



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

- ▲ Огнеупоры в тепловых агрегатах
- ▲ Сырьевые материалы
- ▲ Производство и оборудование
- ▲ Научные исследования и разработки
- ▲ Экология
- ▲ Качество и сертификация
- ▲ Экономика и рынок
- ▲ Изобретения

6

июнь 2014



корунд

Ваш надежный поставщик сырья:

- | | | |
|--------------|------------|------------------|
| • хром. руда | • корунд | • оливин |
| • боксит | • периклаз | • шпат |
| • графит | • магнезит | • карбид кремния |

**Всё сырье - из одних рук, с доставкой до двери.
Лидер в России и СНГ.**



боксит

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



www.ek-company.com

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

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ	РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ																																						
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.	Главный редактор КРАСНЫЙ Б. Л. Зам. главного редактора КАЩЕЕВ И. Д. <table> <tr> <td>АКСЕЛЬРОД Л. М.</td><td>МИГАЛЬ В. П.</td></tr> <tr> <td>АНТОНОВИЧ В.</td><td>МОСИНА Т. В.</td></tr> <tr> <td>АНЦИФЕРОВ В. Н.</td><td>ОВСЯННИКОВ В. Г.</td></tr> <tr> <td>БАРИНОВ С. М.</td><td>ОРДАНЬЯН С. С.</td></tr> <tr> <td>БЕЙЛИНА И. Ю.</td><td>ОЧАГОВА И. Г.</td></tr> <tr> <td>БЕЛОУСОВА В. Ю.</td><td>ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.</td></tr> <tr> <td>БЕЛЯКОВ А. В.</td><td>ПИВИНСКИЙ Ю. Е.</td></tr> <tr> <td>БУРАВОВ А. Д.</td><td>ПОМОРЦЕВ С. А.</td></tr> <tr> <td>ВЕРЕЩАГИН В. И.</td><td>ПРИМАЧЕНКО В. В.</td></tr> <tr> <td>ВИКУЛИН В. В.</td><td>ПЫРИКОВ А. Н.</td></tr> <tr> <td>ВИСЛОГУЗОВА Э. А.</td><td>СЕМЧЕНКО Г. Д.</td></tr> <tr> <td>ГУРИН А. А.</td><td>СИЗОВ В. И.</td></tr> <tr> <td>ДАВЫДОВ С. Я.</td><td>СМИРНОВ А. Н.</td></tr> <tr> <td>ДОРОГАНОВ В. А.</td><td>СОКОВ В. Н.</td></tr> <tr> <td>ДРУЖИНИН Г. М.</td><td>СОКОЛОВ В. А.</td></tr> <tr> <td>ИЛЬЮЩЕНКО А. Ф.</td><td>СУВОРОВ С. А.</td></tr> <tr> <td>КОНАКОВ В. Г.</td><td>СУЗДАЛЬЦЕВ Е. И.</td></tr> <tr> <td>КРАСОВИЦКИЙ Ю. В.</td><td>ТАРАСОВСКИЙ В. П.</td></tr> <tr> <td>ЛУКИН Е. С.</td><td>ТРАВИЦКОВА А. Н.</td></tr> </table>	АКСЕЛЬРОД Л. М.	МИГАЛЬ В. П.	АНТОНОВИЧ В.	МОСИНА Т. В.	АНЦИФЕРОВ В. Н.	ОВСЯННИКОВ В. Г.	БАРИНОВ С. М.	ОРДАНЬЯН С. С.	БЕЙЛИНА И. Ю.	ОЧАГОВА И. Г.	БЕЛОУСОВА В. Ю.	ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.	БЕЛЯКОВ А. В.	ПИВИНСКИЙ Ю. Е.	БУРАВОВ А. Д.	ПОМОРЦЕВ С. А.	ВЕРЕЩАГИН В. И.	ПРИМАЧЕНКО В. В.	ВИКУЛИН В. В.	ПЫРИКОВ А. Н.	ВИСЛОГУЗОВА Э. А.	СЕМЧЕНКО Г. Д.	ГУРИН А. А.	СИЗОВ В. И.	ДАВЫДОВ С. Я.	СМИРНОВ А. Н.	ДОРОГАНОВ В. А.	СОКОВ В. Н.	ДРУЖИНИН Г. М.	СОКОЛОВ В. А.	ИЛЬЮЩЕНКО А. Ф.	СУВОРОВ С. А.	КОНАКОВ В. Г.	СУЗДАЛЬЦЕВ Е. И.	КРАСОВИЦКИЙ Ю. В.	ТАРАСОВСКИЙ В. П.	ЛУКИН Е. С.	ТРАВИЦКОВА А. Н.
АКСЕЛЬРОД Л. М.	МИГАЛЬ В. П.																																						
АНТОНОВИЧ В.	МОСИНА Т. В.																																						
АНЦИФЕРОВ В. Н.	ОВСЯННИКОВ В. Г.																																						
БАРИНОВ С. М.	ОРДАНЬЯН С. С.																																						
БЕЙЛИНА И. Ю.	ОЧАГОВА И. Г.																																						
БЕЛОУСОВА В. Ю.	ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.																																						
БЕЛЯКОВ А. В.	ПИВИНСКИЙ Ю. Е.																																						
БУРАВОВ А. Д.	ПОМОРЦЕВ С. А.																																						
ВЕРЕЩАГИН В. И.	ПРИМАЧЕНКО В. В.																																						
ВИКУЛИН В. В.	ПЫРИКОВ А. Н.																																						
ВИСЛОГУЗОВА Э. А.	СЕМЧЕНКО Г. Д.																																						
ГУРИН А. А.	СИЗОВ В. И.																																						
ДАВЫДОВ С. Я.	СМИРНОВ А. Н.																																						
ДОРОГАНОВ В. А.	СОКОВ В. Н.																																						
ДРУЖИНИН Г. М.	СОКОЛОВ В. А.																																						
ИЛЬЮЩЕНКО А. Ф.	СУВОРОВ С. А.																																						
КОНАКОВ В. Г.	СУЗДАЛЬЦЕВ Е. И.																																						
КРАСОВИЦКИЙ Ю. В.	ТАРАСОВСКИЙ В. П.																																						
ЛУКИН Е. С.	ТРАВИЦКОВА А. Н.																																						

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

Журнал зарегистрирован Федеральной службой
по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций.
Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-55550 от 07.10.2013 г.

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



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

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

Журнал включен в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК России для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук, в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ РАН, в каталог российских электронных периодических изданий. Журнал входит также в систему РИНЦ, а его переводная версия (Refractories and Industrial Ceramics) — в международную базу цитирования Web of Science (раздел Science Citation Index Expanded).

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

Подписано в печать 11.06.14. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная
Цифровая печать. Усл. печ. л. 8,75
Уч.-изд. л. 8,63. Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Смирнов А. Н., Ефимова В. Г., Кравченко А. В. Разработка конструкции кольцевого пористого огнеупорного продувочного блока для рафинирования стали в промежуточном ковше МНЛЗ.....3

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Давыдов С. Я., Косарев Н. П., Валиев Н. Г. Пневмоподъемник со свободным истечением сыпучего материала с повышенной надежностью работы.....9

Непомнящий В. В., Мосина Т. В., Волощенко С. М., Гогаев К. А., Аскеров М. Г. Зависимость режущей и полирующей способности магнитно-абразивных порошков от формы частиц и структуры.....14

Поздравляем юбиляра

К 75-летию **Владимира Алексеевича Перепелицына**.....18

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Шаяхметов У. Ш., Мурзакова А. Р. Высокотемпературная деформация и ползучесть наноструктурированной композиционной керамики на основе оксида алюминия...20

Соков В. Н., Соков В. В. Термостойкий корундовый бетон, армированный волокнами оксида алюминия, синтезируемыми в матрице при обжиге. Часть 2. Теоретические предпосылки повышения термостойкости огнеупорных бетонов дисперсно армированных волокном.....25

Семченко Г. Д., Шутеева И. Ю., Рыщенко М. И., Борисенко О. Н. Формирование заданного фазового состава материала из модифицированного алкоксидом кремния порошка тугоплавкого заполнителя и золь-гель композиций.....29

Галахов А. В. Структура порошкового компакта. Часть 2. Методы повышения однородности упаковки частиц.....34

Бамборин М. Ю., Колесников С. А. Исследование влияния высокотемпературной обработки на окислительную стойкость углерод-углеродных композиционных материалов.....46

Словиковский В. В., Гуляева А. В. Плавные огнеупоры магнезиального состава повышенной термостойкости....50

Ли С. С., Одум-Вубах Т., Цзэн Б. Й., Хуан Ц. Л. Простой метод синтеза нанопорошков алюмоиттриевого граната (Nd:YAG) путем продувки (барботирования) аммиаком.....52

ЭКОЛОГИЯ

Логачёв И. Н., Логачёв К. И., Аверкова О. А. Методы снижения энергоёмкости систем аспирации. Часть 3. Расчет погрузочного устройства и предложения по его совершенствованию.....57

ЭКОНОМИКА И РЫНОК

Статистика

Производство отдельных видов продукции черной металлургии в России в декабре 2013 г.....62
 Производство отдельных видов прочих неметаллических минеральных продуктов в России в декабре 2013 г.....62
 Мировое производство чугуна в декабре 2013 г.....63
 Мировая выплавка стали в декабре 2013 г.....64
 Цены на некоторые виды огнеупорного сырья.....66

ИЗОБРЕТЕНИЯ

Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам.....67

Abstracts.....69

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Smirnov A. N., Efimova V. G., Kravchenko A. V. The ring-shaped porous refractory purging block designing for the steel purification in tundish ladle.....3

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Davydov S. Ya., Kosarev N. P., Valiev N. G. Advanced reliable pneumatic lift with free discharge of bulk materials....9

Nepomnyashchii V. V., Mosina T. V., Voloshchenko S. M., Gogaev K. A., Askerov M. G. Dependence of cutting and polishing ability of magnetically-abrasive powder on the constituent particles' shape and structure.....14

Congratulations

The 75th birthday of **Vladimir Alekseevich Perepelytsyn**...18

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Shayakhmetov U. Sh., Murzakova A. R. High-temperature deformation and creep of nano-structured composite aluminum oxide ceramics.....20

Sokov V. N., Sokov V. V. Heat-resistant corundum concrete reinforced by the aluminum oxide fibers synthesizing in the matrix during the burning. Part II. The theoretical backgrounds for the heat resistant increasing of the refractory fiber reinforced concretes.....25

Semchenko G. D., Shuteeva I. Yu., Ryshchenko M. I., Borisenko O. N. The phase content tailoring for the material made out of silicon alkoxide-modified high-melting aggregate and sol-gel composition.....29

Galakhov A. V. The powder compact's structure. Part II. Methods of increasing particle packing uniformity.....34

Bamborin M. Yu., Kolesnikov S. A. The investigation how the high-temperature heat treatment influences the carbon-carbon composite's oxidation resistance.....46

Slovikovskii V. V., Gulyaeva A. V. Fused magnesia refractories with increased thermal stability.....50

Li X. X., Odooom-Wubah T., Zheng B. Y., Huang J. L. A facile synthesis of nano-sized Nd:YAG powders by bubbling ammonia.....52

ECOLOGY

Logachev I. N., Logachev K. I., Averkova O. A. The method of reducing the aspiration system power consumption. Part III. The loading unit calculation and proposals on its improvement.....57

ECONOMICS AND MARKET

Statistics

The manufacturing of specific groups of ferrous metallurgy products in Russia in December 2013.....62
 The manufacturing of specific groups of other nonmetallic mineral product in Russia in December 2013.....62
 World production of iron in December 2013.....63
 World production of steel in December 2013.....64
 Price-list for variety of refractory raw materials.....66

INVENTIONS

Review of patents of the Russian Federation for inventions in refractories.....67

Abstracts.....69

Д. Т. Н. А. Н. Смирнов¹ (✉), к. т. н. В. Г. Ефимова², А. В. Кравченко¹¹ Донецкий национальный технический университет, г. Донецк, Украина² Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», г. Киев, Украина

УДК 669.18:621.746.329.047

РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ КОЛЬЦЕВОГО ПОРИСТОГО ОГНЕУПОРНОГО ПРОДУВОЧНОГО БЛОКА ДЛЯ РАФИНИРОВАНИЯ СТАЛИ В ПРОМЕЖУТОЧНОМ КОВШЕ МНЛЗ

Разработан кольцевой продувочный блок с оптимальным размером пор, который в наибольшей степени способствует удалению неметаллических включений в ванне промежуточного ковша. Эффективность разработанной конструкции кольцевого продувочного блока подтверждена теоретическими расчетами, данными физического моделирования и промышленными испытаниями.

Ключевые слова: промежуточный ковш, кольцевой продувочный блок, неметаллические включения, флотация, физическое моделирование.

Металлургическая практика применения продувочных устройств в промежуточных ковшах подтверждает, что при некоторых условиях количество неметаллических включений в расплавленной стали уменьшается при определенных режимах и условиях ведения продувки [1–3]. Механизм рафинирования стали при ее продувке аргоном заключается в захвате неметаллических включений пузырьками аргона и транспортировании их к слою шлака [4, 5].

Между тем данные работ [6–8] свидетельствуют, что при продувке инертным газом в промежуточном ковше необходим строгий контроль размера пузырей, а также скорости их образования, поскольку высокий расход газа приводит к эмульгированию шлака и оголению зеркала металла, что способствует его вторичному окислению. При этом установлено, что по мере удаления места расположения продувочного блока от стакана-дозатора гомогенизирующее воздействие продувки снижается.

Подача инертного газа в промежуточный ковш осуществляется через продувочные устройства в дне промежуточного ковша. Основные недостатки применяемых в настоящее время устройств: низкая эффективность удаления неметаллических включений вследствие использования продувочных блоков с различным диаметром пор; возможность обработки только локальных объемов

металла в промежуточном ковше, находящихся непосредственно над продувочным устройством; повышенный расход газа, в результате чего происходит эмульгирование шлака, а также снижение температуры разливаемого металла [9–11].

Цель данной работы — создание пористого огнеупорного блока, который в наилучшей мере способствует удалению неметаллических включений, а также обеспечивает стабильную газопроницаемость в течение длительного периода эксплуатации (несколько десятков часов) и возможность оперативной корректировки расхода газа при продувке.

По данным работы [12], общее количество прикреплений в секунду составит:

$$N_{об} = \frac{3}{2} \cdot \frac{H}{V_{ст}} \cdot \frac{T_0}{T_{\infty}} \cdot Q_{г} \cdot \frac{3}{d_{п}} \cdot \rho_{в} = K\rho_{в}, \quad (1)$$

где H — высота металлической ванны, м; $V_{ст}$ — объем жидкой стали, перемещаемый пузырем в процессе флотации на свободной поверхности, м³; T_0 и T_{∞} — температура газа на входе и в промежуточном ковше соответственно, °С; $Q_{г}$ — расход газа, м³·с^{–1}; $d_{п}$ — размер пузыря, м; $\rho_{в}$ — плотность включения, кг·м^{–3}.

Тогда величину удаления неметаллических включений δ , %, можно представить как

$$\delta = 100[1 - \exp(-K\tau)], \quad (2)$$

где τ — время продувки, с.

Данные расчетов, выполненных с использованием уравнений (1) и (2), свидетельствуют, что наилучшая эффективность удаления неметаллических включений наблюдается при диаметре пузырей 1,0–3,25 мм и расходе газа 10–12 л·мин^{–1}. При этом следует учесть тот факт, что формирование пузы-



А. Н. Смирнов
E-mail: stalevoz@i.ua

рей меньших размеров сопровождается определенными технологическими эффектами, которые следует учитывать при реализации метода продувки в промышленных условиях. К ним относятся большее время всплытия пузыря, а также возможность захвата всплывающих пузырей конвективными потоками и их затягивания вглубь жидкой ванны и в зону выпускного отверстия стакана-дозатора. Следовательно, при выборе оптимального размера пузырей необходимо учитывать не только высокую эффективность удаления включений, но и минимальные значения времени рафинирования (времени, необходимого пузырям для всплытия через 1 м столба стали) при достаточно высокой скорости всплытия. Так, по данным работы [4], горизонтальная составляющая скорости жидкой стали в зоне выпускного отверстия стакана-дозатора $0,1\text{--}0,25\text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$, скорость всплытия пузыря диаметром 1,0 и 3,25 мм $0,09$ и $0,3\text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ соответственно.

Исходя из выполненных расчетов, можно предположить, что для процесса флотации неметаллических включений в ванне промежуточного ковша можно рекомендовать диаметр всплывающих пузырей аргона $3,0\text{--}3,25\text{ мм}$ и расход газа $10\text{--}12\text{ л}\cdot\text{мин}^{-1}$.

Известно, что диаметры пузырьков аргона зависят от размеров отверстий огнеупора, через который вдувается инертный газ. Поэтому весьма важным фактором для промышленной реализации метода продувки металла инертным газом в промежуточном ковше является применение пористых огнеупорных блоков с мелкими порами одинакового размера. Между тем к эксплуатационным свойствам и прочности таких блоков предъявляются достаточно жесткие требования, поскольку они работают в крайне тяжелых условиях, сопряженных с длительным контактом с жидким металлом, теплообменами, механическим воздействием вследствие контакта с конвективными потоками и др.

При разработке конфигурации продувочного блока были приняты некоторые технологические условия. Конструкция продувочного блока должна обеспечивать:

- подачу пузырьков аргона замкнутым контуром вокруг канала истечения металла из промежуточного ковша;
- отсутствие существенных изменений в схеме футеровки промежуточного ковша;
- отсутствие влияния положения и конфигурации пористой вставки на прочностные показатели продувочного блока;
- равномерный процесс инжестирования вдуваемого аргона в металл в течение длительного периода разлива (8–12 плавов);
- вдувание аргона мелкими пузырьками (диаметром не более $3,25\text{ мм}$) в пузырьковом режиме;
- принятие во внимание специфики эксплуатации и обслуживания промежуточного ковша.

Как показали выполненные нами металлографические исследования, применение для

продувки пористого огнеупорного изделия на основе MgO в целом обеспечивает необходимые функциональные показатели для вдувания газа. Химический состав исследуемой пористой вставки, мас. %: MgO 74,85, Al_2O_3 4,626, SiO_2 4,13, CaO 16,198, MnO 0,123. Однако размеры пористых отверстий в изделии при этом колебались в значительных пределах (рис. 1, а), что обусловило жесткие ограничения по расходу вдуваемого аргона в силу перехода режима продувки из пузырькового в турбулентный. При этом в перемешивание вовлекаются частички покровного шлака, которые затем выявляются в готовой продукции в виде включений размерами $20\text{--}200\text{ мкм}$.

Для увеличения эффективности продувки металла в промежуточном ковше в пузырьковом режиме в работе предложено использовать в качестве продувочных элементов корундовые керамические трубки (рис. 1, б), в которых выполнены тонкие продувочные каналы определенного диаметра.

