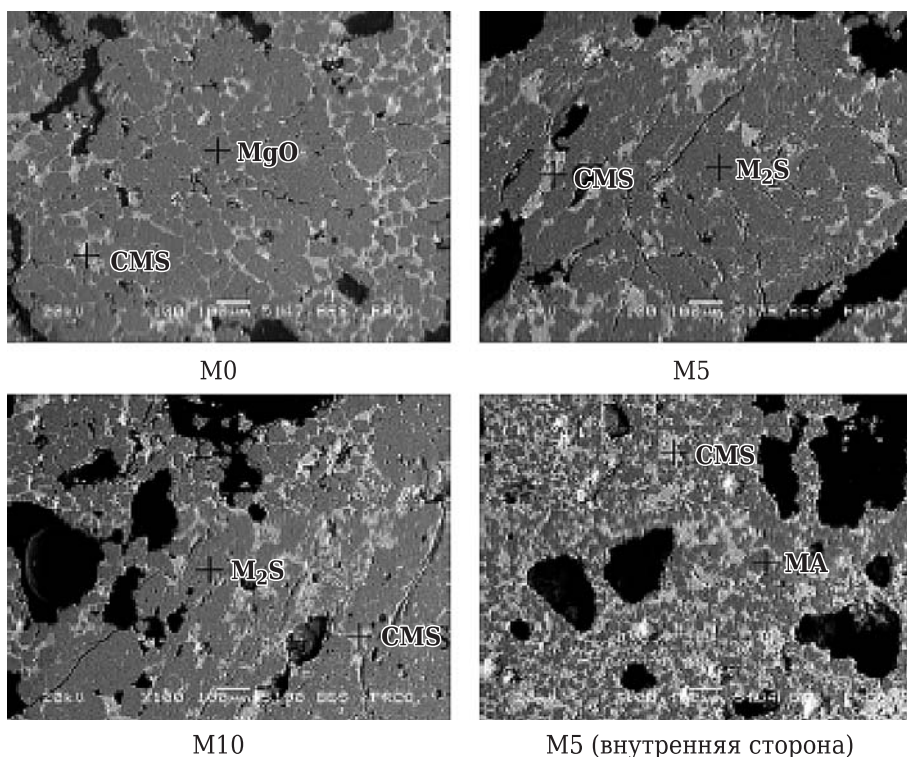


Рис. 5. Микроструктура тиглей после испытания их на шлакоустойчивость

чем у других образцов, потому что образуется более эвтектическая фаза CMS.

ПРИМЕНЕНИЕ

Исследуемый материал испытали на одном из металлургических заводов. Завод имеет 8 промежуточных ковшей вместимостью 35 т. Производятся в основном стали марок Q195 – Q235B, Q215 – Q345B, SS400 и SPHC. Температура разлива составляет примерно 1545 °С, продолжительность разлива около 40 мин. Толщина рабочей футеровки промежуточного ковша 70 мм. Материалы М2 и М7 использовали в пяти промежуточных ковшах. В промежуточный ковш было разлито 18,8 плавки примерно в течение 854 мин. Толщина шлакового пояса из материала М2 после воздействия коррозии 31 мм, скорость коррозии 0,036 мм/мин. Толщина шлакового пояса М7 34 мм, скорость коррозии 0,040 мм/мин. Толщина шлакового пояса М0 — 26 мм, скорость коррозии 0,030 мм/мин. Сухой вибрационный материал легко удаляется из отработавшего срок промежуточного ковша.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физические свойства и шлакоустойчивость сухого виброформованного материала ухудшаются при использовании в качестве заменителя слегка обожженного форстерита и форстеритовой руды.

Применение исследуемого материала на металлургическом заводе показало, что шлакоустойчивость его снижается вследствие спекания, в результате которого образуется монтichelлит, шпинель и стеклофаза при растворении в шлаке и при химической реакции в промежуточном ковше между шлаком и матрицей сухого виброформованного материала.

Библиографический список

1. **Chen, Zhaoyou.** Comprehensive utilization of natural magnesium-containing resources and development of MgO-based refractories / Zhaoyou Chen, Hongxia Li // Refractories. — 2005. — Vol. 39, № 1. — P. 6–15.
2. **Zhong, Xiangchong.** Strategic thoughts and predictions on magnesite refractories development in China / Xiangchong Zhong // Bull. Chin. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 25, № 3. — P. 91–95.
3. **Guo, Zongqi.** Development of forsterite refractories / Zongqi Guo // Refractories. — 1994. — Vol. 28, № 6. — P. 357–360.
4. Properties of limestone-containing forsterite-based coating for tundish // Refractories. — 2010. — Vol. 44, № 2. — P. 108–110. ■

Получено 27.04.12
© Пер. **С. Н. Клявли**
(ООО «Группа «Магнезит»), 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

56th INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON REFRACTORIES 2013



September, 25th and 26th 2013 · EUROGRESS, Aachen, Germany

56-й МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОЛЛОКВИУМ ПО ОГНЕУПОРАМ «ОГНЕУПОРЫ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ»

25–26 сентября 2013 г.
г. Аахен, Германия

Тематика:

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

www.feuerfest-kolloquium.de/kolloquium-2013

К. т. н. О. А. Белогурова, д. х. н. Н. Н. Гришин

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

УДК 666.762.14

МУЛЛИТОКОРДИЕРИТОВЫЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ СТАВРОЛИТА

В технологии переработки кианитовых руд ставролит рассматривают как отход производства. Изучены особенности карботермического восстановления алюмосиликатной и железистой частей шихты из ставролитового концентрата. В результате реакций в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--FeO--C}$ происходит образование *in situ* карбида кремния и железа. После отмагничивания алюмосиликатнокарбидкремниевый материал использован в шихте для получения теплоизоляционного муллитокордиеритового огнеупора, исследованы его свойства.

Ключевые слова: ставролит, карботермическое восстановление, карбидизация алюмосиликатной матрицы, гранулы.

Ставролит — железо-алюминиевый гидросиликат, который широко распространен в метаморфических породах Кольского полуострова. В ставролитовых сланцах Больших Кейв находится от 8 до 40 % этого минерала, что позволяет оценить его ресурсы до глубины 100 м около 4 млрд т. Среднее содержание ставролита в кианитовой руде 5 %, прогнозные ресурсы составляют около 100 млн т. Технология переработки кианитовых руд предусматривает извлечение ставролита при электромагнитной сепарации, поскольку он относится к вредным примесям (высокое содержание железа) и рассматривается как отходы производства [1]. Использование ставролита в качестве нового полезного ископаемого резко увеличивает значение месторождений Мурманской области как источника комплексных руд.

На основании модели структуры Нарай – Шабо состав минерала может быть выражен формулой $\text{Fe} \cdot \text{Al}_4[\text{SiO}_4]_2\text{O}_2[\text{OH}]_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{SiO}_5$, его рассматривают как потенциальное небокситовое сырье для производства алюминия [2]. Ставролит не содержит токсичных, в первую очередь фтористых, и взрывоопасных соединений, не гигроскопичен, поэтому считается перспективным сырьем для производства флюса-разжижителя, заменителя флюорита, традиционно применяемого в черной металлургии [3, 4].

С освоением сырьевого потенциала ставролита перед Мурманской областью открывается перспектива монопольного обеспечения ставролитовым сырьем металлургических и огнеупорных заводов Северо-Запада России.

Цель данного исследования — получение высокопористой структуры в теплоизоляционном

материале на основе гранул из восстановленного ставролитового концентрата с использованием отхода производства ферросилиция, алюмосиликатных полых микросфер и вермикулита.

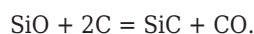
Химический анализ рядового ставролитового концентрата, полученного ручной разборкой, мас. %: Al_2O_3 43,21, SiO_2 35,84, $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 15,07, MgO 1,53, TiO_2 1,17, CaO 0,12, Na_2O 0,36, $\Delta_{\text{прк}}$ — 2,0. На рентгенограммах имеются линии ставролита и кварца. Ранее рассмотрена термодинамика процессов, протекающих в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--C}$, для продуктов муллитизации кианита:



Экспериментально показано, что изучаемая система ведет себя как две формально независимые подсистемы: $\text{SiO}_2\text{--C}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--C}$. Для продуктов муллитизации термодинамически наиболее вероятными являются реакции, приводящие к образованию карбида кремния:



с частичным получением и транспортированием по объему газообразного монооксида кремния и последующим образованием карбида [5, 6]:



Отмечено, что если карбид кремния образуется в результате взаимодействия паров SiO с углеродом, а улавливание газообразного монооксида кремния и связывание его в карбид происходит на поверхности углеродных частиц, то при высоком содержании последних общая площадь поверхно-

сти становится больше, и доля SiO, задерживаемого в системе, возрастает.

В технологии получения карбида кремния указывается на участие паровой фазы над SiO₂ в образовании карбида кремния, но, как следует из масс-спектрометрических измерений, пар над SiO₂ состоит в основном из SiO.

При карбидизации алюмосиликатной матрицы наблюдаются значительные объемные изменения в образцах, особенно в поровом пространстве. В связи с тем что в восстановительной среде кремнезем остается в аморфном состоянии до более высоких температур в виде сфероидальных агрегатов размерами 20–100 мкм, а синтез β-SiC происходит с участием SiO и, возможно, высокоподвижной жидкой фазы, пористость графитсодержащих материалов будет снижаться в результате заполнения пор синтезирующимися новообразованиями, большая часть из которых представлена нитевидными кристаллами. Это служит косвенным подтверждением наличия жидкости наряду с образующимися твердыми фазами.

При низком содержании кислорода во внутренних слоях образцов графитсодержащих материалов происходит восстановление SiO₂ до SiO, в результате чего может образоваться жидкая фаза переменного состава SiO₂–SiO. Повышенное количество монооксида кремния во внутренних слоях материала интенсифицирует образование вторичного β-SiC, причем в механизме восстановления SiO₂ до SiO существенную роль играет контактное взаимодействие кремнезема и карбидизируемых зерен графита через кремнийкислородную жидкость. Наличие подобных расплавов в керамических графитсодержащих матрицах приводит к интенсивному образованию β-SiC в виде нитевидных кристаллов.

Кроме того, поскольку газообразный монооксид кремния, реагируя с углеродными частицами на поверхности, дает карбид кремния и монооксид углерода, постольку затем в газовой фазе могут идти реакции 1–3 (табл. 1), термодинамически разрешенные при низких температурах при условии присутствия паров CO.

Образующийся по реакциям 1 и 2 (см. табл. 1) диоксид углерода при высоких температурах (около 1000 K) легко конвертирует углерод или окисляет SiO с возвращением CO в систему реакций 4 и 5 (см. табл. 1).

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что наиболее вероятный ряд реакций с участием соединений кремния и углерода при карботермическом восстановлении с точки зрения термодинамики следующий: C + CO₂ → 2CO; CO + 0,5O₂ → CO₂; C + 0,5O₂ → CO; SiO₂ + C → SiO_г + CO_г; SiO₂ + 3C → SiC + 2CO; SiO + 2C → SiC + CO; SiO₂ + CO → SiO + CO₂.

Рассмотрим поведение основных компонентов ставролита в восстановительной среде, исходя из приведенного анализа предполагаемых частных реакций.

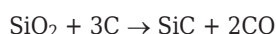
На первых стадиях термообработки концентрата в смеси с углеродом при 1450 °C происходит муллитизация алюмосиликатной части ставролита, как и при обжиге кианита:



В системе наряду с муллитом появляется свободный диоксид кремния, исходный ставролит по рентгеновскому спектру не идентифицируется. Оксид алюминия в условиях проводимых нами экспериментов ведет себя независимо от остальных оксидов. Оксиды железа и кремния в этих условиях химически активны: по мере протекания процессов восстановления появляются металлическое железо и карбид кремния, которые идентифицируются по рентгеновским спектрам и визуально наблюдаются на микрофотографиях.

Диоксид кремния, образовавшийся в процессе муллитизации, при высокотемпературной диссоциации обладает более высоким окислительным потенциалом, чем моно- и полуторные оксиды железа, и способен окислять последние. В присутствии углерода SiO₂ реагирует с ним с образованием карбида кремния.

Реакция

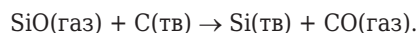
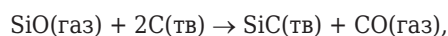


является основной при наличии прямого контакта между SiO₂ и C, при этом же условии выше

Таблица 1. Термодинамические характеристики реакций в системе SiO–CO [7, 8]

Реакция	Уравнение реакции	Энергия Гиббса ΔG_{298}^0 , кДж/моль	Теплота образования ΔH_{298}^0 , кДж/моль	Энтропия ΔS_{298}^0 , Дж/(моль·K)	$\Delta G_T^0 = f(T)$, Дж/моль
1	SiO + 3CO → SiC + 2CO ₂ ↑	–319,932	–418,248	–360,119	–418248 + 360,119T
2	SiO + CO → Si + CO ₂ ↑	–127,091	–179,686	–176,493	–179686 + 176,493T
3	SiO + CO → SiO ₂ + C	–577,105	–683,016	–355,403	–683016 + 355,403T
4	CO ₂ + C → 2CO	120,111	172,462	175,666	172462 – 175,666T
5	SiO + CO ₂ → SiO ₂ + CO↑	–456,992	–510,554	–179,737	–456992 + 179,737T

1600 °C образуется элементарный кремний. С появлением в системе Si–C–O–Fe металлического железа она становится бивариантной, газовая фаза — многокомпонентной, и в условиях высоких температур основными компонентами газовой фазы являются SiO и CO, а в процессах образования SiC и Si участвуют реакции



Восстановление железосодержащей части ставролита имеет свои особенности. Для вюстита известна реакция диспропорционирования [9]



$$\Delta G_T^0 = -57,128 - 0,175T.$$

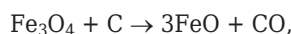
Отмечено, что появление железа происходит при 180–300 °C, а максимальная скорость распада вюстита соответствует 430–480 °C [10, с. 490]. Образующийся магнетит восстанавливается [9, с. 559]:



$$\Delta H_{298}^0 = -3,265 - 393,51 + 1117,128 + 110,524 = 39,142 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{298}^0 = 3 \cdot 60,79 + 213,68 - 146,188 - 197,543 = 52,319 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta G_T^0 = 39,142 - 0,0523T \text{ кДж/моль};$$

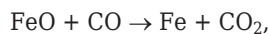


$$\Delta H_{298}^0 = -3,265 - 110,524 + 1117,128 = 211,60 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{298}^0 = 3 \cdot 60,79 + 197,543 - 146,188 - 5,74 = 227,985 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta G_T^0 = 211,60 - 0,227T \text{ кДж/моль}.$$

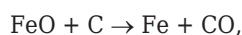
Монооксид углерода восстанавливает железо из оксидных соединений при 600–650 °C, выше 950 °C восстановление возможно за счет твердого углерода [9] согласно следующим транспортным реакциям:



$$\Delta H_{298}^0 = -393,51 + 265 + 110,524 = -17,986 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{298}^0 = 271,723 + 213,68 - 60,79 - 197,543 = 227,07 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta G_T^0 = -17,986 - 0,227T \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta H_{298}^0 = -110,524 + 265 = 154,476 \text{ кДж/моль},$$

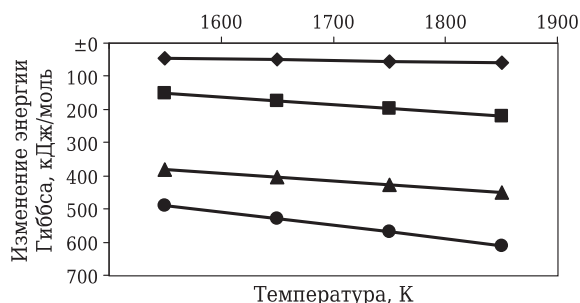


Рис. 1. Изменение энергии Гиббса в зависимости от температуры для реакций восстановления оксидов железа: $\blacklozenge$ — $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2$; $\blacksquare$ — $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C} \rightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}$; $\blacktriangle$ — $\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$; $\bullet$ — $\text{FeO} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}$

$$\Delta S_{298}^0 = 197,543 + 271,723 - 60,79 - 5,74 = 402,736 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta G_T^0 = 154,476 - 0,403T \text{ кДж/моль}.$$

На рис. 1 представлены зависимости изменения энергии Гиббса от температуры для реакций восстановления оксидов железа. Термодинамически реакция FeO с CO более вероятна, чем



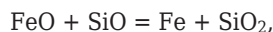
$$\Delta H_{298}^0 = -66,1 + 3(-393,51) + 896,84 + 4 \cdot 110,524 = 92,306 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{298}^0 = 16,61 + 3 \cdot 213,68 - 47,86 - 4 \cdot 197,543 = -180,382 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta G_T^0 = 92,306 + 0,18T \text{ кДж/моль}.$$

Она может протекать при низких температурах, но для этого требуется восстановительный газ CO, который в исходном состоянии отсутствует и в железисто-силикатной системе образуется совместно с SiO, но для этого требуются высокие температуры. В доменных процессах CO генерируется за счет конверсии угля кислородом воздуха, а процессы восстановления частично идут в расплавах.