В настоящей работе разработана оригинальная конструкция огнеупорного продувочного

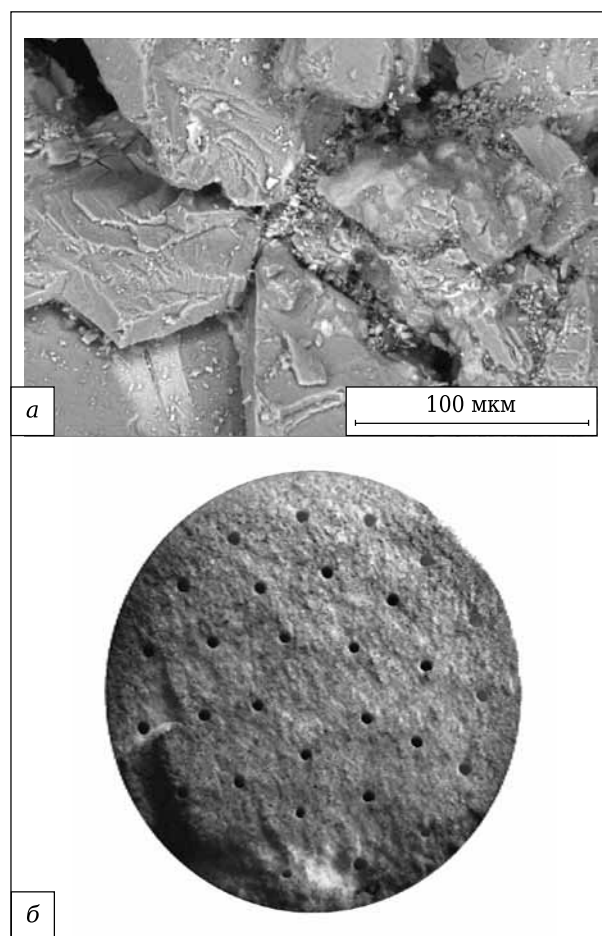


Рис. 1. Пористый продувочный блок: а — микроструктура ($\times 500$); б — торец керамической трубки с регламентированными продувочными каналами (диаметр трубки 10, продувочных отверстий $0,14\text{--}0,16\text{ мм}$)

блока, выполненного в виде кольца. В тело кольца, выполненного из жаропрочного бетона, устанавливали керамические элементы (трубки), в которых выполнены каналы диаметром 0,14–0,16 мм для подачи аргона. Расстояние между керамическими продувочными трубками выбирали таким образом, чтобы восходящие газожидкостные потоки перекрывались между собой на высоте 0,3–0,4 от высоты налива металла в промежуточном ковше (рис. 2). В технологическом плане применение продувочных элементов с малым диаметром отверстий позволяет диспергировать пузырьки газа и обеспечивать продувку в пузырьковом режиме, не вовлекая в перемешивание покровный шлак [13, 14].

Предварительную оценку эффективности удаления неметаллических включений в ванне промежуточного ковша с использованием разработанного продувочного кольцевого блока выполняли на физической модели, что позволило оценить оптимальный размер пор и возможность удаления неметаллических включений.

Масштаб модели 1:4, в качестве базовых критериев подобия были приняты критерии Фруда и гомотоксности. В качестве рабочей жидкости использовали воду, которая имеет с жидкой сталью близкие показатели кинематической вязкости. Покровный шлак на поверхности металла в промежуточном ковше имитировали с помощью силиконового или трансформаторного масел, имеющих высокое поверхностное натяжение. При этом вязкость масла может изменяться в значительных пределах в зависимости от его температуры. Это позволяет изучать процесс перемешивания жидкости в промежуточном ковше в совокупности с явлением вовлечения покровного шлака в перемешивание.

Характер поведения и всплытия неметаллических включений изучался с помощью введения в защитную трубу, устанавливаемую между стале-разливочным и промежуточным ковшами, специальной механической смеси (взвеси) гидрофобных частиц плотностью несколько меньше, чем у воды. Для этих целей в работе разработана специальная многокомпонентная смесь из нескольких типов масла и эмульсий и очень мелких твердых частиц.

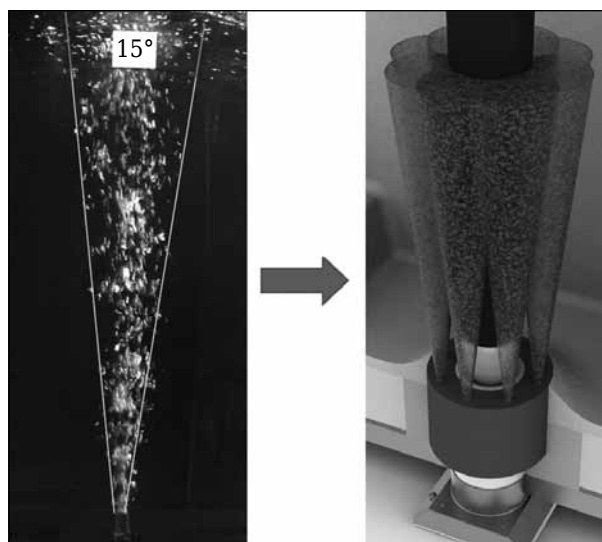


Рис. 2. Методика определения расположения и количества продувочных трубок в гнездовом блоке на основе холодного моделирования

На физической модели было выполнено сравнение эффективности продувки через продувочные устройства различной конструкции и с различным диаметром газовыпускных каналов. Для этого в защитную трубу вводили 200 г субстанции для имитации загрязнения стали неметаллическими включениями. Жидкость, которая вытекала из промежуточного ковша, собирали в специальной емкости, отстаивали в течение нескольких часов и вещество, имитирующее неметаллические включения, взвешивали. Каждый эксперимент повторяли 3 раза, результаты находили как среднее арифметическое. Эффективность отделения включений Θ , %, определяли по формуле

$$\Theta = \frac{M - m}{M} \cdot 100, \quad (3)$$

где M — масса вводимого в защитную трубу вещества, имитирующего неметаллические включения, г; m — масса вводимого вещества, всплывшего на поверхность жидкости промежуточного ковша, г.

Обобщение полученных экспериментальных результатов (см. таблицу) позволяет акценти-

Оценка эффективности удаления неметаллических включений из промежуточного ковша при различных вариантах организации движения циркуляционных потоков

Вариант	Элементы управления потоками, установленные в промежуточном ковше					Доля вещества, удаленного в шлак, %
	металлоприемник типа «turbostop»	перегородка	продувочная фурма, диаметр поры 1,5 мм	продувочный блок-балка, диаметр поры 0,14–0,15 мм	кольцевая фурма, диаметр поры 0,14–0,16 мм	
1	●	●	● (4)*	—	—	75–80
2	●	●	● (6)*	—	—	84–89
3	●	●	—	● (4)*	—	86–90
4	●	●	—	● (6)	—	82–86
5	●	—	—	—	● (4)	93–96
6	●	●	—	—	● (6)	91–95

* В скобках указан расход вдуваемого газа, л·мин⁻¹.

рывать внимание на том, что применение кольцевого продувочного блока с диаметром пор 0,14–0,16 мм по совокупности достигаемых эффектов может рассматриваться как достаточно эффективный технологический прием для обеспечения флотации неметаллических включений.

В подтверждение теоретических расчетов и данных физического моделирования были проведены промышленные испытания на 60-т промежуточном ковше слябовой двухручье-вой МНЛЗ. Цель проведения промышленных испытаний — определение оптимальной конструкции продувочного устройства, которая наилучшим образом способствует удалению неметаллических включений. Использовали три типа продувочных устройств:

- 1) протяженная продувочная фурма с порами диаметром 1,5 мм;
- 2) продувочный блок-балка с порами диаметром 0,14–0,16 мм;
- 3) кольцевой продувочный блок новой конструкции с порами диаметром 0,14–0,16 мм.

Выбор схемы расположения перегородок и геометрических параметров продувочных элементов в дне промежуточного ковша осуществляли в соответствии с результатами физического моделирования.

Футеровка промежуточного ковша включает в себя теплоизоляционный слой, расположенный между стальным кожухом и слоем высокоглиноземистого бетона, который служит по меньшей мере 800–1000 плавов. Рабочий слой футеровки (на основе магнезита) наносят методом холодного торкретирования. Дозирование стали и ее подачу в кристаллизатор осуществляют с помощью системы огнеупоров стопор-моноблок – стакан-дозатор – погружаемый стакан. Погружаемый стакан (при возникновении необходимости) меняют с помощью устройства для быстрой замены, которое расположено под дном промежуточного ковша и предполагает подачу аргона в стакан-дозатор.

Монтаж продувочной фурмы и блок-балки в дне промежуточного ковша не вызывает дополнительных трудностей и соизмерим по сложности с операциями футеровки. Режим сушки и разогрева футеровки промежуточного ковша, оснащенного продувочной фурмой, не требует изменений и полностью соответствует принятому в цехе графику. Сравнительный анализ влияния трансформации характера перемешивания стали в промежуточном ковше при наличии продувочных протяженных фурм и блок-балок на количество и состав неметаллических включений в непрерывнолитых слябах и готовом прокате выполняли путем разливки опытно-промышленных серий плавов на МНЛЗ № 1 ОАО «Алчевский металлургический комбинат». Всего было разлито 8 серий по 6–10 плавов каждая. Разливали низ-

коуглеродистые, сверхнизкоуглеродистые и трубные стали.

Загрязненность стали оценивали на полированных шлифах на микроскопе «Axiovert-200» в светлом, темном и DIC полях при увеличении в 100 крат по ГОСТ 1778 и ASTM E45-97 (метод наихудших полей).

Установлено, что по большинству показателей, полученных для сравнительного и опытного металла, результаты достаточно близки между собой. Наибольшие различия наблюдаются в показателе точечные включения. При этом максимальный балл для опытных и сравнительных слябов равен 2. В опытном металле, обработанном аргоном через многоканальную протяженную фурму, количество крупных одиночных включений (1,5 балла и выше) на 5–10 % меньше, чем в сравнительном, а при использовании продувочного блока-балки на 10–15 %.

Небольшое снижение содержания неметаллических включений можно объяснить значительным колебанием размеров отверстий, что, соответственно, обуславливает образование пузырьков различных размеров. Эффективность продувки через пористые блоки в значительной мере зависит от реального соотношения крупных и мелких пор, поскольку через крупные поры может проходить большая часть вдуваемого аргона.

При разработке конструкции кольцевой продувочной фурмы предусматривалась ее установка вместо гнездового блока, фиксирующего стакан-дозатор (рис. 3). Установка продувочной фурмы в дно промежуточного ковша (рис. 4) и подвод аргона не вызвали дополнительных монтажных трудностей и были соизмеримы по сложности со штатными операциями футеровки ковша.

Всего было разлиты 4 серии по 6–8 плавов в каждой, получено при этом 8,5 тыс. т слябов. В процессе исследований разливали сталь мар-

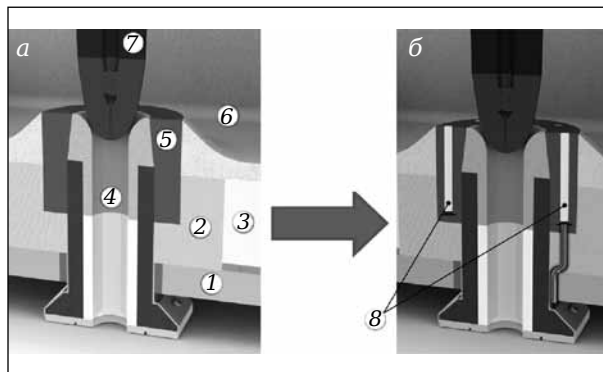


Рис. 3. Схематическое изображение трансформации разливочного узла промежуточного ковша (а) с установкой продувочных элементов в виде кольцевого блока (б): 1 — кожух промежуточного ковша; 2 — набивная масса; 3 — арматурный слой; 4 — стакан-дозатор; 5 — гнездовой блок; 6 — рабочий слой; 7 — стопор-моноблок; 8 — продувочные элементы

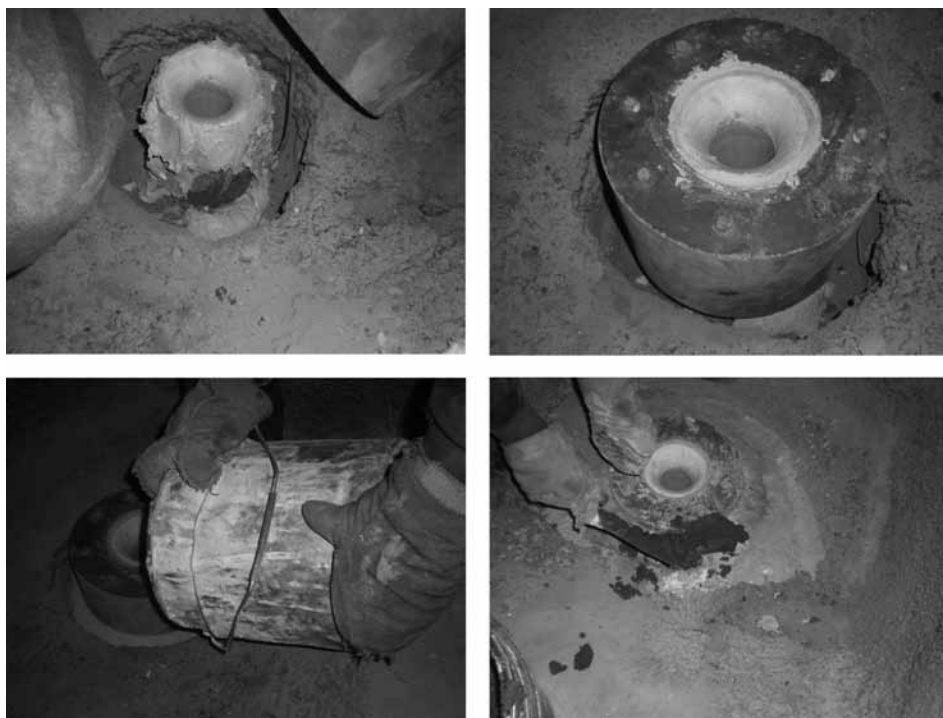


Рис. 4. Внешний вид и установка кольцевого продувочного блока в дне промежуточного ковша слябовой МНЛЗ ПАО «Алчевский металлургический комбинат»

ки BVA на слябы сечением 200×1245 мм. Содержание в стали, %: С 0,14–0,17, Мн 0,7–1,0, Si 0,15–0,35, S <0,015, P <0,020, Al = 0,020–0,040. Сталь предварительно обрабатывалась на установке ковш-печь (в том числе продувалась аргоном) и затем подвергалась вакуумной обработке на установке VD/VOD.

Продувочные элементы первой и второй конструкции устанавливали на один из ручьев (сравнительный), второй ручей (с продувкой через кольцевую фурму) использовали как опытный.

Как показали испытания и визуальные наблюдения, продувка через кольцевой блок обеспечивала стабильный процесс перемешивания металла в промежуточном ковше в течение всего периода эксплуатации и возможность оперативной корректировки величины расхода газа при продувке в диапазоне от 6 до 16 л·мин⁻¹. При этом поверхность покровного шлака, расположенного около стопора, практически не подвергалась возмущениям и разрушениям, выход аргона в атмосферу происходил через отверстия и трещины, образовавшиеся в слое шлака. Вдувание аргона через кольцевой продувочный блок не оказывало существенного влияния на процесс работы стопора и не приводило к его дополнительным вибрациям и колебаниям. Осмотр поверхности стопоров с кольцевым продувочным блоком и сравнительного после окончания разливки позволил установить, что характер их износа в верхней части (в том числе шлакового пояса) одинаков.

Контроль работы продувочных блоков осуществляли во временные отрезки, соответствующие замене сталеразливочного ковша. При падении уровня металла в промежуточном ковше на 250–300 мм наблюдалось интенсивное бурление и разбрызгивание шлака в области выхода пузырьков аргона в атмосферу.

В целом продувочные блоки обеспечивали стабильную газопроницаемость в течение всего периода эксплуатации и возможность оперативной корректировки величины расхода газа при продувке в диапазоне от 6 до 16

л·мин⁻¹. Износ материала продувочного блока по высоте после разливки 6 плавов, т. е. прохождения ~900 т стали через разливочный узел, 10–15 мм.

Влияние продувки аргоном на температуру стали оценивали по замерам температуры непосредственно в кристаллизаторах МНЛЗ. Всего было выполнено 46 замеров. Установлено, что сталь, попадающая в кристаллизатор с продувкой аргоном, в среднем имеет температуру на 2,0–2,5 град ниже, чем в кристаллизаторе без продувки. Максимальные отклонения по ручьям составили 5 град.

Сравнительный анализ эффективности трансформации характера перемешивания стали в промежуточном ковше при наличии продувочных элементов различной конструкции на количество и состав неметаллических включений в непрерывнолитых слябах и готовом прокате проводили по трем стандартам: ГОСТ 1778, ASTM EN 45-05 (Стандартный метод испытания на неметаллические включения), DIN 50602.

Установлено, что в опытном и сравнительном металле имеются преимущественно тонкие сульфидные включения до 0,5 балла, точечные оксидные включения до 0,5 балла и силикатные включения как глобулярной, так и строчечной формы до 4 балла. На всех нетравленных микрошлифах встречаются неметаллические включения в виде скоплений (конгломератов) мелких включений округлой и неправильной геометрической формы. Мак-

симальные размеры крупных включений для сравнительного металла достигают 90 мкм, а для опытного — 50 мкм. В листах от опытных и сравнительных слэбов наблюдается высокий балл недеформирующихся силикатов, что указывает на высокую загрязненность стали этими включениями.

В опытном листе оксидов и сульфидов меньше, чем в сравнительном. На микрошлифах всех плавок крупные силикатные включения округлой формы располагаются близко к катаной поверхности (на глубине 0,08–0,73 мм), а некоторые выходят на поверхность.

Установлено, что по большинству показателей полученные для сравнительного и опытного металла результаты достаточно близки между собой. Наибольшие различия наблюдаются в показателе точечные включения. При этом максимальный балл для опытных и сравнительных слэбов равен 2. Однако в опытных слэбах количество крупных одиночных включений (1,5 балла и выше) на 20–25 % ниже при вдувании аргона через продувочный блок 10–12 л/мин.

Библиографический список

1. **Tassot, P.** Ways of improving steel quality in the tundish / *P. Tassot, N. Reichert* // *Revue de metallurgie*. — 2010. — № 107. — P. 179–185.
2. **Zhang, L.** State of the art in the control of inclusions during steel ingot casting / *L. Zhang, B. Thomas* // *Metallurgical and Materials Transactions B*. — 2006. — Vol. 37, № 5. — P. 733–761.
3. **Zhang, L.** Fundamentals of inclusion removal from liquid steel by bubble flotation / *L. Zhang, S. Taniguchi* // *International Materials Reviews*. — 2000. — Vol. 45, № 2. — P. 59–82.
4. **Arcos-Gutierrez, H.** Mathematical analysis of inclusion removal from liquid steel by gas bubbling in a casting tundish / *H. Arcos-Gutierrez, J. de J. Barreto, S. Garcia-Hernandez* [et al.] // *Applied Mathematics*. — 2012. — № 4. — P. 1–16.
5. **Смирнов, А. Н.** Рафинирование стали в промежуточном ковше слэбовой МНЛЗ при продувке аргоном через кольцевую пористую фурму / *А. Н. Смирнов, В. Г. Ефимова, А. В. Кравченко* [и др.] // *Сталь*. — 2013. — № 12. — С. 14–20.
6. **Cwudzinski, A.** Numerical simulation of liquid steel flow and behaviour of non-metallic inclusions in one-strand slab tundish with subflux turbulence controller and gas permeable barrier / *A. Cwudzinski* // *Ironmaking and Steelmaking*. — 2010. — Vol. 37, № 3. — P. 169–180.
7. **Kumar, D. S.** Forced flotation of inclusions in tundish / *D. S. Kumar, T. Rajendra, R. Prasad* [et al.] // *Ironmaking and Steelmaking*. — 2009. — Vol. 36, № 6. — P. 470–475.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В условиях двухручьевых слэбовых МНЛЗ ПАО «Алчевский металлургический комбинат» (г. Алчевск, Украина) выполнены промышленные испытания технологии продувки стали аргоном в промежуточном ковше через кольцевую фурму, расположенную в области установки стакандозатора. Продувочные блоки обеспечивали стабильную газопроницаемость в течение всего периода эксплуатации, а также возможность оперативной корректировки величины расхода газа при продувке в диапазоне от 6 до 16 л·мин⁻¹. После разлива 6 плавок износ кольцевого продувочного блока составил 10–15 мм. Таким образом, выбранные для изготовления кольцевого блока огнеупорные материалы фирмы PRCO (КНР) в достаточной степени удовлетворяют условиям эксплуатации и могут быть использованы при последующем производстве таких продувочных узлов.

Установлено, что применение кольцевой фурмы с порами диаметром 0,14–0,16 мм и вдувание аргона в пузырьковый режим обеспечивают определенный рафинирующий эффект в части удаления крупных неметаллических включений.

8. **Минаев, Ю. А.** Физикохимия в металлургии / *Ю. А. Минаев, В. В. Яковлев*. — М.: МИСИС, 2001. — 320 с.
9. **Смирнов, А. Н.** Непрерывная разливка стали / *А. Н. Смирнов, С. В. Куберский, Е. В. Штепан*. — Донецк: Цифровая типография, 2011. — 482 с.
10. **Rogler, J.** Modeling of inclusion removal in a tundish by gas bubbling / *J. Rogler*. — Canada: Eng. Ryerson University, 2004. — 54 p.
11. **Zhong, L. C.** Fluid flow behaviour in slab continuous casting tundish with different configurations of gas bubbling curtain / *L. C. Zhong, L. Y. Li, B. Wang* [et al.] // *Ironmaking and Steelmaking*. — 2008. — Vol. 35, № 6. — P. 436–440.
12. **Nguyen, A. V.** On modelling of bubble-particle attachment probability in flotation / *A. V. Nguyen, J. Ralston, H. J. Schulze* // *International Journal of Mineral Processing*. — 1998. — Vol. 53, № 4. — P. 225–249.
13. **Пат. 103293 Украина.** Способ рафинирования металлического расплава в промежуточном ковше / Сердюков А. О., Смирнов А. Н., Кравченко А. В. и др.; заявл. 29.04.13; опубл. 25.09.2013, Бюл. № 18.
14. **Пат. 103294 Украина.** Устройство для рафинирования металлического расплава в промежуточном ковше / Сердюков А. О., Смирнов А. Н., Кравченко А. В. и др.; заявл. 03.06.13; опубл. 25.09.2013, Бюл. № 18. ■

Получено 24.03.14

© А. Н. Смирнов, В. Г. Ефимова,
А. В. Кравченко, 2014 г.

Д. т. н. С. Я. Давыдов (✉), д. т. н. Н. П. Косарев, д. т. н. Н. Г. Валиев

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

УДК 621.867.8

ПНЕВМОПОДЪЕМНИК СО СВОБОДНЫМ ИСТЕЧЕНИЕМ СЫПУЧЕГО МАТЕРИАЛА С ПОВЫШЕННОЙ НАДЕЖНОСТЬЮ РАБОТЫ

Дано описание крутонаклонного пневмоподъемника с каскадным движением материалов для подачи глиноземной пыли от электрофильтров до приемного бачка вращающейся обжиговой печи цеха кальцинации для ОАО «БАЗ-СУАЛ». Предложены новое устройство для непрерывного подъема сыпучих материалов, а также зависимости определения технических параметров пневмоподъемника.

Ключевые слова: пневмоподъемник, диспергирующие решетки, диаметр транспортной трубы, кипящий слой, сепарационное пространство, газовые пузыри, расходная концентрация.

Для ОАО «БАЗ-СУАЛ» был смонтирован крутонаклонный пневмоподъемник с каскадным движением материалов для подачи глиноземной пыли от электрофильтров до приемного бачка вращающейся обжиговой печи цеха кальцинации (рис. 1) [1–7]. Уменьшение скоростей пылегазовых потоков привело к снижению расходов на пылегазоочистку. Подъем насыпного груза осуществлялся с высокой концентрацией в газовой смеси и малыми скоростями, а значит, с малым расходом сжатого газа.

На рис. 2 показан вариант [7] выполнения диспергирующих поперечных решеток в трубопроводе. Решетки 11 и 12 вставок 8 новой разработки выполнены с углом α наклона к горизонту от 4 до 8° по направлению наклона транспортного трубопровода 9. Этот наклон регулируется в пределах $\pm 2^\circ$. Угол α наклона решетки остается неизменным для разных углов β наклона трубопровода от вертикали при перемещении одного и того же материала. Вставки 8 могут быть выполнены из двух частей.

Одна часть вставки выполнена в виде решетки 11, установленной перпендикулярно основному потоку материаловоздушной смеси. Вторая часть вставки — в виде решетки 12, установленной под углом α наклона к горизонту по типу аэрожелоба от 4 до 8° и по направлению наклона трубопровода.

Линия перегиба 13 поперечных вставок гибкая. Под воздействием крепежного элемента 7 решетки 11 и 12 могут передвигаться поперек

трубопровода. В результате этого угол их наклона можно изменять в пределах $\pm 2^\circ$ в зависимости от транспортируемого насыпного груза.

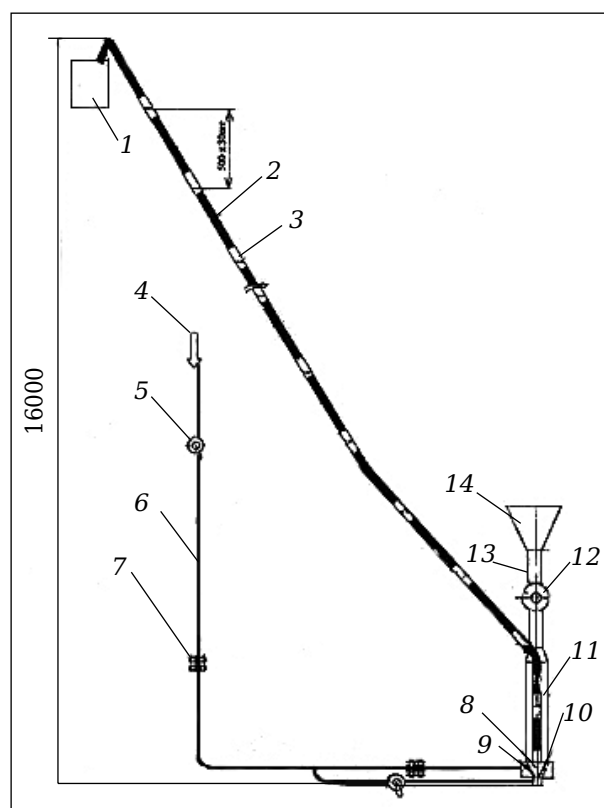


Рис. 1. Пневмоподъемник для ОАО «БАЗ - СУАЛ»: 1 — пылевой бачок; 2 — транспортная труба; 3 — диспергирующая решетка; 4 — подвод сжатого воздуха из коллектора; 5 — вентиль; 6 — трубопровод сжатого воздуха; 7 — диафрагма двойная; 8 — смешивательная камера; 9 — решетка смешивательной камеры; 10 — воздухо-распределительная решетка; 11 — нижняя часть загрузочной трубы; 12 — пылевой шибер; 13 — загрузочная труба; 14 — бункер уловленной пыли



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

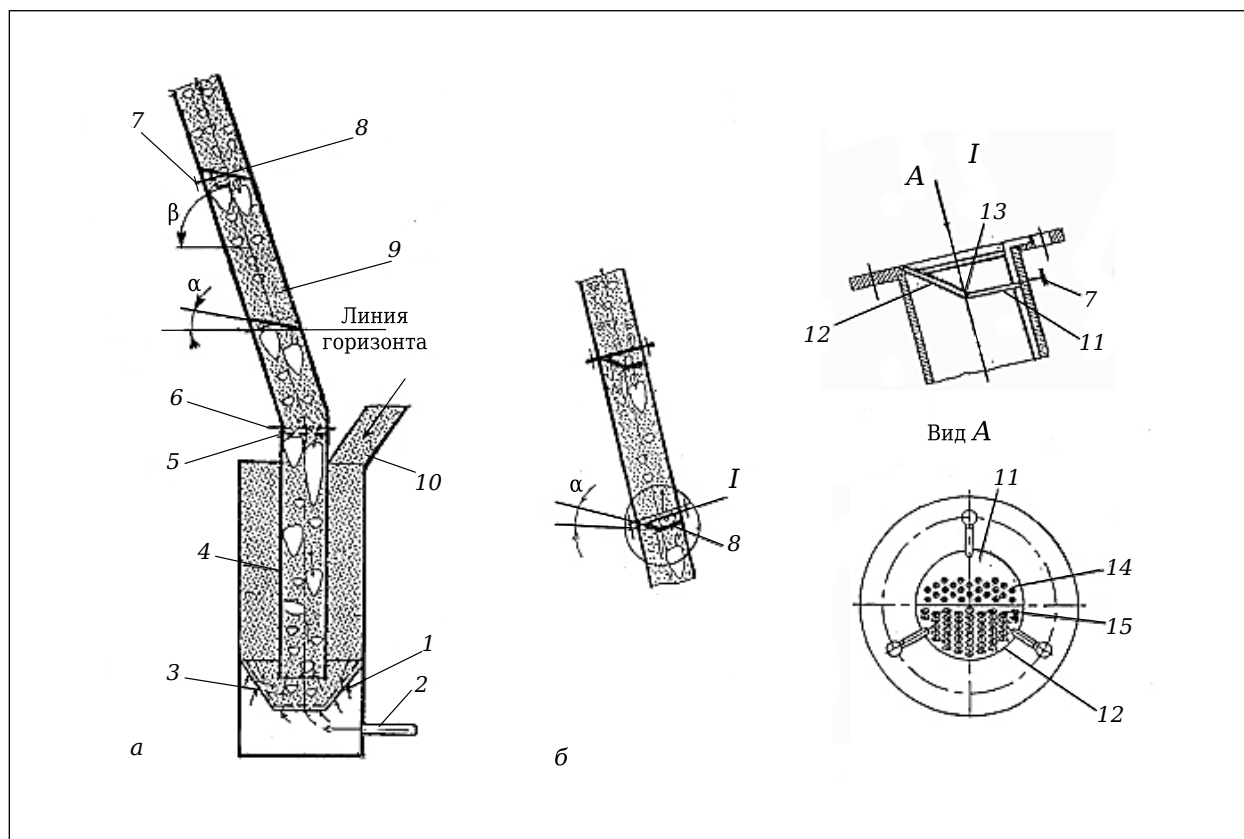


Рис. 2. Наклонный пневмоподъемник: *а* — общий вид установки; *б* — вариант выполнения вставок; 1 — пористая газораспределительная перегородка; 2 — патрубок для подвода сжатого воздуха; 3 — смесительная камера; 10 — загрузочный патрубок; остальные обозначения — в тексте

Принцип подбора отверстий 14 и 15 решеток 11 и 12 аналогичен подбору отверстий решеток 5 и 6 вертикального трубопровода 4.

Частицы сыпного материала (груза) скользят по наклонной плоскости решеток как по аэрожелобу в центральную часть трубопровода, что уменьшает абразивный износ его стенок. Происходит выравнивание материала газопотока по всему сечению трубопровода. Уменьшение трения сыпного груза при движении по трубе уменьшает энергозатраты на его перемещение. Высота подъема сыпного груза зависит от перепада давления, количества дополнительных вставок, встроенных в трубопровод, и количества и диаметра отверстий в этих вставках.

Таким образом, наличие решеток, установленных под углом α наклона к горизонту по типу аэрожелоба и по направлению наклона трубопровода, препятствует движению сыпного груза по нижней стенке трубопровода. Это уменьшает вероятность завала трубопровода в процессе его работы, что, в свою очередь, повышает надежность работы устройства. Уменьшение скоростей пылегазовых потоков неизбежно приводит к снижению расходов на пылегазоочистку. Подъем сыпного груза осуществляется с высокой концентрацией в газовой смеси

и малыми скоростями, а значит, с малым расходом сжатого газа. При пневмоподъеме на высоту до 40 м можно достичь массовой концентрации сыпного груза в газе 200–300 кг/кг, скорости газового потока 1–3 м/с, что позволяет значительно уменьшить расход сжатого газа, а значит, снизить энергозатраты на пневмоподъем и пылегазоочистку при работе на пониженных скоростях газового потока.

В известных устройствах важным фактором является наличие расчетной высоты сыпучего материала в вертикальном загрузочном питателе. В результате неравномерной подачи сыпучего материала в вертикальный загрузочный питатель, а затем в смесительную камеру происходит нарушение минимальной высоты H подпора от столба сыпучего материала. В этой ситуации кипящий слой сыпучего материала под действием избыточного давления газа (воздуха) в смесительной камере начинает двигаться не только в вертикальный транспортный трубопровод, но и в вертикальный загрузочный питатель навстречу движущемуся вниз сыпучему материалу. При этом образующиеся в кипящем слое мелкие газовые пузыри сливаются в крупные, которые поднимаются вверх, вытесняя сыпучий материал, движущийся навстречу, из загрузоч-

ного питателя наружу. В результате происходит перерасход сжатого газа, загрязнение рабочих участков пылью и нарушение работы системы непрерывного пневмоподъема материала.

Устройство [8] для непрерывного подъема сыпучих материалов (рис. 3) содержит смесительную камеру 1 с вертикальным транспортным трубопроводом 2. В нижней части смесительной камеры 1 установлены патрубок 3 для подвода сжатого воздуха (газа) и пористая газораспределительная перегородка 4. По высоте транспортного трубопровода 2 рассредоточенно смонтированы поперечные вставки 5 в виде решеток или сеток. Для исключения (или значительного снижения) возможности выброса сыпучего материала из загрузочного питателя (подпитывающей части) 6 вследствие прорыва сжатого воздуха в виде пузырей из смесительной камеры в сторону его открытого участка (см. рис. 3) последний снабжен дополнительным сопротивлением 7 [9]. Дополнительное сопротивление 7 выполнено в виде решетки, которая установлена ниже расчетного верхнего уровня 8 сыпучего материала.

Загрузочный питатель 6 предназначен для выполнения двух функций: обеспечения требуемой производительности по материалу и надежного запирания сжатого воздуха для предотвращения прорыва его из смесительной камеры 1 в загрузочный питатель исходного материала. Для выполнения первой функции необходим выбор надлежащей площади поперечного сечения загрузочного питателя. Для осуществления второй функции конструкция загрузочного питателя 6 должна быть выполнена с максимальной внутренней поверхностью, иметь достаточную высоту, а также должна быть снабжена дополнительным сопротивлением 7.

Работа устройства осуществляется следующим образом. Сыпучий материал из подпитывающей части 6 непрерывно поступает в смесительную камеру 1. Сжатый воздух (газ) через пористую перегородку 4 подается под слой сыпучего материала. После прохода через пористую перегородку 4 поток газа, воздействуя на сыпучий материал, аэрирует его до псевдооживленного состояния. Под действием избыточного давления газа в смесительной камере 1 и постоянного подпора сыпучего материала, поступающего из вертикального загрузочного питателя (подпитывающей части) 6, псевдооживленный материал подается в трубопровод 2. Высота подъема материала зависит от перепада давления, количества вставок 5, встроенных в трубопровод 4, количества и диаметра отверстий в вставках 5.

В результате неравномерной подачи сыпучего материала в вертикальный загрузочный питатель (подпитывающую часть) 6, а затем в смесительную камеру 1 происходит нарушение минимальной высоты H подпора сыпучего мате-

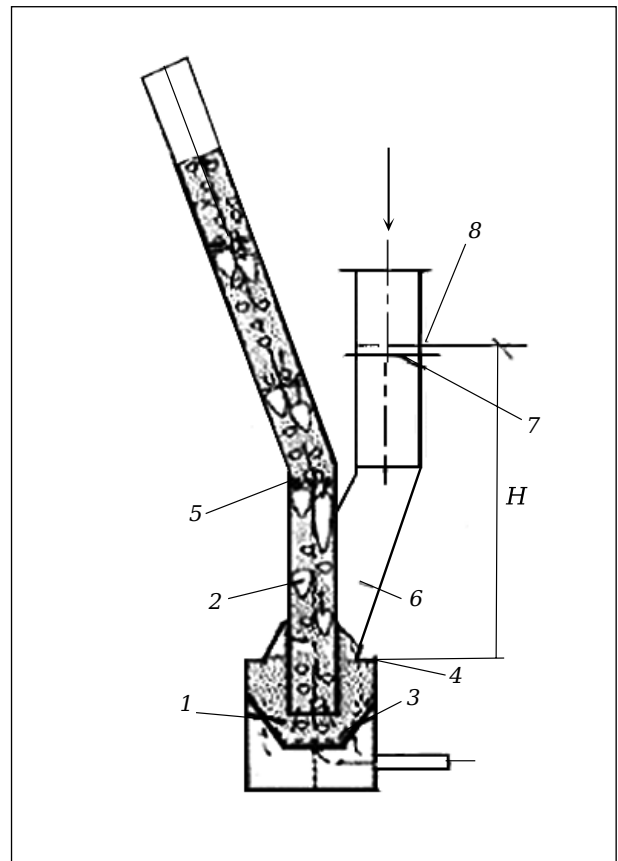


Рис. 3. Схема устройства для непрерывного подъема сыпучих материалов

риала. В этой ситуации кипящий слой сыпучего материала под действием избыточного давления газа в камере 1 начинает двигаться не только в вертикальный транспортный трубопровод 2, но и в вертикальный загрузочный питатель 6 навстречу движущемуся вниз материалу. При этом образующиеся в кипящем слое мелкие газовые пузыри сливаются в крупные, которые поднимаются вверх, вытесняя материал из загрузочного питателя наружу. При достижении заглубленной в сыпучий материал поперечной вставки 7 газовые пузыри гасятся, поэтому выброса сыпучего материала из загрузочного питателя не происходит.