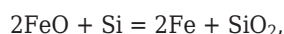
Восстановителями FeO служат не только оксид углерода и углерод, но и соединения кремния (рис. 2):



$$\Delta H_{298}^0 = -896,84 + 265 + 103,3 = -528,54 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{298}^0 = 271,723 + 47,86 - 60,79 - 211,46 = 47,33 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta G_T^0 = -528,54 - 0,047T \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta H_{298}^0 = -896,84 + 2 \cdot 265 = -366,84 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{298}^0 = 2 \cdot 271,723 + 47,86 - 2 \cdot 60,79 - 18,83 = 450,896 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta G_T^0 = -366,84 - 0,451T \text{ кДж/моль};$$

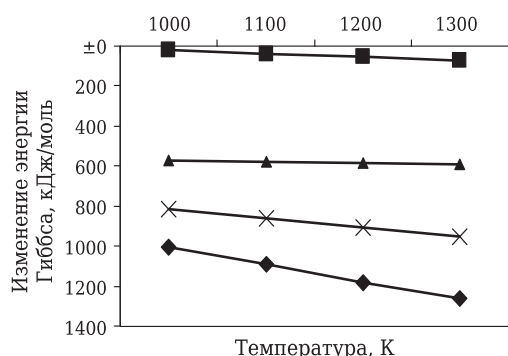


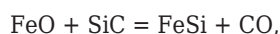
Рис. 2. Изменение энергии Гиббса в зависимости от температуры для реакций восстановления вюстита: ▲ — $\text{FeO} + \text{SiO} = \text{Fe} + \text{SiO}_2$; × — $2\text{FeO} + \text{Si} = 2\text{Fe} + \text{SiO}_2$; ■ — $3\text{FeO} + \text{SiC} = 3\text{Fe} + \text{SiO}_2 + \text{CO}$; ◆ — $\text{FeO} + \text{SiC} = \text{FeSi} + \text{CO}$



$$\Delta H_{298}^0 = -896,84 - 110,524 + 3 \cdot 265 + 66,1 = -146,264 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{298}^0 = 3 \cdot 271,723 + 47,86 + 187,543 - 3 \cdot 60,79 - 16,61 = 867,594 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta G_T^0 = -146,264 - 0,861T \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta H_{298}^0 = -76,567 - 110,524 + 265 + 66,1 = 144,009 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{298}^0 = 46,024 + 197,543 - 60,79 - 16,61 = 166,167 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta G_T^0 = 144,009 - 0,166T \text{ кДж/моль}.$$

Протекание восстановительного процесса за счет кремния термодинамически более предпочтительно, но кинетически могут выигрывать реакции с монооксидом углерода, а при прямом контакте реагентов — и с элементарным углеродом, т. е. результат зависит от конкретных условий проведения процесса. Тем не менее из приведенного рассмотрения следует, что восстановление железа в железосиликатной системе при 1450 °С протекает с участием кремния. Сложность процесса восстановления в системе Fe–Si–O связана с тем, что давление пара над диоксидом кремния выше, чем над оксидами железа, поэтому железо является восстановителем для кремнезема, однако восстановление кремнезема железом приводит к сравнительно малым концентрациям кремния в железе. В присутствии углерода избыточный кислород отводится в виде газообразного оксида углерода, сдвигая равновесие в сторону образования восстановленных форм кремния, поэтому в присутствии углерода окислительная способность кремнезема нивелируется.

Если от восстановленного ставролита после обжига при 1450 °С отделить железо, то оставшаяся часть материала будет представлять собой

карбидизированную алюмосиликатную матрицу, что позволит получить не только высокотермостойкий муллитографитовый огнеупор, но и теплоизоляционный материал.

Представляется возможным использовать разработанные ранее составы на основе кианитовой руды и некоторых модифицирующих добавок для производства теплоизоляционных материалов, содержащих восстановленный ставролит [10]. Исходную шихту для изготовления образцов готовили путем смешивания гранул на основе восстановленного ставролита с отходом производства ферросилиция (ОПФ) или алюмосиликатными полыми микросферами.

Основной составляющей ОПФ является кремний, обладающий высокой реакционной способностью в изучаемой системе при выбранных условиях обжига. При введении в силикатную матрицу в неокислительной среде он способствует образованию в поровом пространстве карбида кремния в результате реакционного спекания при взаимодействии с монооксидом углерода. В материале может быть создана *in situ* микроструктура, в которой частицы дисперсного тугоплавкого карбида кремния расположены по границам зерен муллита:



В этой реакции одна молекула SiC образуется вместо двух атомов Si, так как другой атом кремния удаляется из системы вместе с газом SiO. Это должно приводить к появлению большого числа вакансий и пор в кремнии рядом с границей раздела Si–SiC. Общий объем пустот должен быть примерно равен объему выросшей пленки. Таким образом, приповерхностный слой кремния будет пористым за счет того, что газообразный SiO покидает систему. Кроме того, SiC находится в активном состоянии и способствует появлению в матрице связей карбид – карбид.

Алюмосиликатные полые микросферы (АСПМ) отобраны из золоотвала Апатитской теплоэлектростанции. Основной компонент в их химическом составе — SiO_2 , поэтому рассматривались реакции, которые могут протекать в данном материале, когда восстановителем в шихте является карбид кремния.

В формуемую массу в качестве связующего вводили прокаленный при 800 °С гидроксид магния и раствор хлорида или сульфата магния, порообразователем служили соли аммония. Активный оксид магния в шихте при дальнейшей температурной обработке способствует синтезу муллитокордиеритовой матрицы, который термодинамически разрешен. Готовую композицию подвергали формованию методом свободного литья в

Таблица 2. Свойства теплоизоляционных материалов из ставролита*

Показатели	Порообразующие добавки			
	без добавки	NH ₄ Cl	(NH ₄) ₂ SO ₄	NH ₄ HCO ₃
<i>Шихта из восстановленного ставролита и отхода производства ферросилиция</i>				
Кажущаяся плотность, кг/м ³	1200	720	1050	800
Открытая пористость, %	53	70	60	67
Теплопроводность, Вт/(м·К)	—	0,170	0,230	0,185
<i>Шихта из восстановленного ставролита и алюмосиликатных полых микросфер</i>				
Кажущаяся плотность, кг/м ³	1120	750	1070	850
Открытая пористость, %	56	69	58	65
Теплопроводность, Вт/(м·К)	—	0,175	—	—
<i>Шихта из восстановленного ставролита и вермикулита</i>				
Кажущаяся плотность, кг/м ³	1010	—	—	—
Открытая пористость, %	62	—	—	—
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,210	—	—	—
<i>Шихта из восстановленного ставролита и алюминиевой пудры</i>				
Кажущаяся плотность, кг/м ³	—	700	960	—
Открытая пористость, %	—	71	63	—
Теплопроводность, Вт/(м·К)	—	0,165	0,205	—

* Требования ГОСТ Р 52803–2007: кажущаяся плотность 1300 кг/м³, теплопроводность 0,5 Вт/(м·К).

формы для получения пористой заготовки, которую затем сушили в диапазоне температур 80–250 °С для завершения процесса твердения и обжигали при 1350 °С.

В результате химических реакций между основными компонентами шихты и связующего в образцах формируется карбидизированная муллитокордиеритовая структура. Данные исследования образцов из шихты на основе ставролита с различными добавками представлены в табл. 2. Отметим, что образцы с добавкой NH₄HCO₃ непрочные, а с добавкой (NH₄)₂SO₄ начинают спекаться. В дальнейшей работе следует рассмотреть смеси солей в качестве порообразующих добавок. Для шихты с вермикулитом введение поризаторов нецелесообразно, так как получаются материалы, которые крошатся после термообработки.

Библиографический список

1. **Алексеев, В. С.** Обогащение кианитовых руд / В. С. Алексеев // Освоение минеральных богатств Кольского полуострова. — Мурманск : Мурманское книжное издательство, 1974. — С. 191–211.
2. **Валиев, Ю. Я.** Минералы Западного Памира — новый вид сырья для производства алюминия / Ю. Я. Валиев, А. Иброхим, Б. М. Мирзоев // Горный журнал. — 2008. — № 11. — С. 28–31.
3. **Панов, Б. С.** Ставролит — новый прогрессивный вид горно-металлургического сырья / Б. С. Панов, Р. М. Пулуновский, В. П. Кривонос // VIII съезд Всероссийского минералогического общества «Современные проблемы

минералогии и сопредельных наук» (Санкт-Петербург, 9–14 июня 1992 г.): сб. науч. тр. — Санкт-Петербург : СПбГУ, 1992. — С. 60–62.

4. **Панов, Б. С.** Перспективы развития минерально-сырьевой базы черной металлургии Украины и Донецкой области / Б. С. Панов // Геолого-минералогічний вісник. — 2006. — № 2 (16). — С. 86–89.

5. **Белогурова, О. А.** Фазообразование в муллитогрфитовых огнеупорах / О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 7/8. — С. 48–55.

6. **Гришин, Н. Н.** Особенности поведения кианита в псевдозакрытой и псевдооткрытой системе Al₂O₃–SiO₂–C / Н. Н. Гришин, О. А. Белогурова, А. Г. Иванова [и др.] // Цветные металлы. — 2011. — № 11. — С. 9–13.

7. **Li, C.** Synthesis of SiC nanowires from gaseous SiO and pyrolyzed bamboo slices / C. Li, J. Huang, L. Cao [et al.] // J. of Physics : Conference Series. — 2009. — 152 (012072). — P. 1–5.

8. **Гельд, П. В.** Процессы высокотемпературного восстановления / П. В. Гельд, О. А. Есин. — Свердловск : ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии, 1957. — 646 с.

9. **Есин, О. А.** Физическая химия пирометаллургических процессов / О. А. Есин, П. В. Гельд. — Свердловск : ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии, 1962. — 671 с.

10. **Белогурова, О. А.** Карбидизированные теплоизоляционные материалы из кианитовой руды / О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин // Новые огнеупоры. — 2012. — № 1. — С. 31–36. ■

Получено 24.09.12

© О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин, 2012 г.

Г. А. Досовицкий, К. Б. Богатов, П. А. Волков, А. Л. Михлин, А. Е. Досовицкий

ФГУП «Государственный НИИ химических реактивов
и особо чистых химических веществ», Москва, Россия

УДК 622.375-492.2

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ БОРА НА МОРФОЛОГИЮ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА, АКТИВИРОВАННОГО ЕВРОПИЕМ

Методом соосаждения синтезированы порошки алюмоиттриевого граната, активированного европием и легированного бором. Полученные порошки могут быть использованы для изготовления высокотемпературной функциональной керамики. Показано, что добавление бора приводит к интенсификации роста частиц и увеличению интенсивности фотолюминесценции. Это связывается с влиянием бора на механизм жидкофазного спекания порошков.

Ключевые слова: алюмоиттриевый гранат, соосаждение, порошок наноструктурированный, фотолюминесценция.

ВВЕДЕНИЕ

Алюмоиттриевый гранат (АИГ) широко используется для создания высокотемпературной жаропрочной функциональной керамики. АИГ имеет простой химический состав, обладает высокой химической и термической стабильностью, может быть получен надежными методами, применимыми в промышленных масштабах, и состоит из относительно недорогих химических элементов. Существенное преимущество АИГ — кубическая кристаллическая структура, что упрощает получение прозрачных материалов на его основе. В частности, прозрачная керамика на основе АИГ является распространенным материалом для использования в твердотельных лазерах, поэтому она должна быть стойкой к высоким температурам. Для получения керамики высокого качества большое значение имеют дисперсность, морфология, фазовая однородность и химическая чистота исходных порошков. Легирование АИГ редкоземельными ионами позволяет придать материалам на его основе люминесцентные свойства [1]. Данная работа посвящена получению АИГ, легированного ионом Eu^{3+} (АИГ:Eu).

Классическим, наиболее распространенным способом получения порошков АИГ является твердофазный синтез [2]; этим методом могут быть получены порошки с размером частиц около 10 мкм. В последнее время для применения в качестве исходного материала для изготовления прозрачной высокотемпературной керамики или в качестве самостоятельного функционального материала большой интерес представляют нанодисперсные порошки. АИГ:Eu с размерами час-

тиц, составляющими десятки и сотни нанометров, синтезировали различными способами: по классической или модифицированной золь-гель технологии [3–6], методом горения [7, 8], синтезом в расплаве соли [9], методом синтеза в водной среде при сверхкритических условиях в автоклаве [10], соосаждением из водных растворов [11]. Метод соосаждения, по нашему мнению, наиболее приемлем для промышленного масштабирования процесса благодаря своей технологической простоте.

Использование плавней при синтезе для улучшения функциональных характеристик порошков, в частности АИГ, известно в технологии [2]. Как правило, плавни используют при получении люминофоров методом твердофазного синтеза. В работе [12] изучено влияние добавки SrF_2 и BaF_2 к люминофору на основе АИГ:Ce с размером частиц около 10 мкм, синтезированному методом соосаждения. Плавень добавляли к осажденному и прокаленному при 600 °C продукту, при этом наблюдали незначительное повышение яркости люминофора.

В представленной работе на стадии осаждения была использована добавка H_3BO_3 при синтезе нанодисперсного порошка на основе АИГ:Eu. Исследовано влияние добавки борной кислоты на фазовый состав, морфологию и люминесцентные характеристики полученного порошка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки АИГ:Eu получали соосаждением из раствора нитратов Y, Al, Eu. В качестве источника Y и Eu использовали оксиды Y_2O_3 с чистотой 99,99 %

и Eu_2O_3 с чистотой 99,9 %. Оксиды растворяли в азотной кислоте квалификации х.ч. В качестве источника Al использовали нитрат алюминия квалификации ч., растворяя его в дистиллированной воде. Раствор очищали до уровня суммарного содержания «красящих» примесей и тяжелых металлов менее 25 ppm в пересчете на оксид (табл. 1). Затем готовили раствор с соотношением катионов, соответствующим формуле $\text{Y}_{2,97}\text{Eu}_{0,03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$, и с общей концентрацией катионов 1 моль/л. Осаждение проводили, добавляя приготовленный раствор к водному раствору гидрокарбоната аммония NH_4HCO_3 с концентрацией 2 моль/л со скоростью 60 мл/мин при интенсивном перемешивании. Для получения образцов, легированных бором, в раствор осадителя добавляли H_3BO_3 в количестве 5 мол. % от количества осадителя. Осадок отфильтровывали и сушили при 100 °C в течение 12 ч, затем измельчали в ступке и прокаливали в камерной печи с воздушной атмосферой при 900–1200 °C.

Элементный анализ проводили на атомно-эмиссионном спектрометре Thermo Scientific iCap-6300. Фазовый состав образцов определяли на рентгеновском дифрактометре Huber G670 с камерой (Cu $K_{\alpha 1}$ -излучение). Микроструктуру образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Leo Supra 50 VP. Исследование спектров возбуждения и люминесценции проводили на приборе Люмэкс ФЛЮО-РАТ-02-Панорама с ксеноновой лампой в качестве источника излучения. Eu^{3+} характеризуется медленной люминесценцией с временем затухания порядка единиц миллисекунд [13], и при увеличении продолжительности строба при съемке спектра от 1000 до 8000 мкс было замечено увеличение регистрируемой интенсивности полосы испускания. Параметры съемки спектров: задержка строба 20 мкс, длительность строба 5000 мкс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На дифрактограммах образцов АИГ:Eu, прокаленных при 900 °C (рис. 1, а), присутствуют пики фаз граната ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) и перовскита (YAlO_3), причем в образце, содержащем бор, преобладающей является фаза перовскита, а в образце без добавления бора — фаза граната. После прокаливания при 1100 °C в обоих образцах формируется чистая фаза граната (рис. 1, б). Размер кристаллитов, рассчитанный по методу Дебая – Шеррера, для образца, не содержащего бор и прокаленного при 1100 °C, составил 23,6 нм. Полуширина пиков на дифрактограмме образца, содержащего бор, существенно уже, что свидетельствует о значительно большем размере кристаллитов в этом образце.

Из изображений сканирующей электронной микроскопии (рис. 2) видно, что образец АИГ:Eu,

полученный без добавок, представляет собой порошок с частицами размерами 30–60 нм, собранными в рыхлые агломераты (рис. 2, а). Малый размер частиц обуславливает уширение пиков на дифрактограмме. Образец АИГ:Eu с добавкой бора представляет собой порошок с частицами сложной формы и характеристическими размерами 100–150 нм (рис. 2, б). Поверхность частиц округлая и не имеет выраженных граней, ребер и других неоднородностей. Отсутствие значительных уширений пиков на дифрактограмме, свидетельствующее о большом размере кристаллитов, указывает на монокристаллическое строение частиц.

Вхождение бора в осадок по данным масс-спектрометрии составило 0,2 мас. %, что соответствует 2 ат. % от общего числа катионов в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Известно, что борная кислота стабильна в щелочных водных растворах, поэтому осаждение проводили в слабощелочной среде. Таким образом, осаждение соединения бора в виде самостоятельного осадка маловероятно. По всей видимости, захват осадком борной кислоты происходит путем окклюзии, а также включения ее в межкристаллитное пространство агломератов частиц. В пользу этого предположения говорит морфология частиц образца с добавлением бора, а также большой размер кристаллитов. Это свидетельствует о действии бора в качестве плавня. В системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ [14] и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ [15] в области, богатой тугоплавким оксидом, отсутствуют легкоплавкие соединения с бором. В то же время в обеих системах есть легкоплавкий жидкий раствор, обогащенный B_2O_3 , т. е. бор может действовать в качестве плавня при наличии в образце областей, обогащенных бором. Такой областью может быть межкристаллитное пространство в агломератах порошка, что способствует спеканию агломератов в более крупные частицы.

Состав примесей в очищенном растворе азотнокислого алюминия, использовавшегося для осаждения*, ppm

Элемент	Содержание в пересчете на Al_2O_3	Элемент	Содержание в пересчете на Al_2O_3
V	<0,1	Pb	<0,1
Cr	7	Sb	0,2
Mn	0,3	Bi	7
Fe	0,7	Na	$2,42 \cdot 10^3$
Co	<0,1		(0,24 %)
Ni	<0,1	K	34
Cu	<0,2	Mg	9
Zn	5	Ca	36

* По данным масс-спектрометрии.

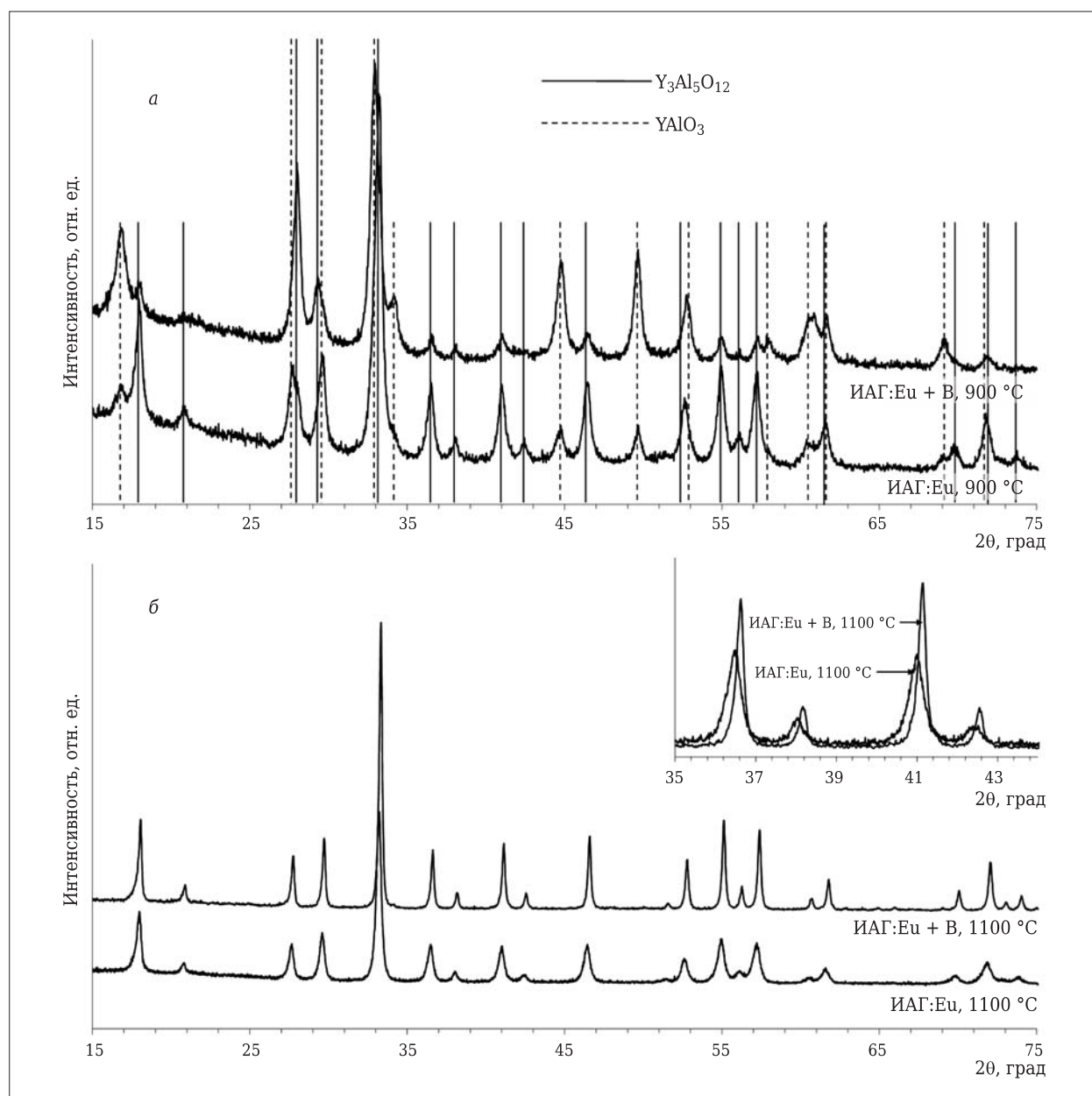


Рис. 1. Дифрактограммы образцов АИГ:Eu, синтезированных без введения и с введением H_3BO_3 в качестве легкоплавкой добавки. Образцы прокалены при 900 °C (а) и 1100 °C (б). На вставке — участок дифрактограммы в более крупном масштабе

Спектры фотолюминесценции и фотовозбуждения АИГ:Eu³⁺, прокаленного при 1100 °C, представлены на рис. 3. Максимум полосы возбуждения расположен при 230 нм и соответствует переходу с переносом заряда (ПЗ) $Eu^{3+}-O^{2-}$ [1]. Несколько полос в спектре возбуждения соответствуют электронным переходам $f-f$, наиболее интенсивный пик соответствует переходу ${}^7F_0-{}^5L_6$. В спектре испускания видимого света выделяются линии, отвечающие переходам в Eu^{3+} с уровня 5D_0 на уровень 7F_0 (590 нм), 7F_2 (610 и 629 нм) и 7F_3 (650 нм) [16].

После прокаливания при 900 °C спектр фотолюминесценции АИГ:Eu имеет форму, характер-

ную для кристаллического вещества (рис. 4, 5) [17]. При повышении температуры прокаливания с 900 до 1200 °C интенсивность фотолюминесценции порошкового образца возрастает.

В спектре фотовозбуждения образца, содержащего бор и прокаленного при 900 °C, полоса переноса заряда смещена в сторону больших длин волн, ее максимум расположен при 260 нм. Это близко к положению полосы фотовозбуждения, связанной с переносом заряда в алюминате Y со структурой перовскита, активированном Eu ($Y_{1-x}Eu_xAlO_3$) [18], который преобладает в образце. В спектре фотолюминесценции этого образца линии, отвечающие переходу ${}^5D_0-{}^7F_2$, интенсив-

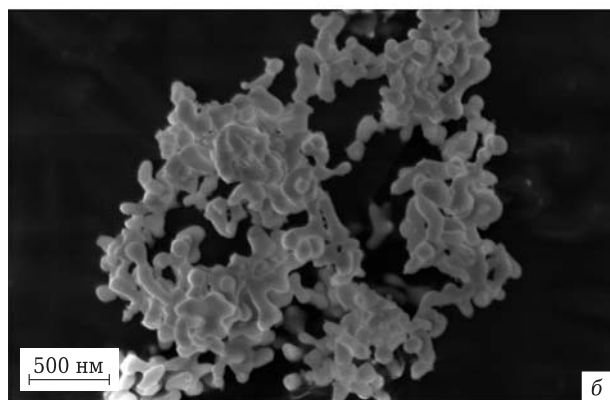
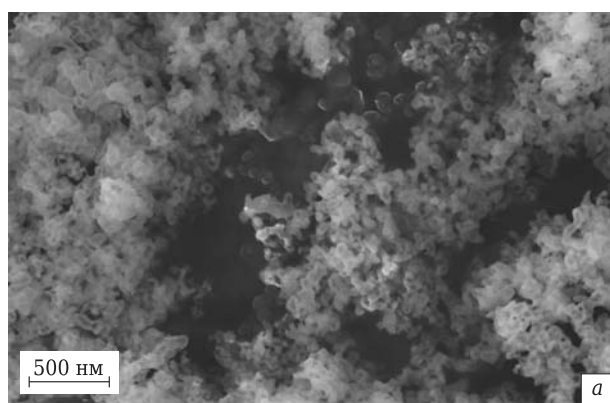


Рис. 2. Результаты сканирующей электронной микроскопии образцов АИГ, прокаленных при 1100 °С: а — чистый АИГ, б — АИГ с добавлением бора

нее линии $^5D_0-^7F_1$, что также указывает на преимущественное содержание фазы перовскита. С повышением температуры прокаливания интен-

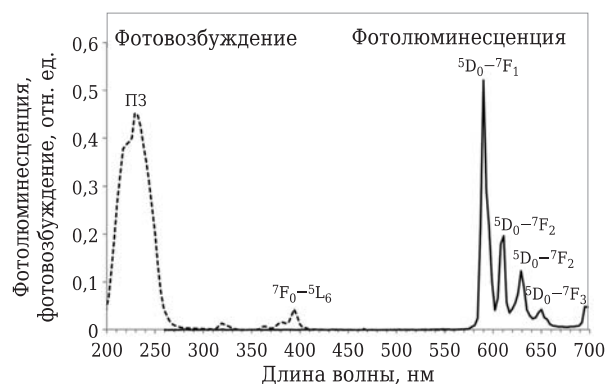


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции и фотовозбуждения, содержащие характеристические линии Eu^{3+} , образца АИГ:Eu, прокаленного при 1100 °С

сивность фотолюминесценции образцов, содержащих бор, оказывается заметно выше, чем у образцов без В (для образцов, прокаленных при 1100 и 1200 °С интенсивность фотолюминесценции образцов с бором оказывается в 2 раза выше, чем у образцов без бора). Это согласуется с данными о большем размере частиц АИГ:Eu с добавкой бора по сравнению с образцами без добавки бора. Действительно, известно, что интенсивность люминесценции падает с уменьшением частиц люминофора: частицы малого размера обладают большой удельной поверхностью и в связи с этим большим количеством связанных с поверхностью дефектов кристаллической решетки; последние являются причиной безызлучательных переходов электронов, которые приводят к снижению интенсивности люминесценции [19].

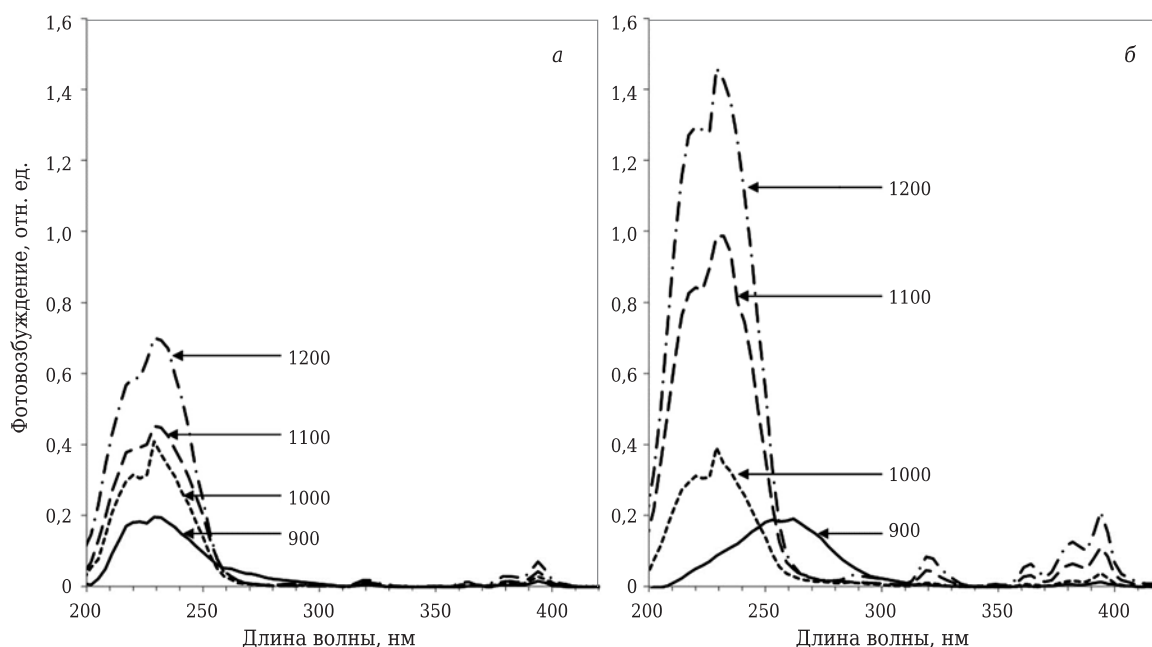


Рис. 4. Спектры фотовозбуждения (длина волны, при которой происходит регистрация излучения, $\lambda_{рег} = 590$ нм) образцов АИГ:Eu, прокаленных при различных температурах (указаны на кривых, °С) и синтезированных без добавления (а) и с добавлением H_3BO_3 (б)

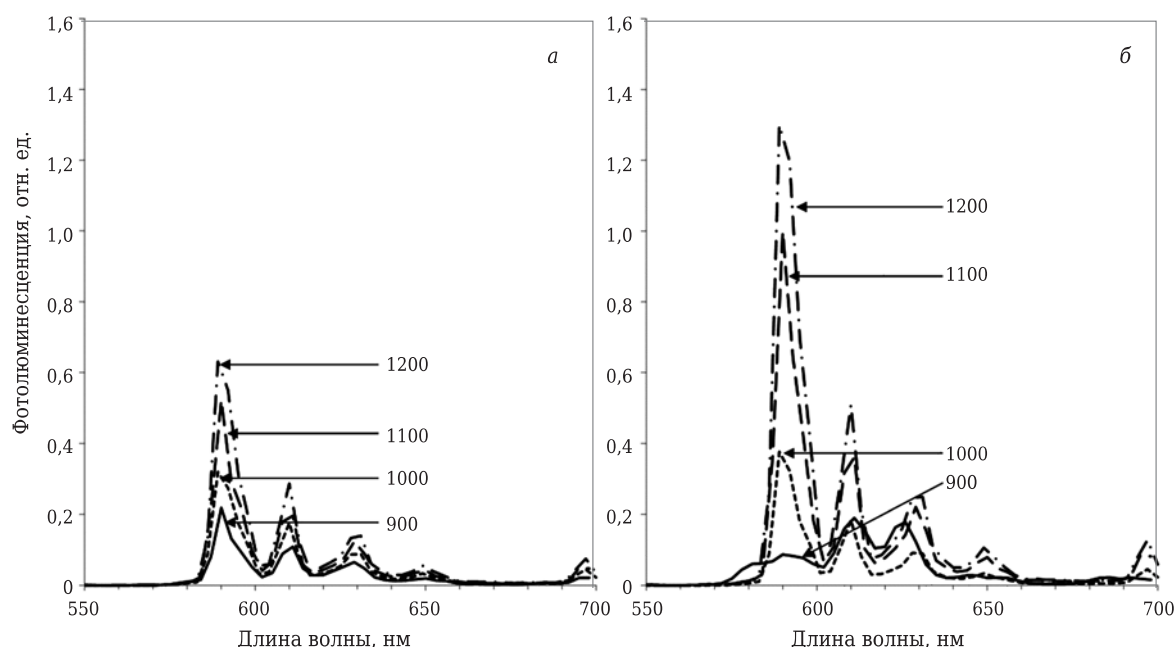


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции (длина волны возбуждающего излучения $\lambda_{\text{ex}} = 230$ нм) образцов АИГ:Еу, прокаленных при различных температурах (указаны на кривых, °С) и синтезированных без добавления (а) и с добавлением H_3BO_3 (б)

Столь значительный эффект действия примеси бора по сравнению с эффектом, наблюдавшимся в работе [13], связан, по-видимому, с малым начальным размером частиц АИГ:Еу, а также с локальным захватом борной кислоты образующимся осадком в межкристаллитное пространство и формированием монолитных частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение бора на стадии осаждения нанодисперсных порошков АИГ:Еу оказывает влияние на их свойства. При 900 °С добавка бора замедляет скорость образования фазы граната; при температурах прокаливания выше 1000 °С добавка бора способствует росту частиц порошка фазы граната, стабильной при высокой температуре, и двукратному повышению интенсивности фотолюминесценции.

* * *

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. Государственный контракт № 16.513.11.3118.

Масс-спектрометрические измерения и измерения люминесцентных характеристик проведены в Центре коллективного пользования ФГУП ИРЕА.

Авторы статьи выражают благодарность сотрудникам МГУ имени М. В. Ломоносова К. С. Напольскому и И. В. Рослякову за помощь в исследованиях образцов методом СЭМ и Ю. А. Великодному за исследование образцов методом рентгеновской дифракции. Авторы статьи также

выражают благодарность профессору Е. Е. Гринбергу за ценные советы.