Установлено, что даже слой материала незначительной высоты (1 м) в загрузочном питателе подъемника со свободным истечением может выдерживать высокое давление газа (до 0,05 МПа), что позволяет эксплуатировать подъемник без герметизации питателя (подпитывающей части).

Таким образом, транспортирование осуществляется стабильно, с малым расходом воздуха и без выбросов сыпучего материала в окружающую среду.

При нежелательном уносе частиц материала в верхнем сечении скорость газа для наимень-

ших частиц будет соответствовать порозности $\varepsilon < 1$. Высота h кипящего слоя с его порозностью ε определяется соотношением

$$h = h_0(1 - \varepsilon_0)/(1 - \varepsilon), \quad (1)$$

где h_0 — высота неподвижного (фильтрующего) слоя; ε_0 — порозность неподвижного слоя частиц насыпного груза.

Руководствуясь гидродинамическим состоянием кипящего слоя, необходимо соблюдать условие

$$h \geq kh_{ст}, \quad (2)$$

где $k = 3$ при незначительном расширении слоя ($\varepsilon = 0,55$); $k = 4$ при большом расширении слоя.

Высота $h_{ст}$ гидродинамической стабилизации газовых струй, вырывающихся из отверстий распределительной решетки, может быть принята (для частиц размером ~ 1 мм и при незначительном расширении слоя)

$$h_{ст} \approx 20d_0, \quad (3)$$

где d_0 — диаметр отверстий в решетке,

$$h \geq 3 \cdot 20 \cdot 5 \geq 300 \text{ мм.}$$

Высоту сепарационного пространства $h_{с.п}$ установки принимают

$$h_{с.п} = (3,5 \div 4,5)h \approx 3,5 \cdot 300 \approx 1050 \text{ мм.}$$

Высоту сепарационного пространства можно определить по графику, представленному на рис. 4 [10]. По скорости газа в свободном сече-

нии аппарата и его диаметру определяется отношение $H_{с.п}/D$.

Сопروتивление аппарата кипящего слоя может быть рассчитано по уравнению

$$\Delta P = \Delta P_p + \Delta P_c + \Delta P_{м.с}, \quad (4)$$

где ΔP_p — сопротивление распределительной решетки,

$$\Delta P_p = \xi \rho_c v^2 / 2, \quad (5)$$

ξ — коэффициент сопротивления отверстий распределительной решетки, $\xi = 1,5$; ρ_c — плотность среды, кг/м^3 ; v — скорость газа в отверстиях решетки, м/с ; ΔP_c — сопротивление кипящего слоя,

$$\Delta P_c = h(1 - \varepsilon)(\rho_m - \rho_c)g; \quad (6)$$

$\Delta P_{м.с}$ — потери давления в местах сопротивления (патрубки, внезапные сужения, расширения и повороты), Н/м^2 ; ρ_m — плотность материала, кг/м^3 .

Распределительные решетки чаще всего выполняются из перфорированных листов или набора колосников. Беспровальные решетки делают из сдвоенных листов, оси отверстий которых смещены относительно друг друга. Свободное сечение отверстий f_c составляет обычно $0,02\text{--}0,1$.

Явление уноса из псевдооживленного слоя достаточно подробно рассмотрено в работах [3, 11]. Зависимость массового расхода частиц G от высоты надслоевой зоны имеет вид:

$$G = G_0 \exp\left(-K_{ск} \frac{H_n}{v_r}\right), \quad (7)$$

где G_0 — массовый расход частиц на поверхности кипящего слоя, кг/с ; $K_{ск}$ — константа скорости, с^{-1} ; H_n — высота надслоевой зоны, м ; v_r — скорость газовой среды, м/с .

$$G_0 = F v_r B \exp\left(-\frac{b}{v_r}\right), \quad (8)$$

где F — площадь поперечного сечения транспортной трубы, м^2 ; B — параметр для каждого диаметра трубы; b — константа, м/с . Для расчета параметра B нами разработана аппроксимация с адекватностью 99 %, которая имеет вид [3]:

$$B = 851,9D_r - 1052,1D_r^2 - 479,8D_r \ln(1,16 + D_r), \quad (9)$$

где D_r — внутренний диаметр трубы, м . Для определения константы b имеем зависимость [11]:

$$b = 886 (10\rho_{эф})^{0,5} d_{ч}, \quad (10)$$

где $\rho_{эф}$ — эффективная плотность дисперсной фазы, кг/м^3 ; $d_{ч}$ — размер частиц, м . При $G_0/G = 50$ для высоты минимального уноса $H_{мин.ун}$ из зависимости (7) имеем

$$K_{ск} H_{мин.ун} = -v_r \ln(1/50). \quad (11)$$

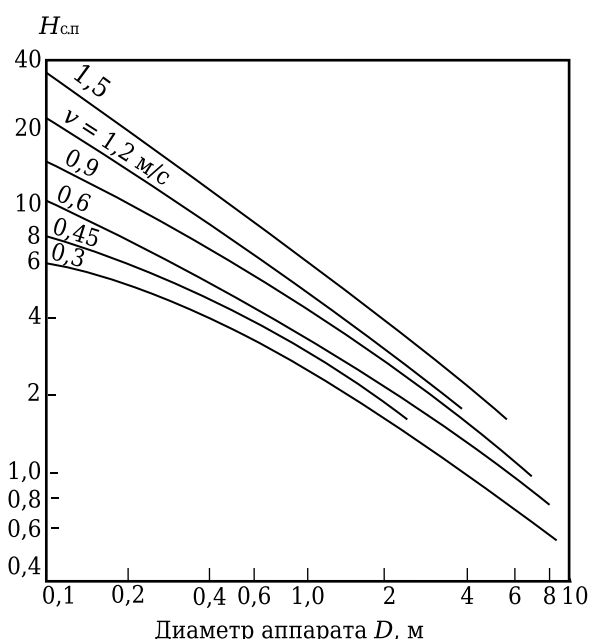


Рис. 4. График для определения высоты сепарационного пространства

Для гарантированной работы пневмоподъемника, работающего в режиме уноса частиц из псевдоожиженного слоя, необходимо, чтобы на высоте надслоевой зоны $H_{\text{мин.ун}}$ была обеспечена заданная производительность по твердой фазе.

На базе зависимостей (8)–(11) для различных значений скоростей газовой среды можно рассчитать массовый расход твердой фазы на высоте надслоевой зоны, равной высоте минимального уноса. Результаты данного расчета представлены в работе [3], в которой указано, что при скорости газа $v_r = 1,069$ м/с массовый расход дисперсной фазы на высоте минимального уноса равен заданной производительности по материалу 1300 кг/ч.

Для определения диаметра транспортной трубы воспользуемся зависимостью расходной концентрации μ груза от параметра M в режиме пневмотранспорта [3]:

$$\mu = 0,001106 \cdot 1,845^{2,25 \ln(M)} - 9M^{0,8}, \quad (12)$$

где M — режимный параметр, $M = v_r^2 \cdot 10^6 / (g d_{\text{ч}} \rho_{\text{нас}})$, см⁶/г²; $\rho_{\text{нас}}$ — насыпная плотность материала, кг/м³.

Для скорости газового потока $v_r = 1$ м/с, среднего размера частиц $d_{\text{ч}} = 10$ мкм и плотности $\rho_{\text{нас}} = 1200$ кг/м³ параметр $M = 7078,94$ см⁶/г². Соответственно, расходная концентрация μ согласно уравнению (12) равна 221,21 кг/кг. Отсюда находим внутренний диаметр транспортной трубы:

$$D_r = 1000 \sqrt{\frac{4G}{\pi \mu v_r \rho_r}} = 46 \text{ мм.}$$

При производительности по материалу 1300 кг/ч принимаем внутренний диаметр транспортной трубы $D_r = 50$ мм [12].

Библиографический список

1. Давыдов, С. Я. Закономерности пневмоподъема псевдоожиженного материала / С. Я. Давыдов, С. Н. Сычев // Новые огнеупоры. — 2011. — № 3. — С. 33, 34.
2. Давыдов, С. Я. Особенности транспорта мелкодисперсных материалов / С. Я. Давыдов, И. Д. Кащеев, А. В. Катаев // Новые огнеупоры. — 2002. — № 3. — С. 59, 60.
3. Выбор оборудования для перемещения и складирования глиноземной пыли и разработка технологии ее утилизации. Разработка принципиальной схемы транспорта пыли. Разработка и испытание бункерного устройства (заключительный). Обоснование целесообразности использования глиноземной пыли в производстве (промежуточный): отчет о НИР; рук. работы С. Я. Давыдов. — Екатеринбург, 2000. — 154 с.
4. Давыдов, С. Я. Энергосберегающее оборудование для транспортировки сыпучих материалов: исследование, разработка, производство / С. Я. Давыдов. — Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2007. — 317 с.
5. Давыдов, С. Я. Особенности транспортабельности мелкодисперсных материалов / С. Я. Давыдов, А. В. Катаев, Г. Э. Вебер // Технологическое оборудование для горной и нефтегазовой промышленности: сб. докл. международной научно-технической конференции. Чтения памяти В. Р. Кубачека. — Екатеринбург: Уральская государственная горно-геологическая академия, 2002. — С. 99–110.
6. Давыдов, С. Я. Закономерности пневмоподъема псевдоожиженного материала / С. Я. Давыдов, С. Н. Сычев // Новые огнеупоры. — 2011. — № 3. — С. 33, 34.
7. Пат. 2294886 РФ. Устройство для подъема сыпучих материалов с повышенной концентрацией в газовой смеси / Давыдов С. Я. — № 2005107861; заявл. 21.03.05; опубл. 10.03.07, Бюл. № 7.
8. Пат. 2194661 РФ. Устройство для подъема сыпучих материалов с повышенной концентрацией в газовой смеси / Давыдов С. Я., Рукомойкин А. А., Пономарев А. В. — № 2000118011; заявл. 06.07.00; опубл. 20.12.02, Бюл. № 35.
9. Пат. на полезную модель 138223 РФ. Устройство для непрерывного подъема сыпучих материалов / Давыдов С. Я., Косарев Н. П., Вальев Н. Г. — № 2013139816/11; заявл. 27.08.13; опубл. 10.03.14, Бюл. № 7.
10. Разумов, И. М. Псевдоожижение и пневмотранспорт сыпучих материалов / И. М. Разумов. — М.: Химия, 1964. — 161 с.
11. Кунин, Д. Промышленное псевдоожижение / Д. Кунин, О. С. Левенишпил; пер. с англ.; под ред. М. Г. Слинько и Г. С. Яблонского. — М.: Химия, 1976. — 448 с.
12. Давыдов, С. Я. Использование кипящего слоя для энергосберегающего пневмоподъема мелкодисперсной пыли / С. Я. Давыдов // Новые огнеупоры. — 2012. — № 9. — С. 17–22.

Davydov, S. Ya. Use of a fluidized bed for the energy-efficient pneumatic transport of fine dust / S. Ya. Davydov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 53, № 5. — P. 292–297. ■

Получено 24.12.13

© С. Я. Давыдов, Н. П. Косарев,
Н. Г. Валиев, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

10-я международная выставка-конференция «Minerals, Metals, Metallurgy & Materials» — MMMM-2014

4–7 сентября 2014 г.

г. Нью-Дели, Индия

<http://ural-cci.ru/activities/>

К. т. н. **В. В. Непомнящий**, к. т. н. **Т. В. Мосина** (✉), к. т. н. **С. М. Волощенко**,
д. т. н. **К. А. Гогаев**, к. т. н. **М. Г. Аскеров**

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

УДК 669.056.9:792-492.2

ЗАВИСИМОСТЬ РЕЖУЩЕЙ И ПОЛИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ МАГНИТНО-АБРАЗИВНЫХ ПОРОШКОВ ОТ ФОРМЫ ЧАСТИЦ И СТРУКТУРЫ

Показано, что при магнитно-абразивной обработке осколочная форма частиц имеет преимущества по сравнению со сферической. Режущими элементами таких порошков являются микровыступы, определяющие шероховатость граней. Уменьшение диаметра частиц при постоянном объеме магнитно-абразивного порошка увеличивает количество режущих центров. Для обеспечения максимального съема на протяжении всего процесса полирования и снижения технологического времени достижения минимального значения Ra необходимо по мере снижения уровня Ra шероховатости использовать магнитно-абразивные материалы с более дисперсным абразивным порошком.

Ключевые слова: магнитно-абразивное зерно, силовые линии магнитного поля, микрогеометрия частиц, режущая способность, шероховатость.

Композиционные магнитно-абразивные материалы (МAM) обеспечивают максимальный съем при различном размере частиц и зависят от условий магнитно-абразивной обработки, размеров рабочих зазоров, величины напряженности магнитного поля. Форма зерен магнитно-абразивных порошков существенно влияет на их режущую и полирующую способность и в значительной мере — на условия их эксплуатации.

Можно утверждать, что магнитно-абразивные зерна на основе железа, в которых преобладает анизотропия формы, располагаются в рабочем зазоре станка своей наибольшей осью параллельно силовым линиям магнитного поля и перпендикулярно к обрабатываемой поверхности. Обработка поверхности осуществляется их микровыступами [1]. На магнитно-абразивное зерно, прижатое к обрабатываемой поверхности, кроме магнитных сил, действует сила трения, отклоняющая его по направлению движения обрабатываемой поверхности.

При этом передний угол резания становится заведомо отрицательным и увеличивается по абсолютной величине, что ухудшает условия резания [2]. Исследования порошков сферической и осколочной формы из сплава альсифер показали (см. таблицу), что осколочная форма имеет

большие преимущества по сравнению со сферической [3].

Для исследований использовали порошки, получаемые по одной технологической схеме. Одинаковый исходный состав и совместное азотирование позволили получать композиционные порошки с различной макрогеометрией зерен, но с близкими параметрами (твердостью, дисперсностью, размерами) частиц абразивного компонента — нитридов кремния и алюминия, карбида кремния (зеленого) с близкими параметрами структуры зерен, в частности плотностью распределения абразивных частиц на поверхности зерен.

Испытанию подвергали порошки зернистостью 200/160. Таким образом, сферические и осколочные порошки различались в основном формой зерен, что и позволило выявить ее влияние на режущую способность. Режущую способность определяли на образцах с исходной шероховатостью $Ra = 0,1 \div 0,12$ мкм. Было установлено, что режущая способность сферических

Свойства порошков сплава альсифер [3]

Способ получения порошка	Форма зерен порошка	Режущая способность, 10^{-6} г/(мм ² ·мин)	
		до азотирования	после азотирования
Распыление расплава	Сферическая	1,24	2,98
Домол в валках прокатного стана	Осколочная	1,80	14,5



Т. В. Мосина
E-mail: mosinatv@ukr.net

порошков повысилась в 2,3 раза, а осколочных пластинчатых приблизительно в 8 раз (см. таблицу). Этот результат можно объяснить тем, что магнитно-абразивные зерна прижимаются к полируемой поверхности преимущественно наибольшей гранью. В этом случае на единицу площади полируемой поверхности приходится значительно большее количество микрорезцов, чем при использовании магнитно-абразивных зерен сферической формы. Такая схема работы магнитно-абразивных зерен, очевидно, реализуется в тех магнитно-абразивных станках, в рабочих зазорах которых имеются зоны с механическим заклиниванием порошка [4, 5].

Таким образом, ориентация частиц, граничащих с полируемой поверхностью, носит направленный характер. При этом вероятность того, что эти зерна расположены своей наибольшей плоскостью параллельно полируемой поверхности, выше, чем вероятность их перпендикулярного расположения. Это можно объяснить проявлением анизотропии формы, которая свойственна порошкам железа. Очевидно, режущими элементами таких порошков являются не макро-, а микровыступы, определяющие шероховатость граней. Предложенная схема работы магнитно-абразивных зерен позволяет сделать вывод о предпочтительности магнитно-абразивных зерен осколочной формы с большими плоскими гранями.

Одним из важнейших факторов, определяющих эксплуатационные характеристики МАМ, являются параметры геометрии (углы и радиусы округления режущих выступов) частиц абразивного компонента, которые в отличие от зерен МАМ не только определяют производительность процесса магнитно-абразивной обработки (МАО), но и микрогеометрию вновь формируемой поверхности. С уменьшением размера зерен углы и радиусы режущих выступов уменьшаются [6, 7]. При исследовании влияния дисперсности частиц абразивного компонента на эксплуатационные характеристики МАМ в качестве абразивного компонента использовали квалифицированный порошок карбида кремния зеленого. МАМ получали методом смешивания в присутствии поверхностно-активного вещества (ПАВ) и термоактивной эпоксидной смолы ЭД-20. Этим МАМ проводили обработку заготовок из стали 45 ($HRC\ 44-46$) с исходной шероховатостью ($Ra = 0,5 \div 1,2$ мкм).

Исследовано влияние зернистости частиц абразивного компонента на режущую способность и максимально достижимую шероховатость. Эти зависимости носят экстремальный характер и достигают максимума при определенном размере (10–50 мкм), что не противоречит ранее полученным результатам для спеченных МАМ с электрокорундом [2]. Экстремальность зависимости достижимой шерохова-

тости от размера частиц абразива объясняется тем, что с возрастанием размера частиц абразива увеличивается глубина микрорезания и, соответственно, повышается величина достижимого значения шероховатости Ra . Одновременно увеличиваются углы и радиусы округления их режущих центров, и при диаметре частицы 24–25 мкм происходит переход от микрорезания к пластическому микродеформированию обрабатываемой поверхности, что согласуется с существующими представлениями о механизме абразивного резания [7, 8]. Величина диаметра частиц абразива компонента, при котором достигается максимальное значение его режущей способности, $d_{кр}$ зависит от параметров геометрии частиц абразива, свойств обрабатываемого материала (твердости, пластичности и т. д.), сил резания и других условий обработки. Увеличение режущей способности МАМ с уменьшением исходного диаметра частиц абразивных композитов d (при $d > d_{кр}$) объясняется тем, что при этом уменьшаются радиусы округления и углы режущих выступов, увеличивается глубина микрорезания и повышается вероятность перехода от пластического деформирования к микрорезанию за счет увеличения коэффициента диспергирования, что подтверждается ростом достигнутого значения Ra .

Уменьшение d при постоянном объемном содержании абразивного компонента увеличивает количество режущих центров, приходящихся на единицу площади полируемой поверхности, что также увеличивает съем металла [2].