Библиографический список

1. **Tanimizu, Sh.** Principal phosphor materials and their optical properties; 2nd edition / Sh. Tanimizu; by ed. W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto // Phosphor handbook. — Boca Raton : CRC Press, 2007. — 1051 p.
2. **Yen W. M.** Inorganic phosphors: compositions, preparation and optical properties / W. M. Yen, M. J. Weber. — Boca Raton : CRC Press, 2004. — 439 p.
3. **Баранова Г. В.** Гибридный золь-гель метод получения наноструктурированных порошков иттрий-алюминиевого граната для лазерной керамики / Г. В. Баранова, Е. Е. Гринберг, Е. В. Жариков // Стекло и керамика. — 2009. — № 9. — С. 25–28.
4. **Hsu, W. T.** Synthesis and luminescent properties of nano-sized $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ phosphors / W. T. Hsu, W. H. Wu, C. H. Lu // Mat. Sci. Eng. B. — 2003. — Vol. 104. — P. 40–44.
5. **Fadlalla, H. M. H.** Synthesis and characterization of single crystalline YAG:Eu nano-sized powder by sol-gel method / H. M. H. Fadlalla, C. C. Tang, E. M. Elssfah [et al.] // Mat. Chem. Phys. — 2008. — Vol. 109. — P. 436–439.
6. **Zhou, Y. H.** Preparation of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ phosphors by citric-gel method and their luminescent properties / Y. H. Zhou, J. Lin, S. B. Wang [et al.] // Opt. Mater. — 2002. — Vol. 20. — P. 13–20.
7. **Xia, G.** Sol-gel combustion synthesis and luminescent properties of nanocrystalline YAG:Eu $^{3+}$ phosphor / G. Xia, S. Zhou, J. Zhang [et al.] // J. Cryst. Growth. — 2005. — Vol. 283. — P. 257–262.
8. **Zhang, J. J.** Low-temperature synthesis of single-phase nanocrystalline YAG:Eu phosphor / J. J. Zhang, J. W. Ning,

- X. J. Liu [et al.] // J. Mater. Sci. Lett. — 2003. — Vol. 22. — P. 13–14.
9. **Zych, E.** Low temperature synthesis of YAG:Eu spheroidal monocrystalline submicron-sized particles / E. Zych, A. Walasek, L. Kepin'ski [et al.] // J. Lumin. — 2006. — Vol. 119, 120. — P. 576–580.
10. **Yoon, M. J.** Comparison of YAG:Eu phosphor synthesized by supercritical water and solid-state methods in a batch reactor / M. J. Yoon, J. H. In, H. C. Lee [et al.] // Korean J. Chem. Eng. — 2006. — Vol. 23, № 5. — P. 842–846.
11. **Su, J.** Phase transition, structure and luminescence of Eu:YAG nanophosphors by co-precipitation method / J. Su, Q. L. Zhang, S. F. Shao [et al.] // J. Alloys Compd. — 2009. — Vol. 470. — P. 306–310.
12. **Сокульская, Н. Н.** Синтез и исследование гранатов РЗЭ и алюминия для светоизлучающих диодов : дис. ... канд. хим. наук // Н. Н. Сокульская. — Ставрополь, 2004. — 141 с.
13. **Blasse, G.** Luminescent Materials / G. Blasse, B. K. Grabmaier. — Springer-Verlag, 1994. — 232 с.
14. **Gielisse, P. J. M.** The System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ / P. J. M. Gielisse, W. R. Foster // Nature (London). — 1962. — Vol. 195, № 4836. — P. 69, 70.
15. **Levin, E. M.** Liquid Immiscibility in Oxide Systems // Phase Diagrams. Materials Science and Technology. Vol. 3.

The Use of Phase Diagrams in Electronic Materials and Glass Technology / E. M. Levin ; by ed. A. M. Alper. — New York : Academic Press, 1970. — P. 143–236.

16. **Gross, H.** Crystal-field analysis of Eu^{3+} -doped yttrium aluminum garnet by site-selective polarized spectroscopy / H. Gross, J. Neukum, J. Heber [et al.] // Phys. Rev. B. — 1993. — Vol. 48, № 13. — P. 9264–9272.

17. **Georgescu, S.** Effects of thermal treatment on the luminescence of YAG:Eu nanocrystals synthesized by a nitrate-citrate sol-gel method / S. Georgescu, A. M. Chinie, A. Stefan [et al.] // J. Optoelectron. Adv. Mater. — 2005. — Vol. 7, № 6. — P. 2985–2990.

18. **Wang, Y.** Identification of charge transfer (CT) transition in $(\text{Gd}, \text{Y})\text{BO}_3\text{:Eu}$ phosphor under 100–300 nm / Y. Wang, X. Guo, T. Endo [et al.] // J. Solid State Chemistry. — 2004. — Vol. 177. — P. 2242–2248.

19. **Ronda, C. R.** Quantum Dots and Nanophosphors // Luminescence: From Theory to Applications / C. R. Ronda, T. Justel ; by ed. C. R. Ronda. — Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 2008. — P. 35–59. ■

Получено 04.09.12

© Г. А. Досовицкий, К. Б. Богатов, П. А. Волков, А. Л. Михлин, А. Е. Досовицкий, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ТЕРМООБРАБОТКА

Седьмая международная специализированная выставка

Единственная в России
выставка термического
оборудования и технологий

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	▶ Циркониевые	▶ Корундографитовые	▶ Алюмосиликатные	▶ Бескислородные
▶ Корундовые	▶ Кремнезёмистые	▶ Окисные	▶ Карбидкремниевые	

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

ПОЛУЧЕНИЕ КОРУНДОВОГО ПОРОШКА СВС-МЕТОДОМ

Проведены исследования фазового состава, развития размеров кристаллов в порошках, микроструктуры, обобщены данные об удельной поверхности и распределении размеров частиц корундовых порошков, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из растворов, в зависимости от мольного соотношения окислитель:топливо. Выявлено небольшое уменьшение интенсивности кристаллизации фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с увеличением количества топлив до соотношения 1:1:2 и уменьшение размеров кристаллов этой фазы в порошках. Микроструктура характеризуется более крупными частицами и более мелкими порами. Показано уменьшение удельной поверхности порошков и формирование частиц порошка размерами 20–400 мкм при соотношении 1:1:1,5. Добавка тиомочевина при соотношении 1:1:2 не способствовала горению. При соотношении 1:1:1,5 наблюдается больший практический выход корундового порошка, чем при соотношении 1:1:2.

Ключевые слова: СВС, корундовый порошок, фазовый состав, топливо.

В настоящее время для синтеза (спекания) керамических порошков применяются как традиционные приемы с использованием тепловых форм энергии — обжига в печах [1], индукционно-го спекания [2], так и более современные, например гидротермальный [3], плазмохимический синтеза [4], в том числе методы с применением «нетепловых» форм энергии, т. е. теплоты (энергии), которая выделяется при «взаимодействии» или проходе через синтезируемый (спекаемый) керамический порошок какого-либо излучения. К таким методам относятся микроволновое [5], лазерное [6], искровое плазменное спекания [7], спекание под действием электрического поля [8], горячее изотактическое [8] спекание, спекание с использованием солнечной энергии [9], взрывное спекание [10]. Однако эти методы довольно энергозатратны и энергоемки [6–10], а также требуют дорогих комплектующих [6–10], влияющих на себестоимость готового продукта, что сильно ограничивает использование таких методов на практике. Поэтому на практике чаще всего прибегают к использованию более дешевых и одновременно доступных тепло(энерго)носителей, таких как нефть и газ и их производные, угли, горючие сланцы, торф и др. [11]. Однако в последнее время все возрастающая тенденция к обострению борьбы за эти природные ресурсы, все технологически усложняющаяся в силу отдаленности расположения природного сырья добыча, а также дорожающие разведка месторождений и добыча сырья, возрастающий экспорт и импорт этих продуктов заставляют многих ученых и исследователей использовать и разрабатывать такие альтернатив-

ные методы, в основе которых использование природного горючего сырья было бы сведено к минимуму или устранено вообще [11]. К таким видам синтеза относится самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), или синтетическое горение, т. е. горение, которое основывается на применении химических топлив [11]. Среди разновидностей СВС различают множество простых видов горения, применяемых в масштабах производства [12], и более сложных, используемых при научных исследованиях и разработках новых видов горения [13].

К примитивным видам СВС-горения, которые широко себя зарекомендовали на практике, в частности в промышленности производства металлов и сплавов, относятся алюминотермия и карботермия [12].

В данной работе используется синтез горения из растворов, как более современный с научной точки зрения метод. В основе его лежит процесс комплексобразования, т. е. получения горючих комплексов (ГК), который заключается в реакции между водорастворимыми солями металла и соответствующим водорастворимым топливом или окислителем, служащим комплексообразователем [13]. Далеко не каждое исходное вещество может являться комплексообразователем. Например, нитрат аммония, перекись водорода и другие вещества служат лишь вспомогательными компонентами для ускорения тем или иным образом реакции. Процесс комплексобразования может быть односторонним, т. е. присоединение катиона металла происходит только с одной стороны молекулы комплексообразователя, или дву-

сторонним — с одной и (или) с двух сторон молекулы комплексообразователя. Это значит, что такой комплексообразователь может проявлять топливные, окислительные и (или) топливно-окислительные свойства. В последнем случае это зависит от pH раствора, что очень важно, поскольку таким образом регулируется экзотермичность реакции горения, а значит, и скорость реакции, которая по-разному будет влиять на свойства получаемого порошка. Порошки, получаемые методом СВС, называются самосинтезируемыми. Немногие виды комплексообразователей обладают столь уникальными свойствами. Примером вещества с такими свойствами служит глицин, схематичное участие которого в реакциях комплексообразования отображено на рис. 1.

Использование СВС-процесса в качестве метода синтеза порошков определяется рядом его преимуществ [14, 15]: незначительными внешними энергетическими затратами, простым оборудованием, быстротой процесса, полным превращением исходных веществ в продукты реакции в ходе горения, получением продуктов синтеза горения высокого качества, получением микро- и нанопорошков. Одновременно этому методу присущи некоторые недостатки [14, 15]: ограниченный объем производства порошков за один цикл из-за риска развития неконтролируемой реакции или эффекта взрыва, загрязненность продуктов реакции не полностью прореагировавшими исходными веществами или побочными продуктами синтеза, процессы агломерации получаемых порошков, необходимость в стадиях «обработки» порошков после синтеза горения.

Цель работы — определение закономерностей развития кристаллической корундовой фазы, размеров кристаллов этой фазы, микроструктуры, формирования удельной поверхности порошков и распределения размеров частиц (при молярном соотношении 1:1:1,5) в зависимости от молярных соотношений окислитель:топливо.

Для проведения синтеза горения применяли исходные компоненты, приведенные в табл. 1, характеристика которых указана в табл. 2.

Способ приготовления ГК, проведение синтеза горения и стадий «обработки» порошков после синтеза горения на примере тиомочевина (аналогично для других топлив), а также визуальный вид получаемого продукта синтеза горения показаны на рис. 2. Указанные на схеме длительность перемешивания растворов и температуру нагрева для каждого конкретного состава определяли экспериментально.

Температуру в ходе синтеза горения определяли оптическим пирометром «Cyclops» (модель 300AF) с регулируемой в нем термопарой, регист-

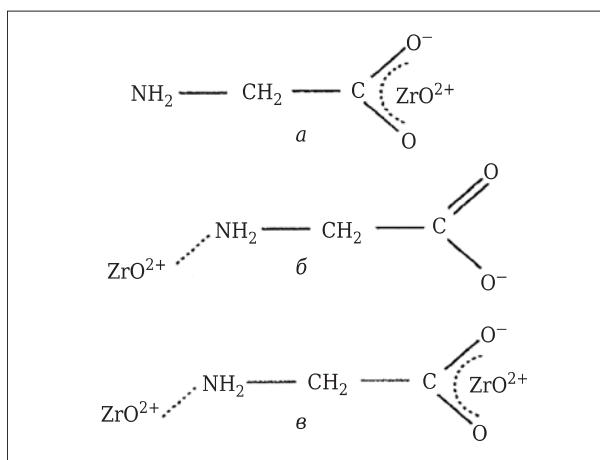


Рис. 1. Механизмы комплексообразования на основе топлива — глицина в щелочной (а), кислой (б) и нейтральной (в) средах [13]

Таблица 1. Исходные компоненты для синтеза горения

Состав	Компоненты состава	
	окислитель	топливо
<i>Молярное соотношение окислителя и топлива 1,5:1</i>		
а	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Тиомочевина CS(NH ₂) ₂
б	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Этиленгликоль C ₂ H ₄ (OH) ₂
в	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Глицерин C ₃ H ₅ (OH) ₃
г	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Щавелевая кислота C ₂ H ₂ O ₄
<i>Молярное соотношение окислителей и топлива 1:1:1,5</i>		
а ₁	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + KNO ₃	Тиомочевина CS(NH ₂) ₂
б ₁	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + KNO ₃	Этиленгликоль C ₂ H ₄ (OH) ₂
в ₁	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + KNO ₃	Глицерин C ₃ H ₅ (OH) ₃
г ₁	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + KNO ₃	Щавелевая кислота C ₂ H ₂ O ₄
<i>Молярное соотношение окислителей и топлива 1:1:2</i>		
а ₂	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + KNO ₃	Тиомочевина CS(NH ₂) ₂
б ₂	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + KNO ₃	Этиленгликоль C ₂ H ₄ (OH) ₂
в ₂	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + KNO ₃	Глицерин C ₃ H ₅ (OH) ₃
г ₂	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + KNO ₃	Щавелевая кислота C ₂ H ₂ O ₄

Таблица 2. Характеристика исходных компонентов для синтеза горения

Исходный компонент	Производитель	Степень чистоты, %
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	ACROS Organics, Belgium	98,5
KNO ₃	Merck, Germany	97,0
CS(NH ₂) ₂	ACROS Organics, Belgium	97,5
C ₂ H ₄ (OH) ₂	ACROS Organics, Belgium	99,0
C ₃ H ₅ (OH) ₃	Sigma Aldrich	99,0
C ₂ H ₂ O ₄	Merck, Germany	98,5

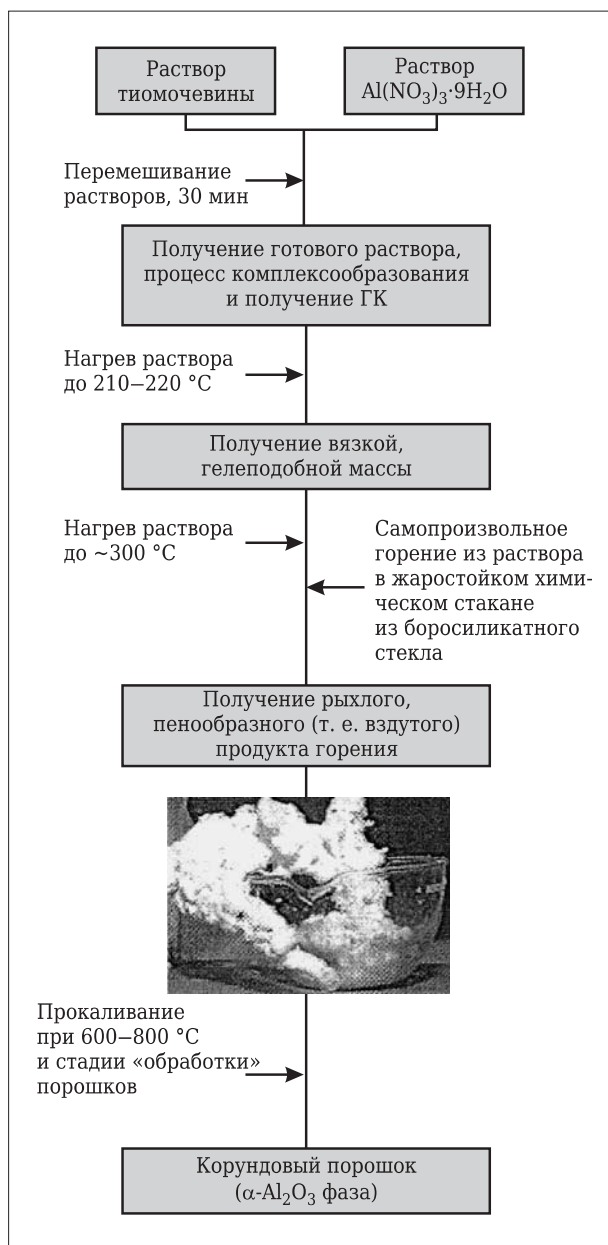


Рис. 2. Схема приготовления растворов, проведение синтеза горения и стадий «обработки» порошка

рирующей температуру выделяющихся газов горения.

Состав фаз в порошках определялся рентгенодифракционным методом (модель PANalytical X'Pert PRO, с $\text{Cu } K_\alpha$ -излучением со сканирующим интервалом $2\theta = 10\text{--}70^\circ$ и скоростью 4° в минуту). Размеры кристаллов в порошках определяли по рентгенодифракционным максимумам, используя формулу 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. Величи-

ну B , рад, рассчитывали по разнице углов отражения рентгеновского луча, $B = \theta_2 - \theta_1$, которые соответствуют полуинтенсивности пика; θ соответствует максимальной интенсивности пика.

Морфологию частиц, микроструктуру синтезированных порошков изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) модели Tescan Mira/LMU с системой EDS. Удельную поверхность порошков определяли с помощью Autosorb Quantachrome Instrument (модель Nova 1200 E-series) в атмосфере азота, распределение частиц по размерам — с применением лазерного гранулометра модели Analysette 22 Nano Тес.

Обобщенные реакции горения с участием окислителей и топлива представлены в табл. 3. Температуры, развивающиеся в ходе синтеза горения при использовании различных видов топлива в мольных соотношениях окислитель:топливо 1,5:1, 1:1:1,5 и 1:1:2 и определяющие развитие кристаллических фаз на рентгенограммах, указаны в табл. 4. Результаты рентгенофазового анализа полученных порошков при мольном соотношении 2:1 представлены на рис. 3.

Рентгенограммы порошков с избытком окислителя (рис. 3, составы б–г) полностью аморфные, горение происходит, хотя и слабо. Это связано с тем, что количество теплоты, которая выделяется при сгорании небольшого количества топлива, невелико, и оно сгорает сравнительно быстро за наикратчайшее время. Вместе с тем аморфность порошка в случае с тиомочевинной (см. рис. 3, состав а) выражена в меньшей степени, на что указывает расширение кривой дифрактограммы и появление отдельных острых (указано стрелками) дифракционных максимумов. Иными словами, наблюдается начало процесса кристаллизации, которое обусловлено повышенным количеством выделяемой теплоты уже при сгорании незначительного количества этого топлива.

Следует отметить, что в проведенных экспериментах чрезмерное превышение окислителя в мольном соотношении 3:1 или топлива 1:1:4 не способствует развитию горения и получению порошка. В первом случае это связано с большой частью неволебованного кислорода, так как кислород расходуется только на инициацию горения. Во втором случае возникает недостаток кислорода, что также не способствует развитию горения топлив. Совершенно другой результат показывает рентгенофазовый анализ порошков с избытком (1:1:1,5) топлива (рис. 4).

Кристаллизация корундовой фазы прямо пропорциональна температуре горения топлива в ряду от щавелевой кислоты до тиомочевины. В последнем случае кристаллизация $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ выраже-

на особо четко без существенного присутствия других фаз оксида алюминия. Увеличение концентрации тиомочевины нецелесообразно, поскольку это может вызвать переход от СВС-горения к тлеющему горению. Чрезмерное количество тиомочевины может привести к ослаблению процесса горения, так как это бескислородное топливо. Интенсивное развитие корундовой фазы наблюдается также при использовании этиленгликоля и глицерина, способствующих развитию сильного экзотермического эффекта горения, эффект менее выражен при применении щавелевой кислоты (см. табл. 4).

Совершенно иной вид рентгенограмм (рис. 5) при большом избытке топлива при мольном соотношении 1:1:2.

Кристаллизационная способность фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в порошках, полученных с применением кислородсодержащих топлив, относительно одинакова. Немного большая, чем при применении щавелевой кислоты, интенсивность корундовой фазы при использовании этиленгликоля и глицерина, несмотря на некоторое повышение температуры горения и избыток кислорода (см. табл. 3), что связано с низкой экзотермичностью горения щавелевой кислоты. Не способствовала горению добавка тиомочевины. При сопоставлении дифракционных максимумов фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. рис. 4 и 5) наблюдается небольшое снижение интенсив-

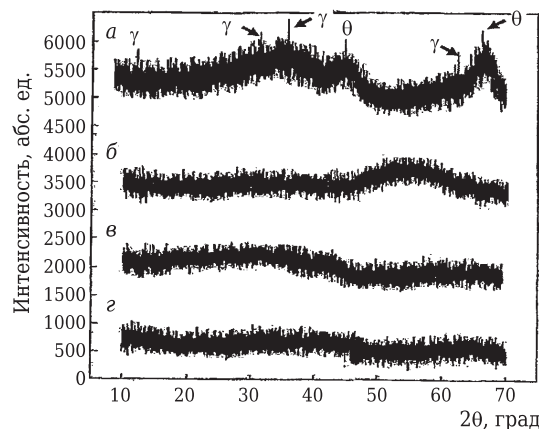


Рис. 3. Результаты рентгенофазового анализа порошков в зависимости от применяемого вида топлива при мольном соотношении 1,5:1:0 – $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$; γ – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; а–г — топливо (см. табл. 1)

ностей корундовой фазы, что объясняется следующими факторами. Необходимо отметить два существенных момента: некоторое снижение температуры горения (см. табл. 4) и падение интенсивности горения, т. е. горение происходит более плавно в присутствии этиленгликоля, глицерина. Это связано с тем, что при полном расходе окислителя кислородсодержащие топлива расходуют на горение кислород, содержащийся внутри их структуры, т. е. происходит процесс горения топлива «in situ». Бескислородное топливо (тиомоче-

Таблица 3. Обобщенные реакции горения с участием окислителей и топлива

Мольное соотношение окислителей и топлива		
1,5:1	1:1:1,5	1:1:2
<i>Реакции распада</i>		
$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{N}_2 + 7,5\text{O}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$	$2\text{KNO}_3 \rightarrow 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$ $2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{N}_2 + 7,5\text{O}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$	
<i>Реакции горения</i>		
$3\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow 1,5\text{Al}_2\text{O}_3 + 6,5\text{N}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{SO}_2 + 31\text{H}_2\text{O} (+5,25\text{O}_2)$	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{KNO}_3 + 3\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{KNO}_2 + 3\text{CO}_2 + 3\text{SO}_2 + 6\text{N}_2 + 24\text{H}_2\text{O} (-0,5\text{O}_2)$	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{KNO}_3 + 3\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{KNO}_2 + 4\text{CO}_2 + 4\text{SO}_2 + 7\text{N}_2 + 26\text{H}_2\text{O} (-3,5\text{O}_2)$
$3\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \rightarrow 1,5\text{Al}_2\text{O}_3 + 4,5\text{N}_2 + 4\text{CO}_2 + 33\text{H}_2\text{O} (+6,25\text{O}_2)$	$3\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + 9\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{SO}_2 + 3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$4\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + 12\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 4\text{SO}_2 + 4\text{N}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
$3\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 \rightarrow 1,5\text{Al}_2\text{O}_3 + 4,5\text{N}_2 + 6\text{CO}_2 + 35\text{H}_2\text{O} (+4,25\text{O}_2)$	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{KNO}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{KNO}_2 + 6\text{CO}_2 + 3\text{N}_2 + 27\text{H}_2\text{O} (+\text{O}_2)$	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{KNO}_3 + 4\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{KNO}_2 + 8\text{CO}_2 + 3\text{N}_2 + 30\text{H}_2\text{O} (-1,5\text{O}_2)$
$3\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \rightarrow 1,5\text{Al}_2\text{O}_3 + 4,5\text{N}_2 + 4\text{CO}_2 + 29\text{H}_2\text{O} (+10,25\text{O}_2)$	$3\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + 7,5\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	$4\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + 10\text{O}_2 \rightarrow 8\text{CO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$
	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{KNO}_3 + 3\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{KNO}_2 + 9\text{CO}_2 + 3\text{N}_2 + 30\text{H}_2\text{O} (-2\text{O}_2)$	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{KNO}_3 + 4\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{KNO}_2 + 12\text{CO}_2 + 3\text{N}_2 + 34\text{H}_2\text{O} (-5,5\text{O}_2)$
	$3\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + 10,5\text{O}_2 \rightarrow 9\text{CO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$	$4\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + 14\text{O}_2 \rightarrow 12\text{CO}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$
	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{KNO}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{KNO}_2 + 6\text{CO}_2 + 3\text{N}_2 + 21\text{H}_2\text{O} (+7\text{O}_2)$	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{KNO}_3 + 4\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{KNO}_2 + 8\text{CO}_2 + 3\text{N}_2 + 22\text{H}_2\text{O} (+6,5\text{O}_2)$
	$3\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 1,5\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	$4\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 8\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

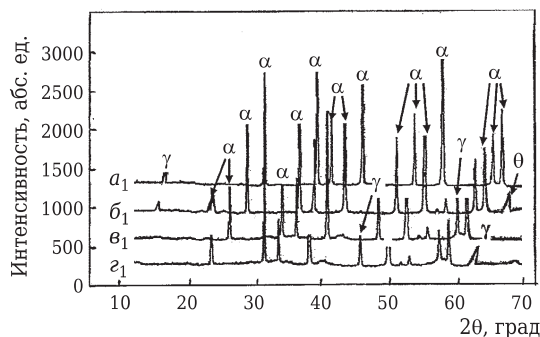


Рис. 4. Результаты рентгенофазового анализа порошков в зависимости от применяемого вида топлива при мольном соотношении 1:1:1,5: θ – $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$; γ – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; α – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; a_1 – g_1 — топливо (см. табл. 1)

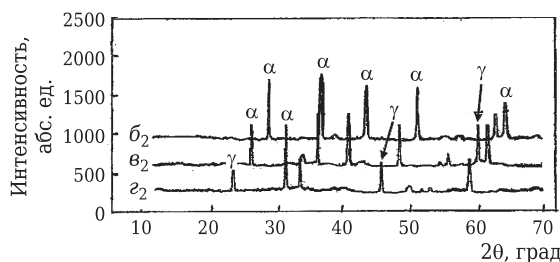


Рис. 5. Результаты рентгенофазового анализа порошков в зависимости от применяемого вида топлива при мольном соотношении 1:1:2: θ – $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$; γ – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; α – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; b_2 – g_2 — топливо (см. табл. 1)

вина) горит до тех пор, пока окислитель выделяет кислород, после чего горение прекращается.

Исходя из данных рентгенофазовых анализов порошков (см. рис. 4, 5), были определены размеры кристаллов корундовой фазы (табл. 5). Присматривается обратная закономерность с ростом

Таблица 4. Температура горения в ходе СВС

Мольное соотношение окислитель: топливо	Температура горения, °C (± 10 °C), при использовании топлива			
	щавелевая кислота	глицерин	этиленгликоль	тиомочевина
1,5:1	450	510	720	975
1:1:1,5	~1050	1180	1260	1350
1:1:2	~1100	1030	1180	—

Таблица 5. Размер кристаллов фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в порошках

Мольное соотношение окислитель: топливо	Размер кристаллов, мкм, при использовании топлива			
	тиомочевина	этиленгликоль	глицерин	щавелевая кислота
1:1:1,5	10,5–18,9	14,6–21,7	20,1–26,5	27,7–35,5
1:1:2	—	11,3–12,7	16,5–18,1	25,7–28,8

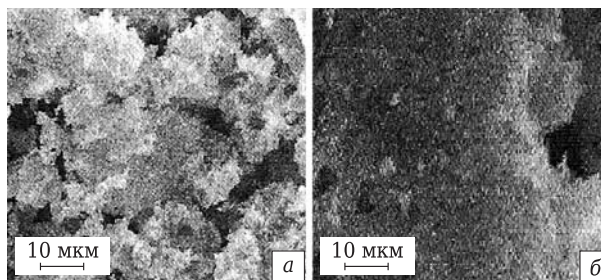


Рис. 6. Микроструктура порошков (СЭМ) составов *a* и *б* при мольном соотношении окислитель:топливо 1,5:1

температуры горения и, следовательно, с видом используемого топлива при мольном соотношении 1:1:1,5. Это связано с «раздроблением» (крошением) образующихся частиц газами горения, что влияет на развитие кристаллов и замедляет их рост. Максимальный размер кристаллов (примерно до 35,5 мкм) наблюдается при использовании щавелевой кислоты. С увеличением концентрации топлива до соотношения 1:1:2 образуются кристаллы меньшего размера, что проявляется понижением температуры горения, горение происходит более плавно. Формирование микроструктуры порошков адекватно мольным соотношениям окислитель:топливо при различных видах топлива, что детально отображено на рис. 6 и 7.

Микроструктура порошков в обоих случаях довольно аморфная и плотная. Аморфность микроструктуры тем больше, чем ниже температура в ходе горения (см. рис. 6, состав *г*), хотя микроструктура порошка (см. рис. 6, состав *a*) выглядит полуморфной. В ней доминируют частично спекшиеся агломераты, состоящие из мелких частиц (≥ 1 мкм) Al_2O_3 с большей пористостью, чем в порошке с добавкой щавелевой кислоты. Интенсивность образования частиц зависит от количества выделяющихся газов горения (см. табл. 3).

На этом фоне интересной выглядит микроструктура порошков после горения с избытком топлив (1:1:1,5) с точки зрения диапазона размеров частиц, что, в частности, отображено на рис. 7, составы *a*₁ и *б*₁. Микроструктура всех порошков в большей или меньшей степени выглядит достаточно рыхлой, т. е. представлена развитой пористостью с размерами пор в диапазоне 5–20 мкм, имеются также сообщающиеся поры. В структуре порошка с добавкой тиомочевины наблюдается пластинчатая морфология, в большом количестве присутствуют мелкие поры размерами 2,5–10 мкм, что обусловлено большой скоростью газовыделения и количеством газов. Микроструктура порошка с добавкой этиленгликоля (см. рис. 7, состав *б*₁) весьма пористая, поры размерами 3,5–7,5 мкм. Такая развитая по пористости микроструктура благоприятна с точки зрения процесса горения. Дело в том, что выделяющиеся в ходе горения го-

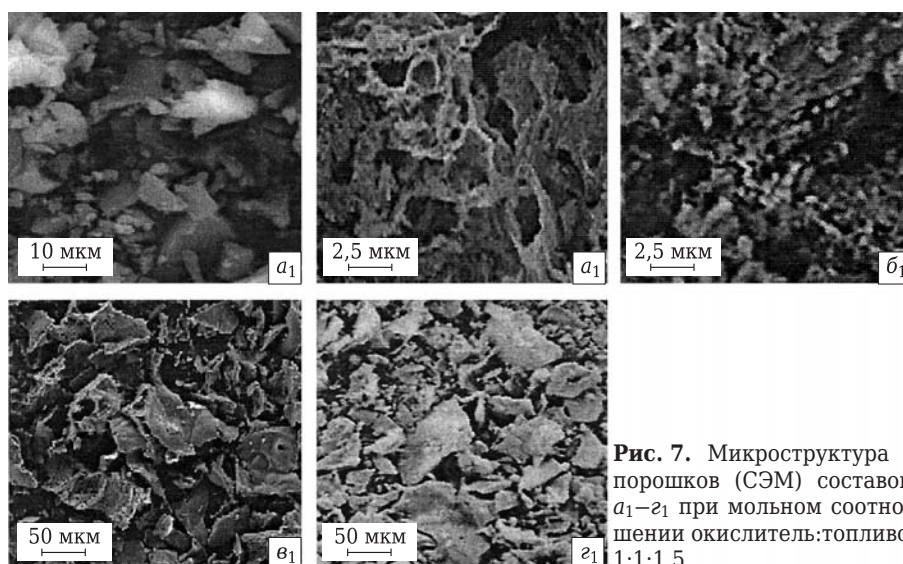


Рис. 7. Микроструктура порошков (СЭМ) составов a_1 – $г_1$ при мольном соотношении окислитель:топливо 1:1:1,5

Развитие микроструктур с увеличением количества топлива до соотношения 1:1:2 аналогично развитию вышеуказанных микроструктур, только формируются немного более крупные частицы и более мелкие поры при использовании этиленгликоля и глицерина, а также меньшая чешуйчатость и пластинчатость при применении в качестве топлива щавелевой кислоты по сравнению с сопоставимой микроструктурой на рис. 7, состав $г_1$.

ряжие газы формируют пористость, диффундируют сквозь возникающие поры и скапливаются в порах, тем самым «прогревая» образующийся порошок изнутри через каналы сообщающихся пор, т. е. перенос теплоты происходит через поры газами горения вследствие их излучающей способности и количества, они действуют как своеобразные теплопроводники. Процесс продолжается и после прохождения фронта (зоны) горения через образующийся порошок. Этот процесс догорания способствует развитию скорости горения.

Немаловажную роль в образовании наблюдающейся пористости играют одномолекулярные газы горения и их количество, т. е. выделяющиеся азот и остаточный кислород в результате распада окислителей (см. табл. 3). Это газы разрыхляющего действия, или газы-разрыхлители. Их значимость сводится к обеспечению образования начальной микропористости в ходе горения, позволяющей развиваться фронту (зоне) горения, и формирования более крупных пор (роста пор). Наблюдаются также мелкораздробленные частицы (см. рис. 7, состав a_1), что вызвано их крошением газами горения и положительно влияет на удельную поверхность получаемого порошка и степень агрегации частиц в порошках (см. рис. 7, составы a_1 – $б_1$), что в последнем случае для СВС-процессов актуально. Микроструктуры порошков (см. рис. 7, составы $в_1$ – $г_1$), содержащих частицы мельче 50 мкм, выглядят по-разному в зависимости от применяемого топлива. Более интенсивное горение при использовании глицерина формирует порошок с более развитой пористостью по сравнению с этим показателем порошка, полученного при помощи щавелевой кислоты, хотя в обоих случаях наблюдается образование частиц размера 10–50 мкм пластинчатой или чешуйчатой формы.

Влияние условий горения (температура, мощность горения при соотношении окислитель:топливо 1:1:1,5 и 1:1:2) непосредственно связано с образующимися в ходе СВС размерами частиц, что определяет удельную поверхность корундовых порошков в зависимости от применяемых топлив (табл. 6).