Таким образом, максимальной режущей способностью при обработке грубых поверхностей ($Ra = 0,5 \div 1,2$ мкм) обладают МАМ с частицами абразивного компонента размерами 20–50 мкм, а при обработке поверхностей с исходной шероховатостью $Ra < 0,20$ мкм — МАМ с частицами абразивного компонента размером 10 мкм. Учитывая экстремальность зависимостей режущей способности и достижимой шероховатости от размера частиц абразивного компонента при обработке поверхностей с уровнем шероховатости $Ra = 0,5 \div 1,2$ мкм, необходимо компромиссно выбирать значение d , обеспечивающее допустимые уровни достижимой шероховатости и съема. Для обеспечения максимального съема на протяжении всего процесса полирования и снижения технологического времени достижения минимального значения Ra необходимо по мере снижения уровня шероховатости использовать МАМ с более дисперсным абразивным компонентом.

Заключение

Оптимальный размер зерен МАМ, обеспечивающих максимальный съем, определяется в каж-

дом конкретном случае в зависимости от вида МАМ, технологии его получения и условий эксплуатации.

Оптимальная форма композиционных зерен МАМ, обеспечивающая им максимальную режущую способность, — многогранник с плоскими гранями.

Библиографический список

1. **Коновалов, Е. Г.** Чистовая обработка деталей в магнитном поле / *Е. Г. Коновалов, Г. С. Шулев.* — Минск : Наука и техника, 1967. — 125 с.
2. **Барон, Ю. М.** Технология абразивной обработки в магнитном поле / *Ю. М. Барон.* — Ленинград : Машиностроение, 1975. — 128 с.
3. **Крымский, М. Д.** Разработка и исследование композиционных магнитно-абразивных материалов : автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Киев, 1983. — 24 с.
4. **Гридасова, Т. Я.** Методика использования работоспособности магнитно-абразивных порошков / *Т. Я. Гридасова, А. Ф. Жорняк, В. Е. Оликер [и др.]* // Порошковая металлургия. — 1981. — № 4. — С. 73–79.
5. **Кочура, Ю. С.** Исследование процесса магнито-абразивной обработки колец прядильных и кру-

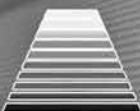
тильных машин : дис. ... канд. техн. наук. — М., 1975. — 150 с.

6. **Ваксер, Д. Б.** Пути повышения производительности абразивного инструмента при шлифовании / *Д. Б. Ваксер.* — М. — Л. : Машиностроение, 1964. — 123 с.
7. **Богомолов, Н. И.** Основные процессы при взаимодействии абразива и металла : автореф. дис. ... докт. техн. наук. — Киев, 1967. — 46 с.
8. **Кремень, З. И.** Абразивная доводка / *З. И. Кремень.* — Киев : Техника, 1974. — 80 с. ■

Получено 09.07.13

© В. В. Непомнящий, Т. В. Мосина,
С. М. Волощенко, К. А. Гогаев,
М. Г. Аскеров, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ТЕРМООБРАБОТКА

Восьмая международная специализированная выставка

Единственная в России
выставка термического
оборудования и технологий

9 - 11 сентября 2014

Россия, Москва, ЦВК «Экспоцентр», павильон 5

9-10 сентября

Международная конференция
«ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ТЕРМООБРАБОТКИ»

Разделы выставки:

- новый раздел Внепечная местная и объёмная термообработка
- Промышленные печи: муфельные, вакуумные, плавильные, шахтные, камерные, электропечи
- Индукционный нагрев: генераторы индукционных токов, индукционные плавильные печи
- Оборудование для химико-термической обработки: азотирования, цементации и т.д.
- Размерная и поверхностная обработка: формообразование, напыление
- Лабораторные печи, сушильные шкафы
- Оснастка для термического оборудования
- Системы нагрева и газоснабжения, горелки, электронагревательные элементы

- Неразрушающий контроль, испытательное оборудование, измерительные системы
- Автоматизация термообработки, системы управления и регулирования
- Энергосберегающие технологии термических производств
- Диагностика, реконструкция и модернизация оборудования
- Закалочное оборудование, масла и среды



новый раздел **Футеровка печей:** огнеупоры, теплоизоляция, клеи, футеровочные работы

Информационная поддержка:





Организатор:
ООО «Выставочная компания «Мир-Экспо»

Тел./факс: 8 499 618 05 65, 8 499 618 36 83
E-mail: info@htexporus.ru | Сайт: www.htexporus.ru | Твиттер: @htexpo_ru



ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

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

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

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

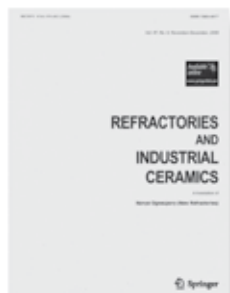
Технические требования к рекламе внутри журнала «Новые огнеупоры» (для каждой страницы)

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

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

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

ВНИМАНИЕ!



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

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

<http://link.springer.com/journal/11148>

Редакция

К 75-летию ВЛАДИМИРА АЛЕКСЕЕВИЧА ПЕРЕПЕЛИЦЫНА

Владимиру Алексеевичу Перепелицыну, доктору геолого-минералогических наук, профессору, главному научному сотруднику ОАО «ВостИО» 30 июня 2014 г. исполняется 75 лет.

В. А. Перепелицын окончил в 1963 г. Свердловский горный институт по специальности «Геология и разведка редких и радиоактивных металлов» и начал работать в Восточном институте огнеупоров инженером-петрографом. В период с 1965 по 1967 г. возглавлял лабораторию физико-химических исследований при центральной заводской лаборатории завода «Магнезит». В ноябре 1967 г. избран по конкурсу начальником петрографической лаборатории Восточного института огнеупоров.

В 1969 г. Владимир Алексеевич защитил кандидатскую диссертацию на тему «Петрографическое исследование некоторых магнезиальных огнеупоров, изготовленных из магнезитов Саткинского месторождения». В 1975 г. ему было присвоено ученое звание старшего научного сотрудника.

В 1989 г. В. А. Перепелицын защитил докторскую диссертацию на тему «Минералого-петрографические основы технологии новых основных огнеупоров», ему была присуждена ученая степень доктора геолого-минералогических наук. В 1994 г. Владимиру Алексеевичу присвоено звание профессора по специальности «Технология керамических, силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

В. А. Перепелицын впервые в нашей стране создал и успешно развивает новое направление в петрографии и технологии технического камня — петрологическое материаловедение, являющееся теоретиче-



ской основой совершенствования состава и структуры огнеупоров, керамики и других разновидностей технического камня. Им разработаны научные основы регулирования состава, структуры, свойств ряда магнезиальных, магнезиальношпинелидных, магнезиальноизвестковых и оксидоуглеродистых огнеупоров. В результате проведенных совместно с технологами института исследований организовано серийное производство высокостойких огнеупоров на предприятиях Урала. Наиболее активно работа по внедрению новых разработок огнеупорных материалов проводится В. А. Перепелицыным в последние 20 лет в ОАО «ДИНУР», где он является организатором и начальником лаборатории материаловедения Инженерного центра. При его участии разработано более 30 новых видов огнеупорной продукции, технологии которых внедрены на предприятии.

В. А. Перепелицын — автор более 600 научных публикаций и 120 авторских свидетельств и патентов на изобретения. Впервые в отечественной практике им подготовлено и издано учебное пособие для технологических и геологических специальностей вузов

«Основы технической минералогии и петрографии», он автор 8 монографий. Под его руководством защищены 6 кандидатских диссертаций.

Владимир Алексеевич Перепелицын — ведущий ученый в области петрологического материаловедения. Он неоднократно принимал участие в различных конференциях, проводимых Российской академией наук, отраслевыми институтами, а также в ряде зарубежных симпозиумов. Он постоянно оказывает методическую помощь предприятиям в проведении петрографических исследований, проводит обучение молодых специалистов. Результаты научных исследований В. А. Перепелицына получили заслуженное признание научной общественно-

сти и имеют важное прикладное значение для предприятий горно-металлургического комплекса. Неоспорим его вклад в изучение техногенных образований Уральского региона и участие в разработках технологии по их использованию.

Широкая эрудиция, большой опыт петрографических исследований, творческий подход к созданию новых материалов, отзывчивость и доброжелательность снискали Владимиру Алексеевичу заслуженное уважение и авторитет среди специалистов и ученых. Он член двух специализированных ученых советов Уральского федерального университета, член редколлегий журналов «Новые огнеупоры» и «Огнеупоры и техническая керамика».

Свой юбилей Владимир Алексеевич встречает в хорошей творческой форме. Администрация и коллективы Первоуральского динасового завода и ВостИО, редакционная коллегия и редакция журнала «Новые огнеупоры» поздравляют Владимира Алексеевича с юбилеем, желают юбиляру здоровья, благополучия, дальнейших творческих успехов в научно-технической деятельности.



Д. т. н. **У. Ш. Шаяхметов**, к. т. н. **А. Р. Мурзакова** (✉)

ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г. Уфа,
Республика Башкортостан

УДК 666.762.1.017:620.173.25

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ И ПОЛЗУЧЕСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Экспериментально исследована высокотемпературная деформация и ползучесть наноструктурированной композиционной керамики на основе оксида алюминия. Разработаны керамические композиционные составы на основе оксида алюминия и неорганического связующего и изучены физико-химические закономерности высокотемпературных процессов при их формировании. Результаты исследования позволяют прогнозировать поведение керамики в службе и оптимизировать технологию изготовления керамических материалов с заданными свойствами.

Ключевые слова: наноструктурированная композиционная керамика, неорганическое связующее, оксид алюминия.

Керамические материалы широко применяются в различных отраслях техники, часто в экстремальных условиях при воздействии термических, механических и других видов нагрузок. При разработке керамических материалов необходимо соблюдать взаимосвязь конструкция – условия эксплуатации – материал. Для керамики особое практическое значение имеет определение прочностных показателей в широком интервале температур. Для определения областей техники, в которых целесообразно использовать керамические композиционные материалы, необходимо изучение деформационных свойств материалов в режиме ползучести и механизмы ползучести при высоких температурах.

Деформируемость относится к процессам, характеризующим поведение материала при приложении внешней механической нагрузки в течение длительного времени. Деформацию и время до разрушения обычно называют долговечностью или длительной прочностью. Фактически ползучесть и долговечность являются показателями, характеризующими поведение материала под нагрузкой вплоть до разрушения в стационарных условиях высоких температур [1]. Определение ползучести и долговечности керамических материалов позволяет прогнозировать поведение материалов в условиях службы.

Наноразмерные структуры, возникающие непосредственно на поверхности твердой фазы, а также в прилегающем слое жидкой фазы, являются определяющими для свойств получаемого материала. Их изучение позволит создавать новые технологии и новые материалы с более высоким уровнем физико-технических свойств. Процессы нанотехнологии перспективны для получения безобжиговых нанокомпозитов. Известно, что повышенные температуры ускоряют диффузионный массоперенос и агрегацию, что приводит к росту наночастиц за пределы наноразмеров. При низких температурах сохранение наноразмеров облегчается. В то же время известно, что наночастицы оказывают сильное влияние на всю систему, т. е. на весь материал, и придают ему новые свойства. Это открывает пути к получению новых нанокомпозитов. Особенности структуры нанокомпозитов заключается в том, что в отличие от традиционной керамики наночастицы обеспечивают спекание и образование прочной структуры в композитах при низких температурах.

Наноструктуры определяют свойства фосфатных материалов, которые известны и широко применяются. В то же время применение новых методов исследования наносистем позволит разрабатывать новые композиты с заданными свойствами. В настоящее время осуществляется изготовление керамических композитов и изделий на неорганических связующих. Изделия малоэнергоемки, технология их безотходна, они находят применение взамен спеченной керамики.

Разработаны безобжиговые композиционные материалы (КМ) на основе оксида алюминия и фосфатных связующих (ФС), которые

✉
А. Р. Мурзакова
E-mail: mursalina@bk.ru

имеют полимерное строение. Твердение этих материалов обеспечивается коллоидными системами (наносистемами).

Модельные эксперименты по изучению ползучести проведены на составах системы тонкомолотый $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ с удельной поверхностью порошка $2,1 \text{ м}^2/\text{г}$ в зависимости от напряжения от 0,04 до 3,2 МПа, температуры испытания и температуры предварительной обработки образцов для определения особенностей и закономерностей ползучести КМ на ФС. Изучено также влияние на ползучесть дисперсности порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, вида и содержания фосфатного связующего. Исследования выполнены на образцах диаметром 20 и высотой 30 мм при использовании трехпозиционной установки, диаметром 36 и высотой 50 или 76 мм при использовании однопозиционной установки.

Изучение ползучести проводили на воздухе в интервале 900–1550 °С через каждые 50 °С. Основные испытания проводили при 28-ч изотермической выдержке под нагрузкой, из которой от 6 до 10 ч приходилось на период неустановившейся ползучести. Для расчета скорости ползучести в установившийся период $\dot{\epsilon}$ использовали данные деформации под нагрузкой за 16-ч период выдержки, т. е. в процессе изотермической выдержки от 12 до 28 ч. Продолжительность отдельных испытаний доходила до 160 ч. В некоторых случаях испытания на ползучесть проводили в течение 12–16 ч.

Первоначально определяли температуру начала деформации под стандартной нагрузкой 0,2 МПа. Модельный состав имел деформацию 0,6 % при 1285 °С (начало размягчения) и 4 % при 1345 °С. Исходя из этих данных, был выбран температурный интервал испытаний на ползучесть от 900 до 1550 °С.

Результаты изучения деформации при нагреве под нагрузкой со скоростью 4 град/мин и в режиме ползучести при выбранных температурах, а также некоторые характеристики композиции до и после испытаний на ползучесть приведены в таблице. При нагреве до 1050 °С под нагрузкой от 0,2 до 0,8 МПа деформация не наблюдается, но ползучесть в изотермических условиях происходит начиная с 900 °С. При повышении температуры до 1100 °С деформация до начала установившейся ползучести увеличивается при всех нагрузках, особенно значительно при нагрузке 0,8 МПа. При 1150 °С и нагрузках 0,4 и 0,8 МПа деформация увеличивается в 10–15 раз по сравнению с деформацией при 1100 °С. Рост деформации наблюдается до 1250 °С. Затем до 1400 °С она остается примерно постоянной. В интервале 1400–1550 °С $\Delta\epsilon_1$ возрастает монотонно и незначительно.

Кинетические кривые деформации при температурах 1100, 1150, 1250 °С и нагрузках 0,2, 0,4 и 0,8 МПа представлены на рис. 1. При 1100

°С и нагрузке 0,8 МПа (см. рис. 1, а, кривая 3) в течение первых 12 ч изотермической выдержки деформация незначительна, при дальнейшей выдержке происходит резкое увеличение деформации в неустановившемся режиме ползучести, что свидетельствует о смене механизма деформирования. По-видимому, в начальный период деформации определяющую роль играет диффузионно-вязкое течение, а через 12 ч активизируется механизм проскальзывания зерен, значительно увеличивающий скорость деформации. При более высоких температурах (см. рис. 1, б, в) механизм проскальзывания является основным в области температур 1150–1250 °С.

Действие механизма проскальзывания обусловлено наличием в составе композиции фосфатов алюминия в форме $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, которые взаимодействуют с Al_2O_3 при температурах выше 900 °С. Температура плавления эвтектики между $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ и AlPO_4 1212 °С [2]. Скорость разложения $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ до 1200 °С мала. Например, потеря массы за 1 ч в результате реакции

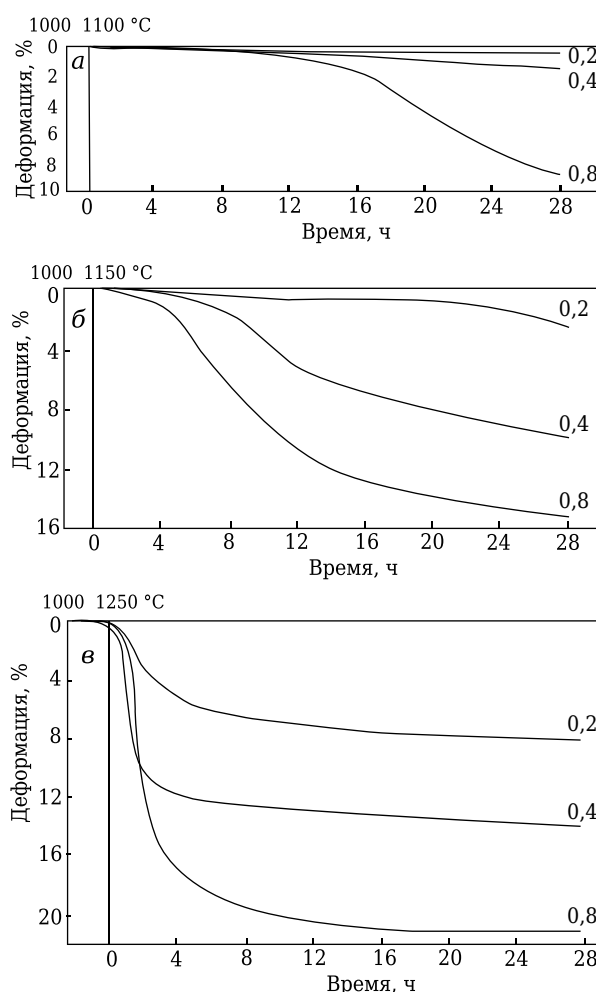


Рис. 1. Деформация композиции $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ (Т : Ж = 2 : 1) при температурах, °С: 1100 (а), 1150 (б), 1250 (в) и под нагрузками, указанными на кривых, МПа

Характеристики деформации под нагрузкой композиции $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ (Т : Ж = 2 : 1) и некоторые ее свойства после испытаний на ползучесть*

Условия испытания		Характеристики деформации			Характеристики после испытаний на ползучесть		
температура, °С	нагрузка, МПа	$\Delta\varepsilon_1$, %	$\Delta\varepsilon_2$, %	$\dot{\varepsilon}$, %/ч	$P_{\text{отк}}$, %	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	W , %
900	0,2	0,120	0,015	0,00094	34,0	1,69	20,2
900	0,4	0,140	0,035	0,00220	34,1	1,68	20,2
900	0,8	0,200	0,055	0,00344	34,8	1,66	20,0
1000	0,2	0,125	0,025	0,00156	34,9	1,66	20,1
1000	0,4	0,145	0,065	0,00406	34,4	1,68	20,4
1000	0,8	0,250	0,075	0,00470	33,7	1,68	19,9
1050	0,2	0,170	0,030	0,00188	35,0	1,66	20,9
1050	0,4	0,200	0,070	0,00438	34,8	1,67	20,9
1050	0,8	0,280	0,087	0,00544	34,4	1,67	21,1
1100	0,2	0,170	0,121	0,0075	32,8	1,69	19,3
1100	0,4	0,340	0,801	0,0500	33,5	1,73	19,3
1100	0,8	0,750	7,880	0,4925	30,8	1,83	16,8
1150	0,2	0,332	1,760	0,1100	28,8	1,86	15,5
1150	0,4	5,372	3,091	0,1940	30,2	1,89	15,9
1150	0,8	11,000	4,161	0,2609	27,1	1,97	13,7
1200	0,2	4,949	1,350	0,0844	30,0	1,86	16,1
1200	0,4	11,300	1,005	0,0625	28,9	1,95	14,8
1200	0,8	14,211	0,800	0,0500	13,6	2,71	14,9
1250	0,2	6,609	0,930	0,0581	29,5	1,90	15,4
1250	0,4	13,321	0,660	0,0412	27,6	2,07	13,3
1250	0,8	20,130	0,870	0,0544	21,7	2,13	10,1
1300	0,2	7,961	0,288	0,0181	28,5	1,92	14,8
1300	0,4	14,681	0,576	0,0362	25,5	2,01	12,6
1300	0,8	21,310	0,624	0,0390	21,5	2,14	13,0
1350	0,2	8,105	0,432	0,0270	31,1	2,02	15,4
1350	0,4	14,981	0,432	0,0271	28,6	2,09	13,6
1350	0,8	21,115	1,072	0,0670	24,3	2,20	11,0
1400	0,2	8,105	0,299	0,0187	31,7	2,01	15,7
1400	0,4	16,111	0,464	0,0290	27,8	2,13	13,0
1400	0,8	21,350	0,690	0,0430	23,1	2,26	10,2
1450	0,2	8,205	0,096	0,0060	30,9	2,00	15,3
1450	0,4	16,250	0,295	0,0187	26,8	2,13	12,5
1450	0,8	23,515	0,585	0,0380	23,4	2,26	10,3
1500	0,2	8,300	0,229	0,0143	30,0	2,02	14,1
1500	0,4	16,700	0,304	0,0190	22,9	2,78	10,8
1500	0,8	26,415	0,688	0,0430	18,0	2,90	7,9
1550	0,2	8,700	0,608	0,0380	26,5	2,10	14,0
1550	0,4	17,300	0,864	0,0540	20,0	2,80	10,0
1550	0,8	26,700	1,216	0,0761	17,9	2,94	7,9

* Образцы до испытания на ползучесть, подвергнутые предварительной термообработке при 300 °С: открытая пористость $P_{\text{отк}} = 34,4$ %, кажущаяся плотность $\rho_{\text{каж}} = 1,68$ г/см³, водопоглощение $W = 20,5$ %, предел прочности при сжатии $\sigma_{\text{сж}} = 29,7$ МПа; $\Delta\varepsilon_1$ — относительное изменение высоты образцов в процессе нагрева под нагрузкой до температуры испытаний и в течение первых 12 ч изотермической выдержки, т. е. за период неустановившейся ползучести; $\Delta\varepsilon_2$ — относительное изменение размеров образцов в период установившейся ползучести (после 12 ч от начала изотермической выдержки до 28 ч), $\dot{\varepsilon}$ — ползучесть за 16 ч в установившемся режиме.