Как следует из полученных данных, наибольшей удельной поверхностью характеризуются порошки, полученные с применением тиомочевина, этиленгликоля и глицерина, что связано с сильным экзотермическим эффектом горения, способствующим мощному газовыделению, и крошением образующихся частиц с введением дополнительного окислителя или их агломератов в более мелкие. Уменьшение интенсивности газовыделения и количества газов имеет прямо противоположный эффект. Повышенное количество кислорода содержащих топлив до соотношения 1:1:2 вызывает снижение удельной поверхности порошков, что связано с меньшей интенсивностью крошения газами в ходе горения вследствие снижения температуры горения, перехода к более плавному горению и низкой экзотермичности горения.

Для лучшей характеристики порошков определена взаимосвязь между размерами частиц, по-

Таблица 6. Результаты определения удельной поверхности порошков

Мольное соотношение окислитель:топливо	Удельная поверхность, m^2/g , при использовании топлива			
	тиомочевина	этиленгликоль	глицерин	щавелевая кислота
1:1:1,5	41,5–43,7	36,8–34,5	30,4–27,7	23,2–20,9
1:1:2	—	32,2–29,6	26,3–23,4	19,5–17,6

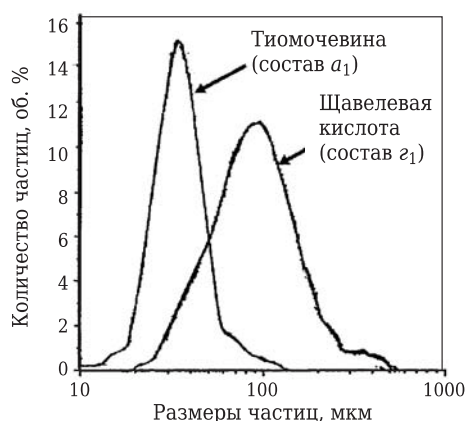


Рис. 8. Кривые полидисперсности размеров частиц в зависимости от применяемого вида топлива при мольном соотношении 1:1:1,5

лученных с применением тиомочевина и щавелевой кислоты, и их количеством (рис. 8).

Кривые полидисперсности размеров частиц показывают, что более высокая температура горения при использовании тиомочевина способствует образованию кривой с узким распределением размеров частиц, что согласуется с величинами удельной поверхности порошка. Одновременно наблюдается наличие (до 0,9 %) частиц в диапазоне 90–100 мкм, что вызвано частичными процессами агломерации под воздействием высоких температур горения. При более мощном горении количество частиц размером 30 мкм достигает 15,2 %. Уменьшение мощности горения в присутствии щавелевой кислоты вызывает обратный эффект — преобладают (11,5 %) частицы размерами ~ 100 мкм. Дело в том, что диапазон кривой распределения размеров частиц при использовании щавелевой кислоты определяется невысокой степенью крошения частиц из-за низкой экзотермичности в ходе горения, а значит, интенсив-

ность газовой выделения недостаточна, чтобы могла происходить агрегация частиц, о чем свидетельствуют результаты СЭМ (см. рис. 7, состав z_1), хотя на кривой полидисперсности наблюдаются крупные частицы размерами более 100 мкм.

Одним из основных критериев, по которому можно судить об эффективности применяемого СВС-метода, является количественный выход продукта горения, в частности при мольном соотношении 1:1:1,5 (табл. 7).

Практический выход Al_2O_3 меньше, чем теоретический по уравнениям реакций (см. табл. 3). Это связано с тепловыми потерями, обусловленными излучающей способностью газов горения и теплоконвекцией с воздухом. При использовании в качестве топлива тиомочевина и этиленгликоля выход Al_2O_3 наибольший, что связано с мощным тепловым эффектом, при использовании глицерина и щавелевой кислоты — наименьший. Это происходит из-за недостатка кислорода (см. табл. 3) и наименьшей температуры горения. Увеличение концентрации топлив до соотношения 1:1:2 приводит к снижению практического выхода корундового порошка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено изучение развития кристаллической корундовой фазы, размеров кристаллов этой фазы в порошках, развития микроструктуры, удельной поверхности порошков в зависимости от мольных соотношений окислитель:топливо, а также распределения размеров частиц при мольном соотношении 1:1:1,5.

Результаты рентгенофазового анализа порошков показали, что увеличение концентрации кислорода содержащего топлива до соотношения 1:1:2 вызывает некоторое уменьшение интенсивности кристаллизации фазы $\alpha-Al_2O_3$ при полном расходе окислителей (этиленгликоль, глицерин) и из-за меньшего экзотермического эффекта горения (щавелевая кислота), в случае с бескислородным топливом (тиомочевина) горение не происходило. Предельное увеличение концентрации окислителя и топлива до соотношения 3:1 и 1:1:4 тоже не способствовало горению. Развитие размеров кристаллов в порошках при увеличении концентрации топлива до соотношения 1:1:2 уменьшается за счет потребляемого внутреннего кислорода, входящего в состав топлива, плавного горения и низкой экзотермичности горения.

Увеличение интенсивности горения при соотношении окислитель:топливо 1:1:1,5 способствует формированию рыхлой микроструктуры порошков. При наибольшей интенсивности газовой выделения в присутствии тиомочевина и этиленгликоля в порошках образуется высокоразвитая

Таблица 7. Количественный выход Al_2O_3 при использовании различных видов топлива

Топливо	Выход Al_2O_3 , г	
	теоретический	практический
<i>Мольное соотношение 1:1:1,5</i>		
Тиомочевина	9,47	9,22
Этиленгликоль	9,71	9,43
Глицерин	8,76	8,31
Щавелевая кислота	8,35	8,10
<i>Мольное соотношение 1:1:2</i>		
Тиомочевина	—	—
Этиленгликоль	8,65	8,46
Глицерин	8,10	7,81
Щавелевая кислота	8,10	7,60

пористость с сообщающимися порами, стимулирующими развитие процесса горения; при этом благодаря мощному газовыделению и крошению газами образуются мелкораздробленные частицы. Это положительно сказывается на развитии удельной поверхности получаемых порошков и формировании кривой с узким распределением частиц по размерам. Преобладают частицы в диапазоне 20–30 мкм. Большая концентрация топлива при соотношении 1:1:2 способствует формиро-

ванию аналогичной микроструктуры, но с более мелкими порами и немного более крупными частицами при использовании в качестве топлива этиленгликоля и глицерина. Это вызывает уменьшение удельной поверхности порошков, как и в случае, когда применяется щавелевая кислота, — снижение удельной поверхности порошка наименьшее в силу менее интенсивного горения. Практический выход корундового порошка снижается во всех случаях, но в разной мере.

Библиографический список

1. **Chinelatto, A. S.** Influence of processing atmosphere on the microstructural evolution of submicron alumina powder during sintering / A. S. Chinelatto, R. Tonolsi // *Ceramic International*. — 2009. — Vol. 35, № 7. — P. 2915–2920.
2. **Shon, I.-J.** Properties and rapid consolidation of nanostructured Al_2O_3 – Al_2SiO_5 composites by high frequency induction heated sintering / I.-J. Shon, I.-Y. Ko, H.-S. Kang // *Ceramic International*. — 2011. — Vol. 37, № 7. — P. 2159–2164.
3. **Liu, Y.** Hydrothermal synthesis of microscale boehmite and gamma na-noleaves alumina / Y. Liu, D. Ma, X. Han // *Materials Letters*. — 2008. — Vol. 62, № 8/9. — P. 1297–1301.
4. **Сурис, А. Л.** Плазмохимические процессы и аппараты / А. Л. Сурис. — М.: Химия, 1989. — 305 с.
5. **Golestani, F.** Microstructural evolution of a commercial ultrafine alumina powder densified by different methods / F. Golestani, M. Mazaheri, M. Aminzare // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2011. — Vol. 31, № 14. — P. 2593–2599.
6. **Shahzad, K.** Preparation and indirect selective laser sintering of alumina/PA microspheres / K. Shahzad, J. Deckers, S. Bauny [et al.] // *Ceramic International*. — 2012. — Vol. 38, № 2. — P. 1241–1247.
7. **Chakravaring, D.** High strength porous alumina by spark plasma sintering / D. Chakravaring, H. Ramesh, T. Rae / *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2009. — Vol. 29, № 8. — P. 1361–1369.
8. **Langer, J.** Direct comparison between hot pressing and electric field — assisted sintering of submicron alumina / J. Langer, M. Hoffmann, O. Guilan // *Acta Materialia*. — 2009. — Vol. 57, № 8. — P. 5454–5465.
9. **Roman, R.** Solar sintering of alumina ceramics: microstructural development / R. Roman, I. Canadas, J. Rodriguez // *Solar Energy*. — 2008. — Vol. 82, № 10. — P. 893–902.
10. **Shmuradko, V. T.** Directed synthesis of multilayer structures in ceramic and refractory technology / V. T. Shmuradko, O. R. Roman, A. F. Il'yushchenko [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2007. — Vol. 48, № 3. — P. 189–197.
11. **Zhuravlev, V. D.** Glycine-nitrate combustion synthesis of finely dispersed alumina / V. D. Zhuravlev, V. G. Vasil'ev, E. V. Vladimirova [et al.] // *Glass physics and chemistry*. — 2010. — Vol. 36, № 4. — P. 506–512.
12. **Bhoi, B.** Studies an aluminothermic reduction of manganese ore for ferro-manganese making / B. Bhoi, P. Batta, A. K. Jouhari // *Ferro alloy industries in the liberalised economy : proceedings*. — 1996. — Vol. 23, № 4. — P. 66–70.
13. **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.
14. **Горшков, В. С.** Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В. С. Горшков, В. Г. Савельев. — М.: Высшая школа, 1988. — С. 328–331.
15. **Patil, K. C.** Combustion synthesis: an update / K. C. Patil, S. T. Aruna, T. Mimani // *Current opinion in solid state and materials science*. — 2002. — Vol. 6, № 6. — P. 507–512. ■

Получено 20.11.12
© А. В. Хмельев, 2013 г.

Статистика
**ПРОИЗВОДСТВО ОТДЕЛЬНЫХ ВИДОВ ПРОДУКЦИИ
ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ В РОССИИ В ОКТЯБРЕ 2012 г.**

Продукция	Октябрь 2012 г.	В % к		Январь – октябрь 2012 г./ январь – октябрь 2011 г., %
		октябрю 2011 г.	сентябрю 2012 г.	
Чугун, млн т	4,2	98,9	99,4	105,8
Ферросилиций, тыс. т	87,7	95,9	102,2	103,3
Феррохром низкоуглеродистый, тыс. т	17,4	88,2	90,3	93,2
Сталь, млн т	5,7	99,4	96,7	104,4
Трубы стальные, тыс. т	835	112,7	96,0	93,6
Из общего количества стальных труб:				
бурильные для бурения нефтяных или газовых скважин из черных металлов (кроме литейного чугуна)	3,4	126,2	131,2	107,4
обсадные	69,0	107,9	105,2	115,8
насосно-компрессорные	41,6	129,4	113,0	109,4
Проволока из железа или нелегированной стали, тыс. т	116	133,4	104,3	110,7
Проволока из нержавеющей стали и прочих легированных сталей, тыс. т	28,1	115,7	94,4	100,3
Алюминий первичный, тыс. т		90,9	102,6	99,8
Оксид алюминия (глинозем), кроме искусственного корунда, тыс. т		94,8	104,4	98,2

По данным Федеральной службы государственной статистики РФ

**ПРОИЗВОДСТВО ОТДЕЛЬНЫХ ВИДОВ
ПРОЧИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МИНЕРАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ
В РОССИИ В ОКТЯБРЕ 2012 г.**

Продукция	Октябрь 2012 г.	В % к		Январь – октябрь 2012 г./ январь – октябрь 2011 г., %
		октябрю 2011 г.	сентябрю 2012 г.	
Кирпичи, блоки, плитки и прочие огнеупорные изделия, из кремнеземистой каменной муки или диатомитовых зе- мель, тыс. т	3,6	72,0	94,7	76,9
Кирпичи, блоки, плитки и прочие огнеупорные изделия, кроме изделий из кремнеземистой каменной муки или диатомитовых земель, тыс. т	105	95,2	99,2	96,4
Неформованные огнеупоры, в том числе цементы, строи- тельные растворы, огнеупорные бетоны и аналогичные составы, не включенные в другие группировки, тыс. т	93,8	81,3	99,2	81,1
Огнеупорные безобжиговые изделия и прочие, не вклю- ченные в другие группировки, тыс. т	18,3	128,9	90,6	119,4
Расслоенный вермикулит; вспученные глины; вспенен- ный шлак (шлаковая пемза) и аналогичные минеральные вспученные материалы, тыс. м ³	422	103,8	93,2	119,1

По данным Федеральной службы государственной статистики РФ

МИРОВОЕ ПРОИЗВОДСТВО ЧУГУНА В ОКТЯБРЕ И ЗА ЯНВАРЬ – ОКТЯБРЬ 2011–2012 гг.

Страна, регион	Октябрь 2012 г., тыс. т	Сентябрь 2012 г., тыс. т	Октябрь 2011 г., тыс. т	Изменение октябрь 2012 г./ октябрь 2011 г., %	Январь – октябрь 2012 г., тыс. т	Январь – октябрь 2011 г., тыс. т	Изменение 10 мес 2012 г./ 10 мес 2011 г., %
Австрия	470	446	491	–4,3	4813	5024	–4,2
Бельгия	308	313	297	3,7	3332	4111	–18,9
Чехия	286	349	274	4,4	3320	3449	–3,7
Финляндия и Швеция	399	411	457	–12,7	4446	4960	–10,4
Франция	745	709	822	–9,4	8103	8195	–1,1
Германия	2265	2285	2230	1,6	22749	23900	–4,8
Венгрия	90	110	111	–18,9	1044	1105	–5,5
Италия	760	758	875	–13,1	8127	8101	0,3
Нидерланды	525	505	535	–1,9	4994	4934	1,2
Польша	169	352	313	–46,0	3421	3302	3,6
Румыния	145	140	140	3,6	1415	1279	10,6
Словакия	278	273	268	3,7	3031	2857	6,1
Испания	176	171	268	–34,3	2731	3062	–10,8
Великобритания	737	708	519	42,0	5983	5642	6,0
ЕС (27 стран), всего	7353	7529	7601	–3,3	77509	79922	–3,0
Босния и Герцеговина	56	61	47	19,1	619	551	12,3
Сербия	0	0	87	–100,0	312	1091	–71,4
Турция	785	721	706	11,2	7042	6788	3,7
Прочие страны Европы, всего	841	781	840	0,1	7974	8431	–5,4
Казахстан	245	235	247	–0,8	2358	2717	–13,2
Россия* ¹	4211	4237	4258	–1,1	42224	39904	5,8
Украина	2430	2350	2562	–5,2	23855	24071	–0,9
СНГ*, всего	6886	6822	7067	–2,6	68437	66692	2,6
Канада	650	630	635	2,4	6455	6181	4,4
Мексика	415	390	413	0,5	3788	3890	–2,6
США	2400	2680	2632	–8,8	27164	24701	10,0
Северная Америка, всего	3465	3700	3679	–5,8	37407	34772	7,6
Аргентина	122	120	240	–49,2	1850	2341	–21,0
Бразилия	2442	2191	2657	–8,1	22561	27925	–19,2
Чили	100	98	87	14,9	918	941	–2,4
Колумбия	35	31	23	52,2	303	244	24,2
Парагвай	7	7	5	40,0	53	34	55,9
Страны Южной Америки, всего	2706	2447	3012	–10,2	25685	31485	–18,4
ЮАР	435	420	420	3,6	4260	3935	8,3
Иран	142	155	225	–36,9	1883	2087	–9,8
Китай	53982	52900	51003	5,8	551967	533941	3,4
Индия	3620	3550	3370	7,4	35189	32236	9,2
Япония	6790	6718	7104	–4,4	68143	68068	0,1
Южная Корея	3545	3431	3671	–3,4	34883	35132	–0,7
Тайвань	925	1060	1064	–13,1	9771	10844	–9,9
Страны Азии, всего	68862	67659	66212	4,0	699954	680220	2,9
Австралия	315	317	341	–7,6	3138	4641	–32,4
Новая Зеландия	56	61	51	9,8	561	540	3,9
Австралия и Океания, всего	372	378	392	–5,1	3698	5181	–28,6
МИР, всего*²	91382	90036	89461	2,1	927307	913155	1,5

*¹ По данным Госкомстата.*² Итог приведен по 38 странам, на которые приходится около 99 % мирового производства чугуна.

По данным Всемирной ассоциации производителей чугуна и стали (WSA)

МИРОВАЯ ВЫПЛАВКА СТАЛИ В ОКТЯБРЕ И ЗА ЯНВАРЬ – ОКТЯБРЬ 2011–2012 гг.

Страна, регион	Октябрь 2012 г., тыс. т	Сентябрь 2012 г., тыс. т	Октябрь 2011 г., тыс. т	Изменение октябрь 2012 г./ октябрь 2011 г., %	Январь – октябрь 2012 г., тыс. т	Январь – октябрь 2011 г., тыс. т	Изменение 10 мес 2012 г./ 10 мес 2011 г., %
Австрия	607	597	634	–4,3	6229	6472	–3,8
Бельгия	550	600	587	–6,2	6106	7007	–12,9
Болгария	55	53	60	–8,5	564	715	–21,2
Чехия	360	454	374	–3,7	4326	4662	–7,2
Финляндия	273	279	323	–15,3	3176	3333	–4,7
Франция	1310	1270	1412	–7,2	13364	13325	0,3
Германия	3695	3563	3683	0,3	36138	37811	–4,4
Греция	110	110	203	–45,8	1084	1681	–35,5
Венгрия	112	130	158	–29,2	1318	1451	–9,2
Италия	2440	2365	2725	–10,4	23266	24137	–3,6
Люксембург	210	201	153	37,5	1874	2241	–16,3
Нидерланды	605	585	626	–3,4	5780	5778	0,0
Польша	554	698	764	–27,5	7247	7345	–1,3
Румыния	320	310	277	15,5	3255	3126	4,1
Словакия	351	362	363	–3,4	3792	3623	4,7
Словения	55	55	57	–3,8	562	563	–0,2
Испания	1126	1153	1335	–15,6	11703	13463	–13,1
Швеция	358	360	396	–9,6	3668	4148	–11,6
Великобритания	896	741	821	9,1	8187	8132	0,7
Прочие страны ЕС (27 стран)	237	220	220	7,6	2308	2085	10,7
ЕС (27 стран), всего	14224	14105	15170	–6,2	143946	151097	–4,7
Босния и Герцеговина	51	60	42	20,6	578	523	10,6
Хорватия	0	0	8	–100,0	0	94	–100,0
Македония	8	20	31	–73,2	172	323	–46,6
Норвегия	65	65	64	2,4	572	488	17,3
Сербия	0	0	94	–100,0	346	1176	–70,6
Турция	2872	3052	3084	–6,9	30037	28142	6,7
Прочие страны Европы, всего	2996	3197	3323	–9,8	31705	30745	3,1
Белоруссия	235	225	230	2,2	2261	2206	2,5
Казахстан	345	335	363	–4,8	3328	3995	–16,7
Молдова	30	30	38	–21,1	278	250	11,2
Россия*	5737	5942	5769	–0,6	59208	56713	4,4
Украина	2800	2708	3059	–8,5	27924	29605	–5,7
Узбекистан	65	65	53	22,1	639	625	2,2
СНГ*¹, всего	9212	9305	9512	–3,2	93638	93394	0,3
Канада	1125	1090	1093	2,9	11418	10909	4,7
Куба	25	26	20	25,0	256	243	5,3
Сальвадор	10	9	9	11,1	83	79	5,1
Гватемала	30	28	43	–30,2	270	352	–23,3
Мексика	1600	1460	1542	3,8	15034	15211	–1,2
Тринидад и Тобаго	55	52	43	27,5	524	512	2,5
США	6918	7015	7156	–3,3	74866	71881	4,2
Северная Америка, всего	9763	9680	9906	–1,4	102451	99187	3,3
Аргентина	414	158	506	–18,2	4266	4672	–8,7
Бразилия	3154	2848	2928	7,7	29230	29770	–1,8
Чили	140	136	113	23,9	1428	1377	3,7
Колумбия	105	102	100	5,0	1110	1070	3,7
Эквадор	50	49	45	11,1	423	426	–0,7

Окончание таблицы

Страна, регион	Октябрь 2012 г., тыс. т	Сентябрь 2012 г., тыс. т	Октябрь 2011 г., тыс. т	Изменение октябрь 2012 г./ октябрь 2011 г., %	Январь – октябрь 2012 г., тыс. т	Январь – октябрь 2011 г., тыс. т	Изменение 10 мес 2012 г./ 10 мес 2011 г., %
Парагвай	5	4	4	25,0	35	24	45,8
Перу	105	102	84	25,0	886	745	18,9
Уругвай	15	13	8	87,5	112	66	69,7
Венесуэла	195	188	208	–6,3	2020	2625	–23,0
Южная Америка, всего	4183	3600	3996	4,7	39510	40775	–3,1
Алжир	25	25	54	–53,3	432	461	–6,3
Египет	545	526	571	–4,6	5561	5444	2,2
Иран	1166	1090	1025	13,8	12052	10936	10,2
Марокко	50	50	69	–27,0	486	540	–10,0
Саудовская Аравия	467	410	426	9,6	4315	4385	–1,6
ЮАР	580	560	582	–0,3	5700	6385	–10,7
Африка/Страны Среднего Востока, всего	2834	2661	2726	4,0	28547	28151	1,4
Китай	59096	57950	55739	6,0	602225	589775	2,1
Индия	6510	6155	6157	5,7	63632	61291	3,8
Япония	8841	8798	9479	–6,7	90165	90501	–0,4
Южная Корея	5790	5602	6087	–4,9	57950	56724	2,2
Тайвань	1490	1780	2002	–25,6	17037	19201	–11,3
Страны Азии, всего	81727	80285	79463	2,8	831009	817492	1,7
Австралия	428	430	412	3,8	4121	5700	–27,7
Новая Зеландия	76	81	61	24,5	761	690	10,2
Океания, всего	504	511	473	6,5	4882	6390	–23,6
МИР, всего*²	126145	123637	124552	1,3	1276697	1267809	0,7

*¹ По данным Госкомстата.

*² Итог приведен по 62 странам, входящим в Международный институт чугуна и стали, на которые приходится около 98 % мирового производства стали.

По данным Всемирной ассоциации производителей чугуна и стали (WSA)

ПРОИЗВОДСТВО ЦЕМЕНТА В РАЗНЫХ СТРАНАХ МИРА В 2010–2011 гг., млн т

Ранг	Страна	2010	2011
1	Китай	1880,0	2000,0
2	Индия	210,0	210,0
3	США (включая Пуэрто-Рико)	67,2	68,4
4	Турция	62,7	64,0
5	Бразилия	59,1	62,6
6	Иран	50,0	52,0
7	Россия	50,4	52,0
8	Вьетнам	50,0	50,0
9	Япония	51,0	47,0
10	Южная Корея	47,2	46,0
11	Египет	48,0	45,0
12	Саудовская Аравия	42,3	44,0
13	Таиланд	36,5	36,0
14	Италия	36,3	35,0
15	Мексика	34,5	35,0
16	Германия	29,9	33,0
17	Пакистан	30,0	30,0
18	Индонезия	22,0	22,0
19	Испания	23,5	20,7
	Прочие	480,0	480,0
	Мировое производство	3310,0	3400,0

U. S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2012
http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_countries_by_cement_production

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ В КИТАЕ ПО ВИДАМ В ОСНОВНЫХ РЕГИОНАХ

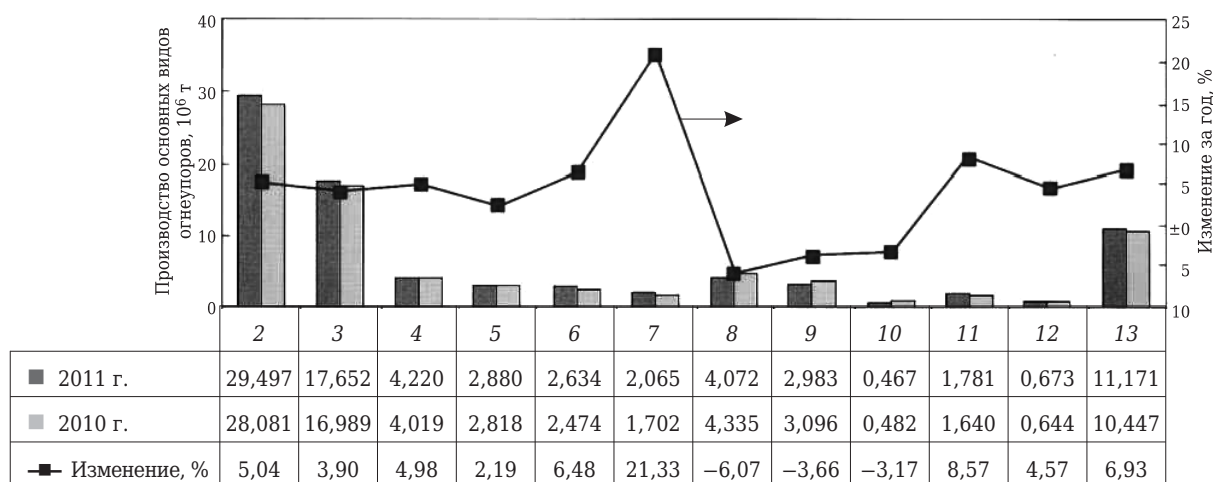


Рис. 1. Производство основных видов огнеупоров в 2010 и 2011 гг.: 2 — огнеупоры, всего; 3 — плотные формованные изделия; 4 — шамотные изделия; 5 — бокситовые изделия; 6 — кремнеземистые изделия; 7 — магниезиальные изделия; 8 — специальные изделия; 9 — углеродсодержащие изделия; 10 — функциональные огнеупоры; 11 — прочие плотные формованные изделия; 12 — теплоизоляционные огнеупорные изделия; 13 — неформованные огнеупоры

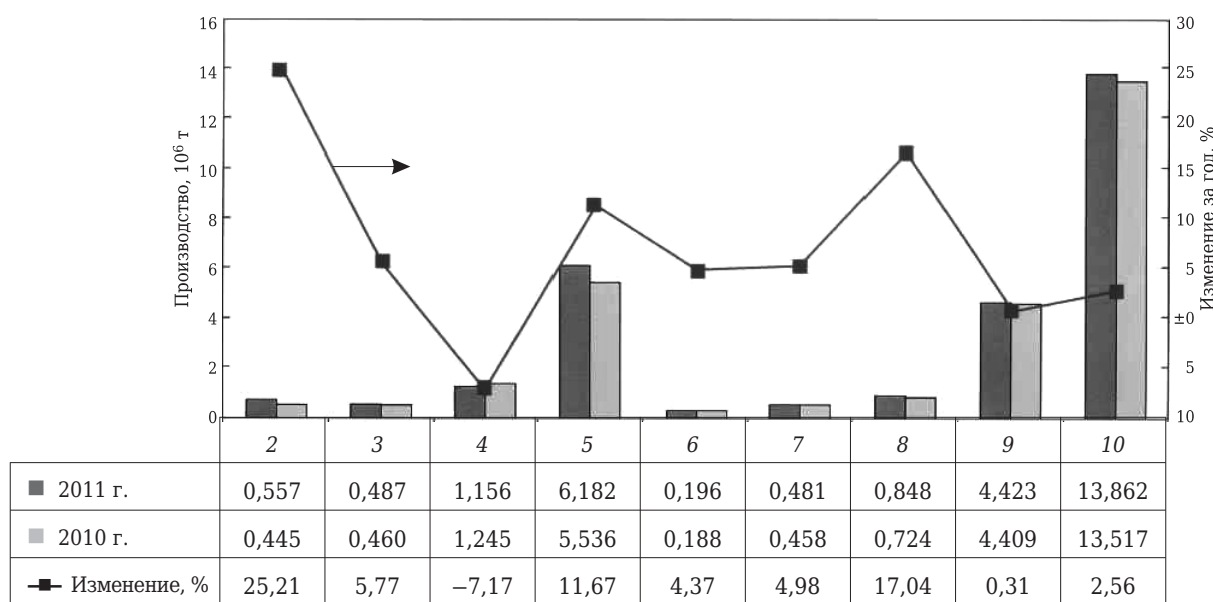


Рис. 2. Выпуск огнеупоров в основных провинциях и городах Китая в 2011 г.: 2 — Пекин; 3 — Хэбэй; 4 — Шаньси; 5 — Ляонин; 6 — Шанхай; 7 — Цзянсу; 8 — Чжэцзян; 9 — Шаньдун; 10 — Хэнань

Production and running status of China's refractories and main downstream industries in 2011 / HU Dianli, SUN Hefei // China's Refractories. — 2012. — № 3. — С. 1–6. Англ.

ОБЗОР ПАТЕНТОВ РФ НА ИЗОБРЕТЕНИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ



СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОРУНДОВЫХ ОГНЕУПОРОВ

Макаров В. В., Овчинников Н. Л., Калинин Ю. А.,
Вашурина И. Ю., Плясов А. М.

Патент RU 2433104

МПК C04B35/101, C04B35/622

Изобретение относится к способу изготовления корундовых огнеупоров методом виброформования, которые могут быть использованы в различных тепловых установках, устойчивых к воздействию высоких температур и агрессивных сред. Технический результат изобретения — получение корундовых огнеупоров с содержанием Al_2O_3 не менее 98 мас. % с повышенными плотностью, прочностью и низкой пористостью, а также обеспечение высокой виброподвижности формовочной массы при низком содержании связующего и высокой прочности сырых заготовок.

Способ изготовления корундовых огнеупоров, включающий помол глинозема, приготовление водной формовочной массы из порошков электрокорунда с молотым глиноземом, вибролитье заготовок и обжиг, отличается тем, что в качестве связующего при приготовлении формовочной массы используют водный экстракт аммониевых солей гумусовых кислот торфа с массовой долей сухого вещества 1,0–3,0 %, взятый в количестве 4,5–5,5 % от массы сухой смеси следующего состава, мас. %: электрокорунд белый F-12 10–15, F-36 35–45, F-220 15–25, молотый глинозем ГН 25–30.

Бюллетень «Изобретения. Полезные модели»,
— 2011. — № 31. — С. 776.*

ОГНЕУПОРНОЕ КЕРАМИЧЕСКОЕ ИЗДЕЛИЕ

Фролов А. А., Щербина О. Б., Палатников М. Н.,
Калинников В. Т., Киркова Е. Г., Войнич Е. В.

Патент RU 2433105

МПК C04B35/14, C04B37/00, C04B41/87

Изобретение относится к области огнеупоров и технической керамики и может быть использовано в производстве огнеупорных керамических изделий, в том числе технологических контейнеров, используемых при синтезе высокочистых материалов на основе пентаоксидов ниобия и тантала, а также для футеровки химических аппаратов, печей, конструктивных элементов. Технический результат изобретения — повышение стойкости огнеупорного изделия к термоудару на 14,6–

* В дальнейшем приводится сокращенное название «Бюллетень».

34,0 % при многократном его использовании в режиме нагрев — охлаждение, что увеличивает срок службы и эксплуатационные ресурсы изделия.

1. Огнеупорное керамическое изделие включает основу, выполненную из нескольких плоских блоков кварцевой керамики умеренной пористости, между которыми расположены соединительные швы, заполненные припоем из пентаоксида ниобия или тантала, и наружное покрытие из пентаоксида ниобия или тантала, нанесенное на основу. При этом ширина соединительного шва не превышает удвоенной толщины блока. Изделие отличается тем, что ребра блоков основы выполнены скругленными, вершины блоков имеют сглаженную форму, а припой соединительных швов в поперечном сечении имеет двутавровую форму с вогнутыми сторонами стойки.

2. Изделие по п. 1 отличается тем, что длина радиуса скругления ребер блоков составляет не более половины толщины блока.

«Бюллетень». — 2011. — № 31. — С. 776.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО ГЕКСААЛЮМИНАТКАЛЬЦИЕВОГО МАТЕРИАЛА

Замятин С. Р., Гельфенбейн В. Е., Журавлев Ю. Л.,
Матвеева О. Л.

Патент RU 2433106

МПК C04B35/44, C04B35/10

Изобретение относится к огнеупорной промышленности, а именно к способу получения теплоизоляционного гексаалюминаткальциевого материала, используемого в качестве заполнителя огнеупорных изделий и бетонов с температурой применения до 1450 °С, предназначенных для изготовления футеровки тепловых агрегатов различных отраслей промышленности. Технический результат изобретения — получение заполнителя для огнеупорных изделий и бетонов, обладающего высокими пористостью (65,0–68,0 %) и пределом прочности при сжатии (6,0–11,0 МПа).

Способ получения теплоизоляционного гексаалюминаткальциевого материала, включающий приготовление сырьевой смеси путем смешивания глиноземсодержащего отхода производства с известьсодержащим компонентом, формование заготовок из полученной смеси, их сушку и обжиг с последующим измельчением охлажденных заготовок до получения материала с заданным зерновым составом, отличается тем, что для пригото-

ления сырьевой смеси смешивают 58,0–70,0 мас. % глиноземсодержащего отхода производства в виде предварительно измельченного отработанного носителя катализатора химических производств с содержанием Al_2O_3 92,0–96,0 мас. % и 30,0–42,0 мас. % известьсодержащего компонента в виде глиноземистого цемента с содержанием Al_2O_3 от 70,0 до 75,0 мас. %. Формование заготовок осуществляют гранулированием, литьем или вибрированием увлажненной смеси, полученные заготовки отверждают на воздухе в течение 8–16 ч, а обжиг высушенных заготовок проводят при 1450–1500 °С.

«Бюллетень». — 2011. — № 31. — С. 776.

ШИХТА И ЛЕГИРОВАННЫЙ ШПИНЕЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ, ПОЛУЧЕННЫЙ ИЗ НЕЕ

Суворов С. А., Арбузова Н. В.