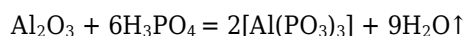


составляет 0,35 % при 1000 °С, 0,7 % при 1100 и 1,2 % при 1200 °С [3].

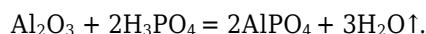
Выделяющийся P_2O_5 интенсивно взаимодействует с Al_2O_3 , образуя AlPO_4 , который медленно кристаллизуется в течение нескольких часов (не менее 10 ч) при температурах его образования. При непрерывном нагреве со скоростью 2–4 град/мин и выдержке в течение 1 ч через каждые 100 °С рентгенографически AlPO_4 обнаруживается при температурах, превышающих примерно на 200 °С температуру его образования.

На термограммах изменение массы в области 1000–1400 °С не обнаружено. При протекании химических реакций подвижность атомов и дефектов увеличена [4]. Образование аморфных фаз снижает эффективную вязкость и когезионную прочность межзеренной фазы при 1100–1300 °С, что обуславливает активизацию механизма проскальзывания при сравнительно небольших напряжениях и резкий рост ползучести в этом интервале.

Следует отметить, что в композиции $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ (Т : Ж = 2 : 1), как показывают расчеты, после полного удаления воды (к 800 °С) содержание фосфатов алюминия составляет 28,7 % по реакции



и около 40 % по реакции



Поскольку, по данным рентгенофазового, ИК-спектрального и бумажно-хроматографического анализов, при 800–1000 °С в композиции содержатся орто- и метафосфат-анионы, можно считать, что содержание фосфатов колеблется от 28,7 до 40 %.

Следовательно, в рассматриваемой композиции $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ состав и свойства фосфатов алюминия существенно влияют на деформационные процессы, в том числе на высокотемпературную ползучесть композиции.

Анализ кривых деформации (см. рис. 1) свидетельствует, что при нагреве до 1100 °С и изотермической выдержке в течение 12 ч степень взаимодействия $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ с Al_2O_3 недостаточна, чтобы повлиять на скорость деформации. При 1100 °С и нагрузке 0,8 МПа после 12 ч выдержки начинается рост скорости деформации, а при 0,4 МПа заметное увеличение деформации наблюдается после 16 ч выдержки. При нагрузке 0,2 МПа действие этого механизма не проявляется до 28 ч выдержки. Повышение температуры нагрева и изотермической выдержки всего на 50° (см. рис. 1, б) обуславливает начало проявления этого механизма уже при меньшей

продолжительности изотермической выдержки. Например, при нагрузке 0,4 МПа (см. рис. 1, б, кривая 2) — через 4 ч выдержки. При изотермической выдержке до 22 ч проскальзывание зерен происходит при нагрузке 0,2 МПа. Результаты испытаний при 1250 °С показывают (см. рис. 1, в), что механизм проскальзывания при всех нагрузках является основным с начала изотермической выдержки.

Из кривых деформации при нагреве до 1300 °С под нагрузкой и в режиме ползучести следует (рис. 2), что процессы уплотнения в композиции $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ (Т : Ж = 2 : 1) протекают интенсивно (см. рис. 2, кривая 5), обуславливая ее усадку, а приложенные нагрузки вызывают значительные деформации в режиме неустановившейся ползучести. При нагрузке 1,2 МПа (см. рис. 2, кривая 4) механизм проскальзывания начинает действовать при 1050 °С и в течение 16 ч изотермической выдержки деформация составляет 32 %. Высота образцов уменьшается с первоначального (30 мм) до 20,2 мм, диаметр — с 20 до 19 мм. Следовательно, в этом случае механизм проскальзывания зерен, имеющий преобладающее значение в процессе неустановившейся деформации и стремящийся увеличить диаметр образца, придать образцу бочкообразную форму, сменяется механизмом диффузионно-вязкого течения в режиме установившейся ползучести (при выдержках более 12 ч).

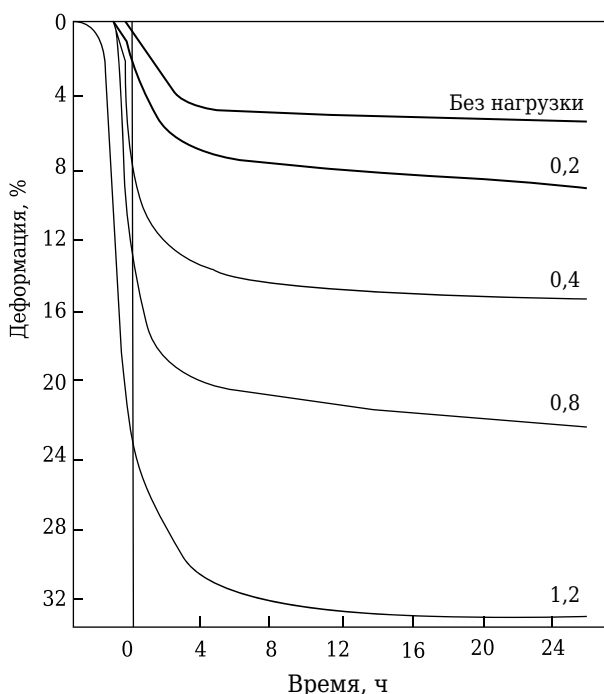


Рис. 2. Деформация композиции $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ (Т : Ж = 2 : 1) при нагреве и ползучести (1300 °С) под нагрузками, указанными на кривых, МПа

Экспериментальные исследования и расчетные значения параметров позволили установить две температурные области деформации, различающиеся характером закономерностей ползучести в зависимости от первичной температуры обработки фосфатных композиций. Первая область деформации характерна для композиций с неустойчивыми структурой и фазовым составом, когда их термообработка произведена при температурах от 300 до 800 °С. Вторая область деформации характерна для композиций со сравнительно стабильными структурой и фазовым составом, подвергнутых первичной термообработке при температурах выше 1000 °С. Это обуславливает характер закономерностей ползучести, приближающийся к закономерностям для керамики.

Эксперименты по изучению высокотемпературной деформации и ползучести наноструктурированной композиционной керамики на основе оксида алюминия были проведены с целью прогнозирования поведения ее в службе и для оптимизации технологии изготовления материалов с заданными свойствами. Разработаны наноструктурированные керамические композиционные составы на основе оксида алюминия и фосфатного связующего, из которых изготовлены огнеупорные изделия: керамические спираледержатели для нагревательных элементов, температура службы которых до 1900 °С (рис. 3), огнеупорные поризованные плиты (рис. 4), горелочные камни (рис. 5). По физико-техническим показателям данные изделия не уступают импортным аналогам.

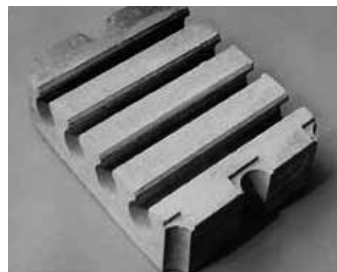


Рис. 3. Спираледержатель

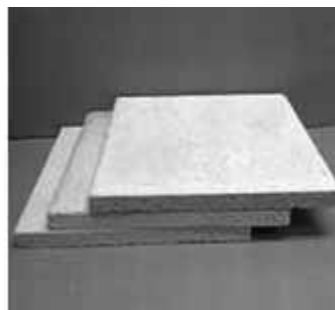


Рис. 4. Поризованные плиты



Рис. 5. Горелочные камни

Библиографический список

1. **Шаяхметов, У. Ш.** Деформация и ползучесть керамических материалов : учеб. пособие / У. Ш. Шаяхметов, В. С. Бакунов, А. Р. Мурзакова [и др.]. — Уфа : РИЦ БашГУ, 2013. — 82 с.
2. **Торопов, Н. А.** Диаграммы состояния силикатных систем : справочник / Н. А. Торопов, В. П. Барзакоский, В. В. Лапин [и др.]. — Л. : Наука, 1969. — Вып. 1. — 372 с.
3. **Бакунов, В. С.** Влияние точечных дефектов на ползучесть керамики / В. С. Бакунов, А. В. Беляков // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 5. — С. 11–20.

4. **Шаяхметов, У. Ш.** Технология изготовления и деформация под нагрузкой безобжиговых керамических композиций / У. Ш. Шаяхметов, Р. А. Амиров, Ф. Ш. Исхаков [и др.] // Современное состояние теории и практики сверхпластичности материалов : тр. Межд. науч. конф. — Уфа : Гилем, 2000. — С. 333–339. ■

Получено 18.03.14

© У. Ш. Шаяхметов, А. Р. Мурзакова,
2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

	VI международный конгресс и выставка «Цветные металлы-2014» 16–19 сентября 2014 г. г. Красноярск, Россия
http://nfmsib.ru/	

Д. т. н. **В. Н. Соков** (✉), к. т. н. **В. В. Соков**

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

УДК 666.762.11:666.974.2]:666.98:666.762.1-494

ТЕРМОСТОЙКИЙ КОРУНДОВЫЙ БЕТОН, АРМИРОВАННЫЙ ВОЛОКНАМИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, СИНТЕЗИРУЕМЫМИ В МАТРИЦЕ ПРИ ОБЖИГЕ. ЧАСТЬ 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ПОВЫШЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ, ДИСПЕРСНО АРМИРОВАННЫХ ВОЛОКНОМ*

Рассмотрены различные стадии деформации бетона, армированного волокнами. Очевидно, что при определенных условиях их размещения в матрицах можно существенно улучшить механические показатели изделий и сдерживать образование в них трещин. Необходимо, чтобы композиция вела себя как структурно единый материал с одинаково прочным сцеплением на границе раздела между волокнами и матрицей.

Ключевые слова: деформации, дисперсное армирование, матрица, бетон, напряжение, трещины, правила смеси, композиция, нарастающее разрушение, термостойкость.

В публикации [1] подчеркивается, что относительное объемное содержание волокон в композиции должно быть достаточно большим, чтобы доля нагрузки, воспринимаемая волокном, была максимальной. Однако если содержание волокон в материале превышает некоторый уровень, то это может привести к ухудшению свойств материала вследствие того, что матрица будет не в состоянии смочить и пропитать пучки волокон. В результате этого сцепление волокон с матрицей уменьшится и в композиции могут образоваться пустоты.

В публикации [1] рассматриваются четыре стадии деформации при работе армированных волокнами конструктивных материалов: 1 — упругая деформация волокон и матрицы; 2 — упругая деформация волокон и пластическая деформация матрицы; 3 — пластическая деформация волокон и матрицы; 4 — разрушение композиции.

* Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 5 за 2014 г.

Модуль упругости композиции E_c на стадии 1 определяют исходя из «правила смеси», т. е. считают, что модуль композиции распределяется между волокнами и матрицей:

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m,$$

где E_f , E_m — модули упругости волокон и матрицы соответственно; V_f , V_m — объемная доля волокон и матрицы соответственно.

На стадии 2 кривая деформирования матрицы уже нелинейна, и модуль упругости композиции вычисляют в каждой точке кривой по формуле

$$E_c = E_f V_f + (d\sigma_m / de_m) ef \cdot V_m,$$

где $d\sigma_m / de_m$ — тангенс угла наклона деформационной кривой матрицы при деформации ef .

Выведенные с учетом этих соображений аналитические зависимости для определения прочности композиции σ_c и модуля упругости E_c композиции относят к тем случаям, когда композиция включает достаточно пластичную матрицу, способную воспринимать совместно с армирующими ее волокнами большие напряжения без образования трещин. Обычно при армировании подобной матрицы хрупкими волокнами стадии 3 в работе композиционного материала не бывает. При пластичных волокнах на стадии 3 E_c выражают так же, как модуль композиции на стадии 2. Такие принципы работы с учетом соответствующих корректив могут быть распространены и на композиции с матрицей



В. Н. Соков
E-mail: sersok_07@mail.ru

на основе бетонных материалов. Следует полагать, что при дисперсном армировании бетонной сравнительно хрупкой матрицы высокопрочными и высокомодульными волокнами, имеющими более высокие, чем бетон, значения предельных деформаций при растяжении, стадии 3 при действии кратковременных нагрузжений не будет.

Представляет интерес последовательность разрушения композиции и взаимосвязь между прочностью волокон и прочностью композиционного материала. Простейшая модель разрушения композиции, основанная на предположении, что во всей композиции существует одинаковая деформация и по достижении разрушающей нагрузки разрываются только волокна, не лишена недостатков и позволяет использовать «правило смеси». Наиболее перспективные для создания композиционных материалов высокопрочные и высокомодульные волокна обычно обладают свойствами хрупкого разрушения с присущим для таких материалов статистическим распределением дефектов. При растяжении композиционного материала разрыв волокна произойдет в точке одного из серьезных дефектов, после чего в прилежащем к месту разрушения объеме материала напряжения существенным образом перераспределяются.

Возможны различные варианты поведения композиции. Большие касательные напряжения на поверхности раздела могут привести к нарушению сцепления по этой поверхности, распространяющемуся по длине волокна и снижающему эффективность его работы на участке значительной протяженности. Если этого не произошло, то увеличение нагрузки может вызывать последующее накопление разрывов волокон. Полагают, что композиция в этом случае разрушается в тот момент, когда нарастающее разрушение волокон при росте нагрузки настолько уменьшит их длину, что дальнейшее повышение нагрузки не может быть передано волокнам прежде всего из-за того, что при этом будет достигнут предел прочности матрицы на сдвиг. По последней гипотезе разрывы волокон в конечном счете приводят к сдвиговому разрушению матрицы и, соответственно, к разрушению композиционного материала в целом.

Возможность использования теоретических представлений, основывающихся на принципах «правила смеси», для композиций с хаотичным армированием короткими волокнами ограничена, поскольку указанные представления основываются на предположениях о непрерывном и ориентированном армировании матрицы композиционного материала. Вместе с тем описанные механизмы разрушения подобных материалов могут иметь место и при хаотичном армировании.

Многочисленными работами установлено, что поведение композиций, армированных во-

локнами ограниченной длины, не описывается вышеприведенными соотношениями, если длина волокон L не превосходит критической длины $L_{\text{крит}}$, поскольку напряжения σ_f на концах волокон ограниченной длины меньше максимального напряжения $\sigma_{f\text{max}}$ в непрерывном волокне. Для обеспечения эффективности работы таких волокон необходимо закрепить их в матрице. Процесс зависит от прочности сцепления между волокном и матрицей и лимитируется величиной касательных (скалывающих) напряжений τ на поверхности раздела в композиционном материале. Другими словами, отношение длины волокон к их диаметру в основном определяет, произойдет ли разрушение вследствие нарушения сцепления между волокном и матрицей (раствором, бетоном) или из-за разрыва волокон.

Волокно с более высоким по сравнению с матрицей модулем упругости ограничивает свободное удлинение матрицы в соседней с волокном области. При упругой деформации матрицы касательные напряжения у концов волокон на поверхности раздела будут иметь пики, быстро снижающиеся с приближением к середине волокон. Наоборот, растягивающие напряжения в волокне в этой стадии сравнительно быстро достигают максимальных значений. Их величина постоянна во всей средней части волокна. При упругопластической деформации матрицы необходима большая длина волокна для восприятия тех же усилий. В этом случае среднее напряжение в волокне ограниченной длины σ_f будет выражаться соотношением

$$\sigma_f = \sigma_f (1 - L_{\text{крит}} / 2L).$$

Для того чтобы в волокне были достигнуты предельные значения предела прочности при растяжении необходимо при прочих равных условиях обеспечить соблюдение условия

$$L_{\text{крит}} / d_f = \sigma_{f\text{max}} / 2\tau_{\text{м.у}},$$

где $\sigma_{f\text{max}}$ — предельная прочность при растяжении или предел текучести волокна; $\tau_{\text{м.у}}$ — средняя величина прочности сцепления между волокном и растворной частью материала

Отсюда следует, что целостность композиционного материала нарушится по виду разрушения 2, т. е. вследствие разрыва волокон, в том случае, если отношение длины волокна к его диаметру превышает значение $\sigma_{f\text{max}} / 2\tau_{\text{м.у}}$. Напряжение $\tau_{\text{м.у}}$ можно уподобить также прочности поверхности раздела при сдвиге.