Патент RU 2433981

МПК C04B35/10, C04B35/105, C04B35/106

Изобретение относится к производству огнеупорных материалов, а именно к составу шихты и легированного шпинельного материала из шихты, и может быть использовано для изготовления высококачественных шпинельных и шпинельсодержащих огнеупоров. Технический результат изобретения — повышение плотности и прочности и снижение пористости изделий.

1. Шихта для получения легированного шпинельного материала, включающая глинозем и периклаз, отличается тем, что дополнительно содержит добавки магнизиально-глиноземистой шпинели, оксида хрома и диоксида циркония при следующем соотношении компонентов, мас. %: глинозем 52,8–64,3, периклаз 22,7–25,2, магнизиальноглиноземистая шпинель 8,0–10,0, оксид хрома 2,0–6,0, диоксид циркония 3,0–6,0.

2. Легированный шпинельный материал, полученный из шихты по п. 1, отличается тем, что содержит фазу легированной шпинели состава $\text{Mg}_{0,91-1,08}(\text{Al}_{0,91-1,01}\text{Cr}_{0,019-0,061})_2\text{O}_4$ и фазу диоксида циркония ZrO_2 при следующем соотношении, мас. %: $\text{Mg}_{0,91-1,08}(\text{Al}_{0,91-1,01}\text{Cr}_{0,019-0,061})_2\text{O}_4$ 94,0–97,0, ZrO_2 3,0–6,0.

«Бюллетень». — 2011. — № 32. — С. 625.

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Логинов А. И., Никитин В. В., Удинцев П. Г., Чунаев В. Ю., Новиков А. С., Воробьев А. С.

Патент RU 2433982

МПК C04B35/80, C04B35/577, C04B35/532

Изобретение относится к области производства объемносилицированных изделий. Технический результат изобретения — упрощение способа производства изделий и повышения его надежности.

1. Способ изготовления изделий из композиционного материала, включающий изготовление заготовки из углеродного волокнистого наполнителя, пропитку ее композицией с силицирующим агентом и связующим, сушку, отверждение, карбонизацию, высокотемпературную обработку с последующим охлаждением и силицирование, отличается тем, что в качестве заготовки используют углеродный тканый наполнитель, который пропитывают композицией из жидкого бакелита марки БЖ-3, кремнийорганической смолы К-9, спирто-ацетоновой смеси и продукта АДЭ-3 с компонентами в массовых частях: бакелит жидкий марки БЖ-3 100, кремнийорганическая смола марки К-9 100–140, спирто-ацетоновая смесь 70–100 (с разбросом компонентов не более 10 %), продукт АДЭ-3 0,1–0,2. Затем выполняют сушку, отверждение, карбонизацию, высокотемпературную обработку с последующим охлаждением, после чего производят силицирование из газовой фазы.

2. Способ по п. 1 отличается тем, что спирто-ацетоновую смесь готовят из изопропилового спирта и ацетона в массовом соотношении 1:1.

3. Способ по п. 1 отличается тем, что высокотемпературную обработку ведут при 1800–2000 °С в течение 20–30 мин с последующим охлаждением материала вместе с печью.

«Бюллетень». — 2011. — № 32. — С. 625.

Обзор подготовлен редакцией журнала «Новые огнеупоры»

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



12th International Conference on Ceramic Processing Science (ICCPs-12)

August 4-7, 2013 | Portland, Oregon

Abstracts due February 6, 2013

12-я Международная конференция по процессам обработки керамики (ICCPs-12)

4-7 августа 2013 г. г. Портланд, США

В УЧЕНЫХ СОВЕТАХ ВУЗОВ, ОТРАСЛЕВЫХ И АКАДЕМИЧЕСКИХ ИНСТИТУТОВ



Арбузова Наталья Викторовна:
**«ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
МАГНЕЗИАЛЬНОГЛИНОЗЕМИСТОЙ ШПИНЕЛИ»**

В ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» 18 декабря 2012 г. прошла защита диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 — технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)». Научный руководитель, д. т. н., проф. Суворов Станислав Алексеевич.

Магнезиальноглиноземистая («благородная») шпинель является перспективным огнеупорным материалом, использующимся в высокотемпературных агрегатах как в самостоятельном виде, так и в виде добавки при изготовлении магнезиальных огнеупоров. Благодаря сочетанию высокой шлакоустойчивости, термостойкости и прочности при высоких температурах потребление «благородной» шпинели в огнеупорной промышленности растет. Увеличение объема «благородной» шпинели под действием оксидов железа меньше, чем у шпинелей состава FeCrO_4 и MgCr_2O_4 . Из-за отсутствия природных запасов «благородной» шпинели ее получают преимущественно синтезом в твердой фазе или плавкой в дуговых электропечах. При получении «благородной» шпинели из закристаллизовавшегося расплава получают многофазный материал, включающий корунд и периклаз, твердый раствор на основе шпинели и фазы, образовавшейся за счет примесей в сырье.

Однородного распределения фаз по объему материала, как правило, не достигается, что приводит к нестабильности свойств изделий из этих материалов.

В связи с этим представленная к защите работа, в которой проведены исследования, направленные на повышение однородности химического и фазового составов «благородной» шпинели, отличающейся высокой химической стабильностью и устойчивостью к действию различных агрессивных расплавов, весьма своевременна и актуальна. Цель защищенной работы — разработка шпинельного материала на основе системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, легированного оксидом хрома и диоксидом циркония.

На основании проведенных исследований автор установил физико-химические основы получения плавного шпинельного материала, легированного Cr^{3+} и ZrO_2 , на основе псевдоликвационного расплава системы $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$; доказал, что разработанный шпинельный материал представлен твердым раствором $\text{Mg}(\text{Al}_{0,96}\text{Cr}_{0,04})_2\text{O}_4$ и ZrO_2 ; показал, что оксид хрома в составе шпинели не испаряется при нагревании вплоть до 1750°C .

По результатам проведенных исследований и испытаний разработана и утверждена конструкторская (ТУ 1527-440-02068479-2011. Шпинель магнезиальноглиноземистая плавная легированная) и технологическая (ТР 20068479.161-2011. Технологический регламент на производство шпинели магнезиальноглиноземистой плавной легированной) документация.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**8th International Conference on
High Temperature Ceramic Matrix Composites**
September 22-26, 2013
Xi'an, Shaanxi, China



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.

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.

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.

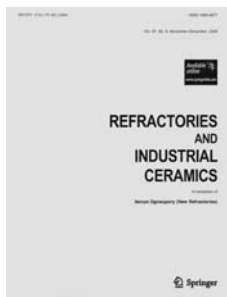
Technical requirements to advertising in the journal «New Refractories» (for every page)

- 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!



Springer



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

ABSTRACTS

UDC 621.746.32:666.762.16.043.1

Effective steel-teeming ladles' lining

Slovikovskii V. V., Gulayeva A. V. // *New Refractories*. — 2013. — No. 2. — P. 3–5.

The reasons of steel teeming ladles' lining's weak resistance and the bottom-pouring guide's disturbances are analyzed in the article. The high-temperature glue was developed and the most chemical stable refractories were selected. The operational conditions of steel teeming ladles for open-hearth furnace's shop at the Revdinskii hardware metallurgical plant (Revda) are regarded. According to the results of the investigations the refractory materials MKRAP were applied instead of the chamotte ware and the brick mortar developed by the authors was used, all of this increased the ladles' brickwork's strength by 30–50 %. The application of highly-resistance, high temperature glue in the bottom-pouring guide reduced the metal losses. Ref. 3.

Key words: refractory ware's cleavage, refractory glue, crown of the lining, heat stability, aluminum-chrome-phosphate binder.

UDC 666.193.2

Natural raw materials of the Republic of Uzbekistan for superfine basalt fiber

Shevchenko V. P. // *New Refractories*. — 2013. — No. 2. — P. 6–8.

Uzbekistan deposits bases: basalts, diabases, limestones mineralogical and chemical structures was investigated. For superthin basalt fibre production the compositions with melting temperature 1360–1380 °C on the basis of such mineral raw materials are developed. The temperature fusion falling by introduction of additives on the basis of $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ system. is carried out. Submicronic sizes basalt fibre with low heat conductivity by fusion process mode optimisation has allowed receive. Ill. 1. Ref. 14. Tab. 1.

Key words: raw mineral materials of the Republic of Uzbekistan, superfine basalt fiber, melting temperature, properties.

UDC 621.762

The computer-assisted design and the selection of the shape-generating molding tools for bar forgings drawing at the screw extruders

Perel'man G. V. // *New Refractories*. — 2013. — No. 2. — P. 9–17.

The use cases of the mathematical model for ceramical materials drawing are proposed for computer-assisted design of the shape-generating apertured molding tools for screw extruders. The method of definition of both parameters for the pressable material plasticity function and the friction coefficients of materials against the tools surface is developed with the using of industry equipment. The yielding flow condition of materials through different kinds of tools which have straight lines as generators for working surfaces are analyzed. It is shown how it is possible by changing the channel's surface shape, the drawing ratio in the local decreasing zone of channel cross section, and the bar

forging's cross section to select the optimal configuration for all these parameters. Ill. 8. Ref. 4.

Key words: screw extruder, aperture, extrusion, stress, mathematical model, optimization.

UDC 666.3.022.2

Investigation of some operational stability factors for grinding media

Timokhova M. I. // *New Refractories*. — 2013. — No. 2. — P. 17–21.

The conducted work shows that the main factors of the grinding media operational stability against the wear are the methods and parameters of their forming, such as the quasi-isostatical compacting, the ceramic material composition, the fineness of its grinding, as well as the firing conditions providing metal crystal structure forming in the burning products. The single-stage method of the quasi-isostatical compacting is developed for the grinding media. Ill. 1. Ref. 6. Tab. 4.

Key words: quasi-isostatical compacting, elastic buffer press, grinding media, wear resistance, alundum material, clay, batch production factory, membranous pressing die, single-stage compacting.

UDC 661.666.2:536.21

The heat conductivity formation for carbon-carbon composite material

Bamborin M. Yu., Kolesnikov S. A. // *New Refractories*. — 2013. — No. 2. — P. 22–27.

The influence of the operational and structural parameters on the reproduction of heat conductivity values for high-density three-dimensional and four-dimensional reinforced carbon-carbon composite materials is investigated in the article. Mechanical, physical and thermal-physical properties of the carbon precursors are studied. The factors defining the average levels of the material's heat conductivity values are ranked. It is established that provided the keeping of the operating conditions the required values of the material's properties reproduce themselves. Ill. 3. Ref. 11. Tab. 1.

Key words: high temperature processing, carbon composites, composite strength, heat conductivity, electrical resistance.

UDC 666.762.1:66.063.62

The process for making sintered aluminum-silicate ceramics on base of highly concentrated ceramic bonding suspensions and some of its features. Part I

Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Gorbachev D. V., Strel'tsov S. A. // *New Refractories*. — 2013. — No. 2. — P. 30–41.

The wet grinding in the ball mill was used to obtain the highly concentrated ceramic bonding suspensions (HCBs) on base of both broken porcelain electrical insulators and perlite scrap which were specified by hard phase bulk concentration up to 70 % as well as by required rheological and processing properties. The preformed material was obtained by the slip casting method and by rotational mold-

ing, and possessed the initial porosity 20–22 % and the drying shrinkage 0,05 %. Ill. 10. Ref. 21. Tab. 1.

Key words: HCBS, perlite, wet grinding, rheological properties, dispersivity, slip casting, rotational molding, drying shrinkage.

UDC 666.762.34:621.746.329.047

Study and Application on Magnesia-Forsterite Dry Vibration Material for Tundish

Yong Chen, Jinkun Yu, Mingliang Gan, Shifeng Song, Changping Chen // *New Refractories*. — 2013. — No. 2. — P. 41–44.

The paper studies the effects of the addition of forsterite ore and light burnt forsterite as aggregate on the physical properties and slag resistance in resin bonded magnesia-forsterite dry vibration material. The results show that the physical properties and slag resistance have no obvious changes between the two materials. The application in steel mill shows that: the slag resistance decreased a little due to the sintering of the dry vibration material, which is mainly attributed to the formation of monticellite, spinel and glass phase by dissolution and chemical reaction between tundish slag and the matrix of the dry vibration material. Ill. 5. Ref. 4. Tab. 2.

Key words: lightly burnt forsterite, forsterite mineral, filler, dry vibromolded material, intermediate ladle, working lining, properties criteria.

UDC 666.762.14

Mullite-cordierite heat-insulating staurolite-based materials

Belogurova O. A., Grishin N. N. // *New Refractories*. — 2013. — No. 2. — P. 45–49.

In the technology of kyanite ore processing the staurolite is regarded as a waste. The characteristics of carbothermal reduction of both the alumina-silicate and ferrous parts of staurolite concentrate are investigated in the article. As a result of the chemical reactions in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--FeO--C}$ system the silicone carbide and iron form in situ. After magnetic constituents removing the alumina-silicate-silicon-carbide material was used as a raw charge for the heat-insulating mullite-cordierite refractory production, and the properties of this refractory material were studied. Ill. 2. Ref. 10. Tab. 2.

Key words: staurolite, carbothermal reduction, impregnation with carbon of alumina-silica matrix, granules.

UDC 622.375-492.2

The boron doping influence on the morphology and performance properties of nanodisperse aluminum-yttrium garnet's powder, activated by europium

Dosovitskii G. A., Bogatov K. B., Volkov P. A., Mikhlin A. L., Dosovitskii A. E. // *New Refractories*. — 2013. — No. 2. — P. 50–55.

The co-precipitation method was used to synthesize the aluminum-yttrium garnet (AYG) powder activated by europium and doped by boron. The powders obtained can be used for high temperature functional ceramics production. It is shown that the boron addition intensifies the particle growth and increases the photo-luminescence magnitude. This is closely related to the boron influence on the mechanism of powder liquid-phase sintering. Ill. 5. Ref. 19. Tab. 1.

Key words: aluminum-yttrium garnet, co-precipitation, powder, nan-structured, photo-luminescence.

UDC 666.762.11.091

Corundum powder production by the self propagating high-temperature synthesis method

Hmelev A. V. // *New Refractories*. — 2013. — No. 2. — P. 56–63.

The phase composition, the crystal size development in powders, and microstructure are investigated in the article, the data are generalized on specific surface and on corundum powder particle's size distribution, the particles being obtained out of solutions by the self propagating high-temperature synthesis method (SHS) depending on the molecular ratio oxidized-to-fuel. It was discovered that the crystallization rate of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -phase decreases and the crystal size of this phase in the powder diminish with the fuel quantity increasing till the ratio 1:1:2. The microstructure is described by larger particles and smaller porous. It is shown that at the ratio 1:1:1,5 the powder specific surface decreases and the powder particles with a size of 20–400 μm are formed. The addition of thiourea at the ratio 1:1:2 didn't stimulate the burning. At the ratio 1:1:1,5 a larger isolated yield of the corundum powder is obtained than at the ratio 1:1:2. Ill. 8. Ref. 15. Tab. 7.

Key words: SHS, corundum powder, phase composition, fuel.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**RIO 2013
CARBON**

**14-19 JUL, 2013
COPACABANA, RIO DE JANEIRO, BRAZIL**

**Первая всемирная конференция по углероду (CARBON RIO 2013)
14-19 июля 2013 г.**

г. Рио-де-Жанейро, Бразилия



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 ГМК

МеталлТрансЛогистик'2013

www.metal-expo.ru



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

Генеральный информационный партнер:
специализированный журнал «Металлоснабжение и сбыт»

ЕЖЕГОДНАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ

• ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

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

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ПАРТНЕР — КОМПАНИЯ «АПМАТИС»

ГЛАВНЫЙ ПАРТНЕР — КОМПАНИЯ «ВПО СТАЛЬ»

ПАРТНЕРЫ:

«ЕВРАЗХОЛДИНГ»

ОАО «МЕЧЕЛ»

ОАО «МАГНИТОГОРСКИЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ»

ОАО «БОРОВИЧСКИЙ КОМБИНАТ ОГНЕУПОРОВ»

ОАО «ПЕРВОУРАЛЬСКИЙ ДИНАСОВЫЙ ЗАВОД»

ООО «КЕРАПИТ»

ООО «ТПП «ФЕРРОКОМПЛЕКС»

«КОФЕРМИН РОШТОФФЕ ГМБХ»

ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА —
ЖУРНАЛЫ «НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ», «СТАЛЬ»,
«МЕТАЛПОСНАБЖЕНИЕ И СБЫТ»
WWW.RUSMET.RU

КОНФЕРЕНЦИЯ ПРОВОДИТСЯ
В РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ
НАРОДНОГО ХОЗЯЙСТВА
И ГОСУДАРСТВЕННОЙ СЛУЖБЫ
ПРИ ПРЕЗИДЕНТЕ РФ
МОСКВА, ПРОСПЕКТ ВЕРНАДСКОГО, 84

ПО ВСЕМ ВОПРОСАМ ОБРАЩАТЬСЯ ПО АДРЕСУ:

ООО «ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ»

127006, МОСКВА, СТАРОПИМЕНОВСКИЙ ПЕР., 8,
СТР. 1-1А (ПОД. 2)

ТЕЛ.: (495) 699-97-85, 755-90-91

ФАКС: (495) 755-90-40

E-MAIL: OGNEUPOR@IMET.RU

**14–15 МАРТА
2013 года**