Как уже отмечалось, важным фактором для оценки конечных свойств композиционных материалов является степень их объемного армирования. При малом содержании волокон подобные материалы могут разрушиться при весьма малых напряжениях. Здесь необходимо принимать во внимание, что бетонные материалы име-

ют меньшую величину предельных деформаций при растяжении: около 0,02 % по сравнению с 2 % для стекла, 3–4 % для стали и 10 % для полипропилена. В бетонной матрице образуются трещины и волокна, охватывающие (перекрывающие) трещину, должны воспринимать при этом всю нагрузку. Армирование считают эффективным в том случае, если волокна способны самостоятельно нести нагрузку, которую воспринимал бетон до появления трещин. Необходимое для этого количество волокон называют оптимальным или критическим [1, 2]. При содержании волокнистой арматуры в материале ниже оптимального уровня повышения предела прочности при растяжении материала ожидать не следует.

Полагают [3], что критическая доля волокон в бетонном материале может быть определена из соотношения

$$P_m = [P_f - (m - 1) P_m],$$

где P_m — напряжения в бетоне (матрице); P_f — эффективная предельная прочность волокон; m — отношение модулей упругости E_f / E_m .

Как видно, критическая доля волокон возрастает с увеличением m , и при одинаковых значениях эффективной предельной прочности она выше для более упругих волокон.

Повышение прочности материала при увеличении объемного содержания волокон может быть условно выражено графически (рис. 1). Критическое содержание армирующих волокон определяется на графике пересечением линий, характеризующих изменения прочности бетона и волокон при изменении их взаимного объема в композиции. Исходя из «правила смеси» прочность материала в данном случае может быть выражена таким образом:

$$\sigma_c = \sigma_m (1 - V_f) + \eta \sigma_f V_f,$$

где σ_m , σ_f — напряжение в матрице и волокнах соответственно; V_f — объемное содержание волокон; η — коэффициент, учитывающий ориентацию волокон.

В работах [4, 5] отмечается, что повышение объемного содержания волокон до оптимального уровня, приводящее к увеличению прочности материала при растяжении, относится в основном к статической прочности. Наряду с этим указывается, что даже при относительно низком объемном содержании волокнистой арматуры в бетоне могут быть существенно улучшены такие его механические показатели, как ударная вязкость и сопротивление распространению трещин.

Когда волокна ориентированы в бетонной матрице произвольно, следует учитывать, что определенная их часть не принимает участия в сопротивлении трещинообразованию. Критиче-

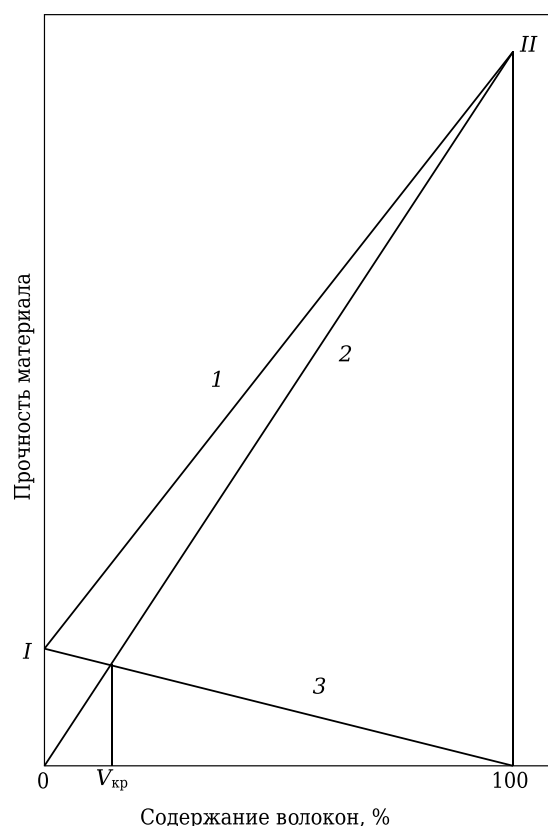


Рис. 1. Характер изменения прочности композиционного материала от содержания армирующих волокон [5]: 1–3 — нагрузка, воспринимаемая композицией, волокном и раствором соответственно; I — прочность раствора, бетона; II — прочность волокна; $V_{кр}$ — критический объем волокон

ское содержание волокон в этом случае должно быть принято в 2,47 раза большим по сравнению с соответствующим содержанием волокон, ориентированных в одном направлении.

В работе [6] выведена формула для определения прочности композиции σ_c (дискретное армирование) в зависимости от объемного содержания волокон V_f и отношения L/d , L и d — длина и диаметр волокон соответственно:

$$\sigma_c = A\sigma_m(1 - V_f) + BV_f L/d,$$

где A , B — константы, определяемые экспериментально с учетом характера изменения прочности материала в зависимости от изменения армирования в процентах и отношения L/d ; d — диаметр волокон; σ_m — критические напряжения для матрицы.

Максимальное значение константы A равно единице. Константа B обусловлена величиной сцепления волокон с матрицей и характером размещения волокон в материале. Чем выше уровень сцепления между волокнами и бетоном

и чем строже направленность (ориентация) волокон в матрице, тем выше значение константы B . Константа B выражается в тех же единицах, что и напряжение.

И. В. Ромуальди и И. А. Мандель [6] полагают, что прочность при растяжении армированных проволокой бетонных материалов зависит от среднего расстояния между геометрическими центрами проволок. Установлено, что при уменьшении расстояния между волокнами прочность композиции существенно возрастает (рис. 2), хотя объемное содержание волокон в ней может оставаться неизменным (при использовании более тонких волокон). Исходя из проекции произвольно ориентированного элементарного волокна в системе пространственных координат, было выявлено, что в работе материала в любом заданном направлении может принять эффективное участие только 41 % таких волокон. При этом среднее расстояние между их геометрическими центрами может быть выражено в виде

$$S = 13,8 d \sqrt{1/v},$$

где S — ширина трещины; d — диаметр волокнистой арматуры; v — объемное содержание волокон, %.

Увеличение прочности бетона при растяжении становится ощутимым при расстоянии между волокнами менее 1,25 см.

В настоящее время еще не разработано единой теории армирования волокнами, и представления, объясняющие поведение композиций при нагружении, довольно противоречивы. В то же время очевидно, что волокна при определенных условиях их размещения в бетонных матрицах в ряде случаев позволяют существенно улучшить их механические показатели.

Повышение прочности при растяжении бетонов при введении в них волокон И. В. Ромуальди и его сотрудники объясняют прежде всего тем,

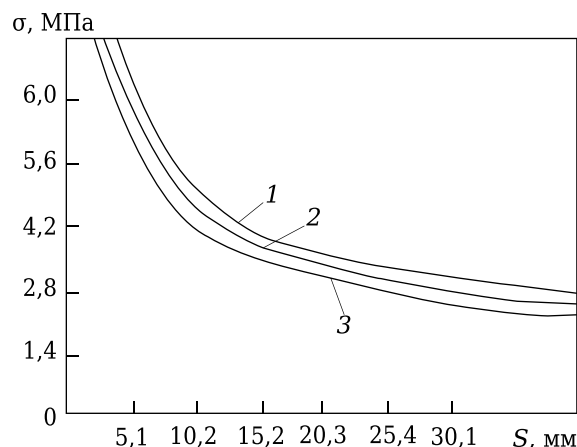


Рис. 2. Теоретические значения напряжений в армированном бетоне в момент образования первой трещины: 1–3 — содержание волокон 9,5, 7,5 и 2,5 % соответственно [6]

что волокна сдерживают образование трещин. На основании теоретических и экспериментальных исследований [6] ими было установлено, что при равномерном распределении армирующего материала в матрице эффективность работы композиции обратно пропорциональна корню квадратному из среднего расстояния между геометрическими центрами волокон. Это условие характеризует уровень напряжений, определяющих возможность распространения трещин в бетоне за пределы зоны, ограниченной соседними волокнами. Очевидно, что наибольший интерес при этом представляют волокна с очень большим отношением площади их поверхности к объему. Необходимо, чтобы композиция вела себя как структурно-единый материал. Для этого следует обеспечить при ее изготовлении сплошное и одинаково прочное сцепление на границе раздела между волокнами и матрицей.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. Современные композиционные материалы / под ред. Л. Браутмана и Р. Крона. — М. : Мир, 1970. — 672 с.
2. Уолтен, Дж. Волокнистые композиционные материалы / Дж. Уолтен, У. Корбетт ; пер. с. англ. ; под ред. С. З. Бокштейна. — М. : Мир, 1967. — 284 с.
3. Coble, R. I. Fibrous Concrete in the USA and UK / R. I. Coble, W. D. Kingeri // Precast concrete. — 1972. — № 10. — P. 613–616.
4. Gurrich, P. H. Properties of steel fibre reinforced mortar and concrete / P. H. Gurrich, M. A. I. Adams // Concrete. — 1973. — Vol. 7, № 4. — P. 51–53.

5. Shan, S. P. Concretoreforzado con fibras / S. P. Shan, B. Rongon // ACI Jornal. — 1971. — Vol. 68, № 2. — P. 126–175.

6. Romyaldy, J. B. The use of fiber reinforced concrete in road constructions / J. B. Romyaldy, J. B. Mandel // ACI Jornal. — 1964. — Vol. 61, № 6. — P. 657–670. ■

Получено 12.03.14

© В. Н. Соков, В. В. Соков, 2014 г.

Д. т. н. Г. Д. Семченко¹ (✉), И. Ю. Шутеева¹, д. т. н. М. И. Рыщенко¹,
к. т. н. О. Н. Борисенко²

¹ Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина

² Харьковский национальный экономический университет, г. Харьков, Украина

УДК 666.762.1+666.762.852].001.5

ФОРМИРОВАНИЕ ЗАДАННОГО ФАЗОВОГО СОСТАВА МАТЕРИАЛА ИЗ МОДИФИЦИРОВАННОГО АЛКОКСИДОМ КРЕМНИЯ ПОРОШКА ТУГОПЛАВКОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ И ЗОЛЬ-ГЕЛЬ КОМПОЗИЦИЙ

Создание керамики и огнеупоров с улучшенными физико-механическими свойствами возможно при использовании в их технологии наноматериалов. Предлагается введение наночастиц SiC в шихты керамических материалов путем использования модифицированных порошков заполнителей. Модифицирование заполнителей тетраэтоксисилом при измельчении приводит к нарушению кристаллической структуры порошков и механохимическому синтезу SiC. Количество синтезированного при этом β -SiC зависит от количества модифицирующей добавки. Приведены результаты фазового состава модифицированного заполнителя до и после термообработки при 1000 °С, установлена термостабильность механохимически синтезированного SiC. Показано, что спекание модифицированного электрокорунда с ростом количества синтезированных наночастиц карбида кремния ухудшается. Показана разница в формировании фазового состава при термообработке смесей модифицированного и обычного тонкомолотого электрокорунда с золь-гель связующим при обжиге до 1600 °С. Синтез наночастиц карбида кремния в обоих случаях не превышает 5–7 %. Даны рекомендации по использованию корундового заполнителя с разным количеством модифицирующей добавки.

Ключевые слова: заполнитель, модифицирование, тетраэтоксисилан, синтез, наночастицы β -SiC, спекание порошков, фазовый состав.

Научно-технический прогресс в области новой техники и во многих отраслях промышленности невозможен без создания композиционных материалов с заданными свойствами. Разработка новейших технологий и импортозамещающих материалов для разных отраслей промышленности, в том числе и для металлургии, — основная задача керамического материаловедения. Использование механохимии и золь-гель процесса при создании композиционных материалов позволяет значительно улучшить их физико-механические свойства и эксплуатационные показатели за счет создания заданных структур и синтеза заданных фаз.

Использование золь-гель процесса и механохимических воздействий для интенсификации синтеза заданных тугоплавких соединений и создания структур, обеспечивающих улуч-

шение физико-механических свойств композиционных материалов, огнеупоров и покрытий, весьма перспективно [1–8].

Исследования показали [3, 4, 6], что в процессе модифицирования порошков тугоплавких соединений, таких как корунд, карбид кремния, нитрид кремния и другие, при их измельчении с добавкой элементоорганических веществ, в том числе тетраэтоксисилана (ТЭОС) или этилсиликатов, происходят нарушения структуры кристаллической решетки соединений систематического или несистематического характера, аморфизация поверхности заполнителей, а также синтез наночастиц β -SiC, оксинитрида кремния и некоторых других фаз в зависимости от вида заполнителя и термодинамической возможности взаимодействия компонентов заполнителя с кремнеземом при определенных температурах. Хорошим примером формирования заданных фаз композиционного материала является использование в качестве заполнителя модифицированного ТЭОС или этилсиликатом порошка электрокорунда в первую очередь из-за того, что дифракционные пики α - и β - Al_2O_3 не совпадают с пиками механохимически синтезирующегося β -SiC [3], что дает возможность сле-



Г. Д. Семченко
E-mail: sgdc.ceram@mail.ru

доть за синтезом наночастиц карбида кремния как в процессе механохимической активации, так и при термообработке гелей и их смесей с заполнителем.

Установлено [3], что в процессе механохимического воздействия уже после 1 ч измельчения электрокорунда с добавкой всего 1 % ТЭОС синтезируются наноразмерные частицы β -SiC и оксинитрида кремния. Результаты исследований модифицированного электрокорунда представлены на рис. 1.

При взаимодействии модифицированного электрокорунда, в котором уже механохимически синтезированы наночастицы β -SiC и Si_2ON_2 , с кремнеземом золь-гель связующего при температуре термообработки 1000 °С методом рентгенофазового анализа (РФА) образования муллита не обнаружено (рис. 2), но термостабильные механохимически синтезированные соединения β -SiC и Si_2ON_2 на дифрактограммах корундовой матрицы присутствуют.

Взаимодействие корунда с аморфным SiO_2 , входящим в состав золь-гель композиций, физико-химические процессы, происходящие при термообработке смесей корунда и вышеупомянутых композиций, представляют определенный научный интерес. Термодеструкция золь-гель композиций влияет на разупрочнение и спекание самотвердеющих масс, их высокая смачивающая способность дает возможность равномерно распределить эти композиции тонким слоем по поверхности электрокорунда, как модифицированного, так и не модифицированного элементоорганическим веществом. В процессе поликонденсации полиэтоксисиланов [7] вокруг зерен электрокорунда, в дефектах структуры и на поверхности которого есть зародыши механохимически синтезированных кристаллов оксинитрида кремния и β -SiC, происходит поликонденсация продуктов гидролиза ТЭОС, и в результате образуется сетчатый каркас из полисилоксановых связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$. Их образование обеспечивает высокие прочностные характеристики образцов из этих масс.

Золь-гель композиции стехиометрического состава обеспечивают более высокие показатели прочности отливок. Поскольку обмазки состоят из смесей тонкомолотого электрокорунда с золь-гель композициями, то процессы термодеструкции гелей в них сдвигаются в область более высоких температур как при нагревании на воздухе, так и при термообработке в разных средах в сравнении с чистыми гелями. Термодеструкция при нагревании происходит труднее, особенно при повышенных скоростях подъема температуры.

Термодеструкция продуктов поликонденсации гидролизата ЭТС-32/80 при нагревании сопровождается экзотермическим эффектом при 360 °С. При больших скоростях нагрева и захвате в кристаллитный гелевый каркас эток-

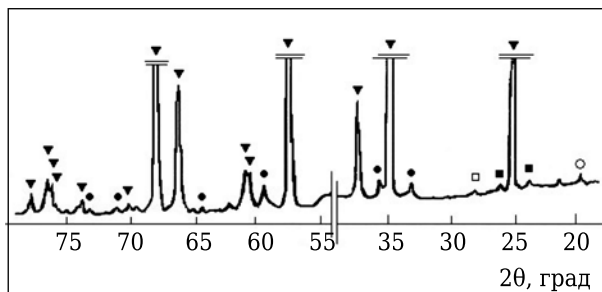


Рис. 1. Фазовый состав электрокорунда, модифицированного 1 % ТЭОС, после 1 ч измельчения: ▼ — α - Al_2O_3 , ● — β -SiC, ○ — Si_2ON_2 , ■ — муллит, □ — Si

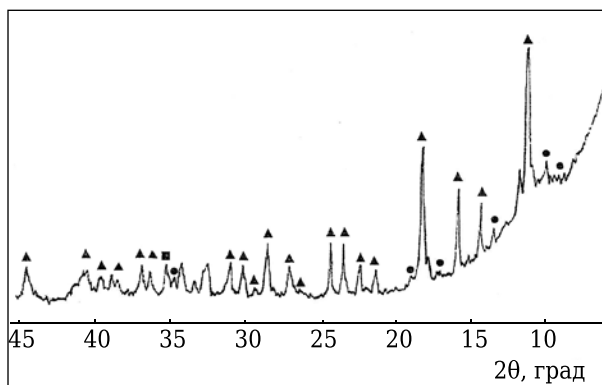


Рис. 2. Фазовый состав смеси модифицированного электрокорунда и золь-гель композиции ЭТС-32/80 после термообработки при 1000 °С: ▲ — Al_2O_3 , ● — Si_2ON_2 , ■ — β -SiC

сигрупп ($-\text{OC}_2\text{H}_5$) гарантируется создание в нем клатратов радикалов ($-\text{CH}_3$), которые являются источником углерода для синтеза SiC в матрицах с использованием любых заполнителей. Образование клатратов ($-\text{CH}_3$) в гелевом кластере с последующим созданием органонеорганического комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n$ гарантирует самармирование матриц наночастицами β -SiC, а наличие аморфного кремнезема интенсифицирует спекание матриц. При взаимодействии аморфного кремнезема с дефектным поверхностным слоем корунда наблюдается низкотемпературный синтез муллита даже при взаимодействии золь-гель композиций с немодифицированным электрокорундом (рис. 3).

Исследования фазового состава обожженных масс методом РФА и петрографические исследования показали, что муллит наблюдается при всех температурах термообработки смесей модифицированного заполнителя с золь-гель композициями. При 1100 °С муллит наблюдается в количестве 3–4 % как в образцах на основе модифицированного электрокорунда, так и в образцах на основе тонкомолотого электрокорунда и связующей золь-гель композиции ЭТС 32/80. С повышением температуры фазовый состав материалов из этих масс изменяется по-

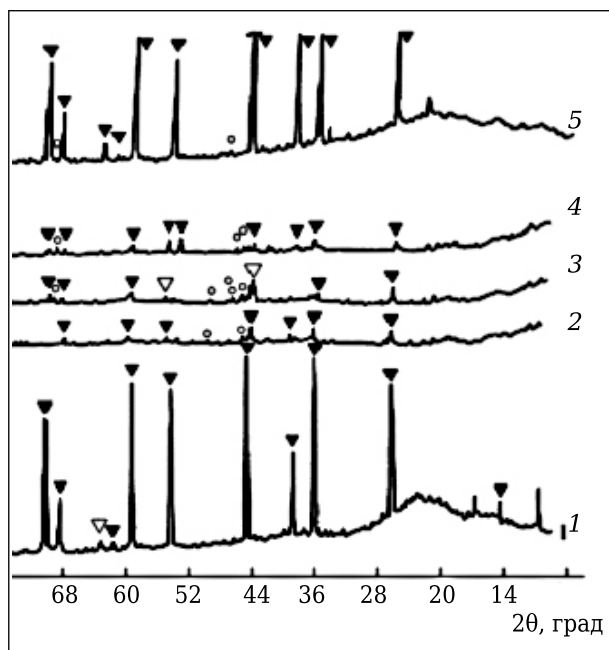


Рис. 3. Дифрактограммы «in situ» смеси электрокорунда и золь-гель связующего при температуре термообработки, °С: 1 — 900; 2 — 1000; 3 — 1100; 4 — 1200; 5 — 1300. Фазы: ▼ — α - Al_2O_3 ; ○ — муллит; ▽ — β - Al_2O_3

разному. В образцах из массы электрокорунда, модифицированного ТЭОС, и золь-гель композиции ЭТС 32/80, пропитанной после сушки еще и раствором ЭТС 32/80-В, наблюдается интенсификация муллитобразования. Количество муллита с повышением температуры растет до 60 % (см. табл. 1). При этом количество расплава увеличивается с подъемом температуры на 500 °С незначительно: с 3–4 до 5–6 % при сохранении β -SiC в количестве около 5 %. В этих массах присутствует β -SiC, зародыши которого образовались в процессе механохимического синтеза из органонеорганического комплекса $(-\text{CH}_3)(\text{SiO}_2)_n$. Важно отметить, что в результате спекания образуется плотно спеченный сросток корундовых зерен, проросший муллитовыми новообразованиями в виде частиц размерами 5–8 мкм и нитевидных кристаллов размерами

Таблица 1. Фазовый состав массы на основе модифицированного электрокорунда и золь-гель композиции

Фаза	Содержание фазы, мас. %, после обжига при температуре, °С				
	1000	1100	1300	1500	1600
Корунд	89–93	84–85	43–45	28–29	24–26
Муллит	1–2	3–4	43–44	53–56	59–60
Расплав	—	3–4	4–5	5–6	7–8
Криптокристаллическое вещество	1–2	1–2	3–4	3–5	—
β -SiC	2–3	3–4	4–5	4–5	4,5–6
β -кristобалит	3–4	1–2	—	—	—

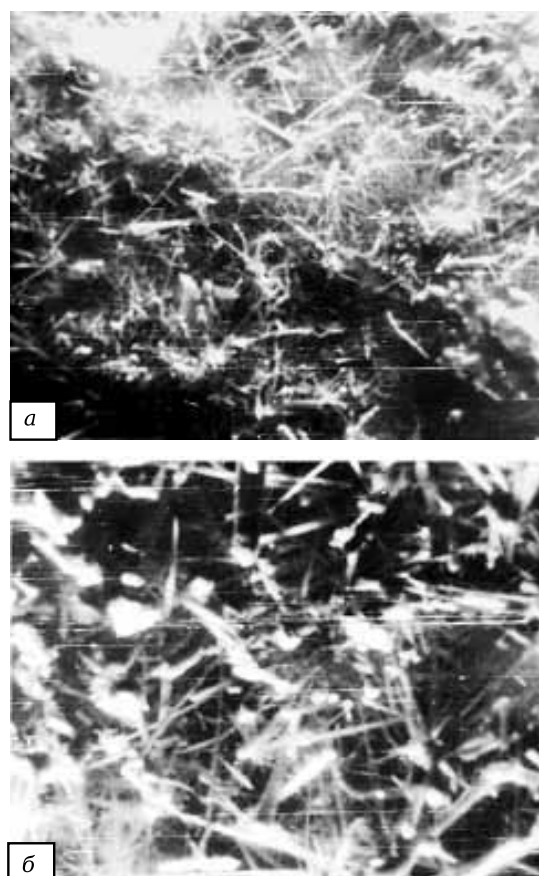


Рис. 4. Синтез муллита в массах на основе модифицированного электрокорунда и золь-гель композиции ЭТС-32/80: а — $\times 2800$; б — $\times 12000$

от 8–15 до 25 мкм (рис. 4). Количество расплава начинает возрастать при температурах выше 1500 °С, но оно не превышает 8 % при 1600 °С.

Фазовый состав образцов из массы на основе тонкомолотого корунда и золь-гель композиции ЭТС-32/80 представлен корундом, муллитом, β -SiC, расплавом и криптокристаллическим веществом (табл. 2).

С ростом температуры содержание корунда уменьшается с 83 (при 1100 °С) до 67 % (при 1600 °С), при этом количество расплава также

Таблица 2. Фазовый состав массы из тонкомолотого электрокорунда и золь-гель композиции

Фаза	Содержание фазы, мас. %, после обжига при температуре, °С					
	1000	1100	1300	1400	1500	1600
Корунд	87–89	83–86	80–84	77–80	74–77	67–70
Муллит	3–4	4–5	5–6	7–8	10–12	13–15
Расплав	—	3–4	3–4	5–6	6–7	7–8
Криптокристаллическое вещество	2–3	3–4	4–5	4–3	2–3	2–3
β -SiC	4–5	4–5	4–5	4–5	4–5	4–5

возрастает с 4 до 8 %, но не превышает 8 %. Количество β -SiC при 1100–1500 °C постоянно и только при 1600 °C возрастает на 0,5–1 %. Количество муллита увеличивается с 6 до 15 % при повышении температуры термообработки с 1300 до 1600 °C (см. табл. 2). В этом составе отсутствует β -кристобалит. Вероятно, он входит в криптористаллическое вещество. РФА указывает на присутствие α -кварца и стишовита при более высоких температурах. Присутствие SiO_2 в различных полиморфных фазах может оказывать влияние на увеличение количества расплава при повышении температуры.

Механохимическая активация порошка электрокорунда и использование ультрасперсного аморфного высокоактивного кремнезема, образующего расплав [1] при термообработке смеси Al_2O_3 и золь-гель композиций при 1100 °C, способствуют интенсификации спекания и образованию нитевидных кристаллов муллита в корундовой матрице.

С увеличением количества модифицирующей добавки при измельчении корундового заполнителя происходит интенсификация механохимического синтеза карбида кремния, количество наночастиц β -SiC в модифицированном заполнителе возрастает. Содержание синтезированного β -SiC определяется количеством углеродистого прекурсора, образованного в результате механохимического воздействия на органонеорганический комплекс $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n$. Как показали исследования, при использовании 1 % тетраэтоксисилана для модификации порошка заполнителя количество синтезированного β -SiC не превышает 3 % (рис. 5). Количество углеродсодержащего компонента в модифицированном электрокорунде при его нагревании до 1000 °C уменьшается с ростом количества модифицирующей добавки ТЭОС. Это, вероятно, связано с более рыхлой структурой электрокорунда, мо-

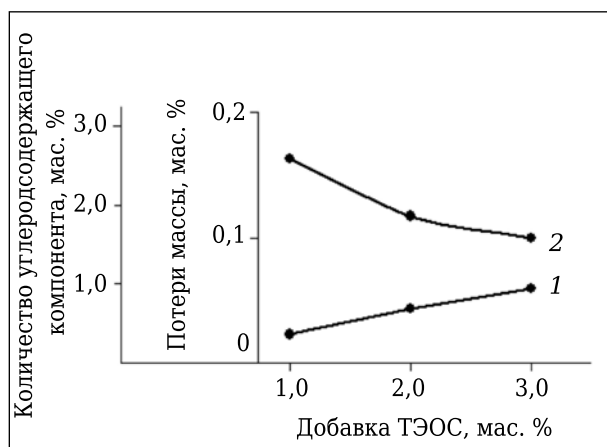


Рис. 5. Зависимость потери массы модифицированного порошка электрокорунда после термообработки при 1000 °C (1) и количества углеродсодержащих компонентов в нем (2) от количества добавки ТЭОС

дифицированного большим количеством ТЭОС, и лучшим доступом кислорода к компонентам углеродистой системы, образованной при механохимическом воздействии на элементоорганическое вещество.

Количество механохимически синтезированного β -SiC зависит от количества прекурсора углерода в модифицированном электрокорунде. С увеличением содержания образовавшихся при механохимической деструкции ТЭОС радикалов $(-\text{CH}_3)$, упорядоченного и неупорядоченного углерода, фуллеренов C_7 – C_{11} и других представителей прекурсора С содержание синтезированного β -SiC будет возрастать. Исследование спекания электрокорунда, модифицированного разным количеством ТЭОС, показало, что с ростом количества механохимически синтезированного β -SiC в виде наночастиц ухудшается спекание тонкомолотого электрокорунда (рис. 6), как это бывает и при введении обычного карбида кремния.

Таким образом, в зависимости от назначения модифицированного электрокорунда необходимо выбирать в технологии количество мо-

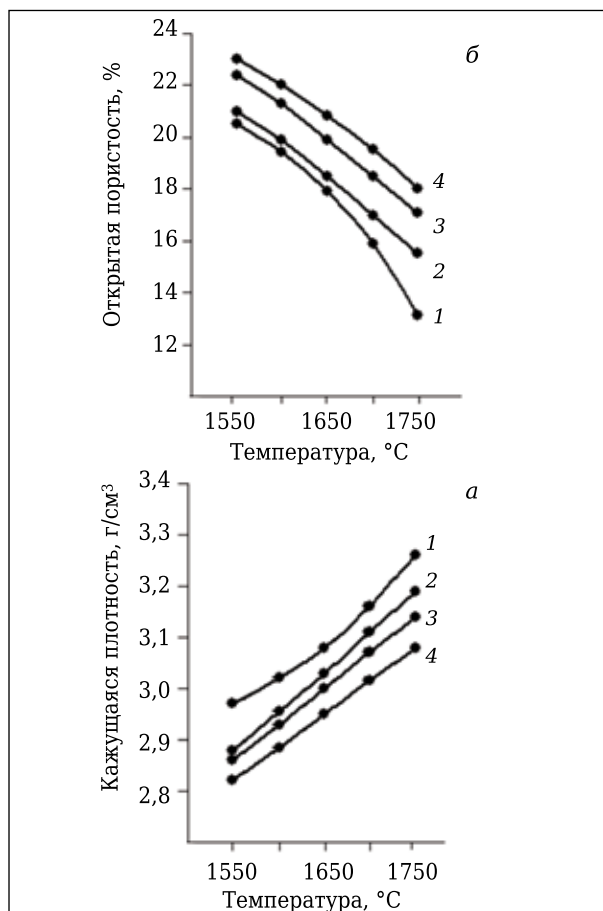


Рис. 6. Зависимость кажущейся плотности (а) и открытой пористости (б) масс из электрокорунда, модифицированного добавкой ТЭОС, от температуры. Количество добавки указано на кривых, мас. %

дифицирующей добавки ТЭОС. Для создания дисперсионно-упрочненных матриц предпочтительно использование 1 % добавки элементоорганического вещества для модифицирования порошков тугоплавких соединений [3, 4].

Библиографический список

1. **Семченко, Г. Д.** Конструкционная керамика и огнеупоры / Г. Д. Семченко. — Харьков : Штрих, 2000. — 304 с.
2. **Семченко, Г. Д.** Золь-гель композиции полифункционального назначения / Г. Д. Семченко, И. Ю. Шутеева, А. Н. Бутенко [и др.] — Харьков : Радуга, 2011. — 240 с.
3. **Семченко, Г. Д.** Корундовые покрытия для высокотемпературной защиты графита от окисления / Г. Д. Семченко, И. Ю. Шутеева, О. Н. Борисенко. — Харьков : Радуга, 2011. — 204 с.
4. **Семченко, Г. Д.** Часть II. Теоретические основы низкотемпературного синтеза SiC из гелей и практическая реализация этого процесса в технологии керамики и огнеупоров. 1. Фазообразование при горячем прессовании модифицированных порошков карбида кремния и их смесей со спекающими добавками, структура и свойства материалов / Г. Д. Семченко, И. Н. Опрышко, Л. А. Анголенко // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 1. — С. 16–24.
5. **Семченко, Г. Д.** Изучение механоактивации нитрида кремния в процессе помола с добавкой алкоксида

При необходимости введения большего количества SiC для самоармирования матриц возможно использование порошков тугоплавких заполнителей, модифицированных 3 % добавки ТЭОС.

- кремния / Г. Д. Семченко, Е. Е. Старолат, В. В. Калинин, Д. А. Кобызева // Материалы комплекса научных и научно-технических мероприятий стран СНГ : сб. тр. — Одесса : НПО «Вотум», 1993. — С. 374–376.
6. **Семченко, Г. Д.** Механохимическое зародышеобразование и стабильность новообразований / Г. Д. Семченко, И. Н. Опрышко, Л. А. Анголенко [и др.] // Новые огнеупоры. — 2004. — № 2. — С. 34–38.
7. **Семченко, Г. Д.** Золь-гель процесс в керамической технологии / Г. Д. Семченко. — Харьков : АО «Бизнес Информ», 1997. — 144 с.
8. **Семченко, Г. Д.** Создание β -SiC в промежуточном слое корундовых покрытий на золь-гель связующем для защиты графитовых изделий от окисления / Г. Д. Семченко, И. Ю. Шутеева, М. А. Куценко // Проверено огнем и временем. — Харьков : Радуга, 2013. — С. 187–193. ■

Получено 14.02.14

© Г. Д. Семченко, И. Ю. Шутеева, М. И. Рыщенко, О. Н. Борисенко, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

МЕЖДУНАРОДНАЯ XXII НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

«ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ПРОЦЕССОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ, РАЗДЕЛЕНИЯ, СМЕШЕНИЯ И УПЛОТНЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ»

18–23 августа 2014 г.

п. Затока (г. Одесса), Украина

ТЕМАТИКА КОНФЕРЕНЦИИ:

- Теория и практика процессов грубого, среднего и тонкого измельчения руд, порошков и других материалов, смешения и разделения дисперсных систем, паст и суспензий, уплотнения материалов различного назначения, их математическое моделирование.
- Механохимия, золь-гель процесс, синтез наночастиц и наноматериалов, результаты теоретических и экспериментальных исследований.
- Новые конструкции машин и технологии процессов измельчения, разделения, смешения и уплотнения материалов, новые методы их исследования.
- Физико-механические и физико-химические аспекты вышеперечисленных процессов в разных производствах, в том числе в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, вяжущих и строительных материалов, биокерамики и биостекла.
- Прикладные аспекты решения экономических и экологических задач при реализации процессов измельчения и разделения горных пород и техногенного сырья, уплотнения силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, история керамики.

E-mail: sgd@kpi.kharkov.ua, korogodskaya@yandex.ru, sgd.ceram@mail.ru
<http://users.kpi.kharkov.ua/keramika/conference.html>



УДК 666.3-492.2:66-91

СТРУКТУРА ПОРОШКОВОГО КОМПАКТА. ЧАСТЬ 2. МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ОДНОРОДНОСТИ УПАКОВКИ ЧАСТИЦ*

Рассмотрены методы повышения однородности структуры порошкового компакта, условно классифицированные как технологические и структурные. При рассмотрении технологических методов основное внимание уделено оригинальным подходам, таким как проработка компакта деформированием и двуступенчатое спекание. Среди структурных отмечены методы повышения однородности компакта путем организации упорядоченных структур из агломерированных порошков и использования порошков с внутренней наноструктурой.

Ключевые слова: порошковый компакт, структура, однородность, технологические методы, структурные методы.

Все методы повышения однородности порошкового компакта в технологии конструкционной керамики условно можно подразделить по двум направлениям. Одно из них связано с усовершенствованием технологии формования порошковых заготовок или с проведением термических, механических воздействий на уже отформованный компакт. Назовем это направление технологическим. Другое направление связано с оптимизацией характеристик применяемого порошкового сырья — назовем это направление структурным. Разумеется, эта классификация не претендует на строгость, она лишь призвана организовать порядок в последовательности изложения.

ПОВЫШЕНИЕ ОДНОРОДНОСТИ УПАКОВКИ ЧАСТИЦ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Совершенствование технологических методов формования порошковых заготовок представляет собой одно из определяющих направлений развития технологии керамики. Хорошие возможности по формированию однородно-пористой структуры открываются при оптимизации агрегативной и седиментационной устойчивости рабочих суспензий в жидкофазных методах формования [1]. Ощутимый эффект при-

носит также использование метода формования всесторонним давлением — метод изостатического прессования [2]. Эти методы имеют одну общую черту — структура порошкового компакта формируется в операции формования порошковой заготовки. Эти методы связаны с оптимизацией технологии формования и достаточно полно освещены в многочисленных публикациях. В последнее время приобретают актуальность новые, оригинальные, нестандартные методы улучшения структуры порошковой отформованной заготовки, не связанные с процессом ее формования. Среди них надо отметить метод проработки структуры компакта деформированием и метод оптимизации пористой структуры отформованного компакта путем двухступенчатого спекания.

Проработка структуры компакта деформированием [3]. Основная идея этого метода заключается в том, что полученный каким-либо традиционным методом формования порошковый компакт затем подвергается воздействию интенсивных сдвиговых деформаций в условиях всестороннего сжатия. Схема устройства для деформирования порошкового компакта показана на рис. 1. Компакт, запактованный в резиновую оболочку, помещается в камеру с жидкостью между плитами прессового устройства. В камере создается давление, передаваемое на боковые поверхности компакта через эластичную оболочку. Одновременно компакт подвергается одноосной нагрузке прессовыми плитами. В этих условиях компакт «расплющивается» между плитами. Таким способом достигается проработка структуры компакта сдвиговыми деформациями без нарушения его

* Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 5 за 2014 г.



А. В. Галахов

E-mail: aleksander.galakhov@yandex.ru

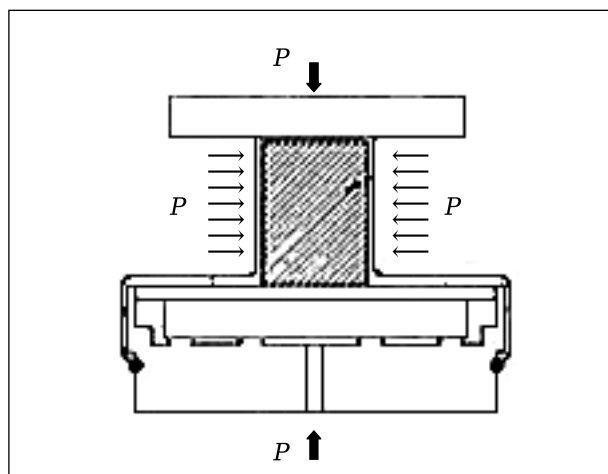


Рис. 1. Схема деформирования порошкового компакта [3]

сплошности. Интенсивные сдвиговые деформации перераспределяют частицы в нем, заставляя их заполнять межагломератные поры, снижая неоднородность порового пространства.

Способ был применен для деформирования компактов, полученных литьем из жидких суспензий — шликерным литьем. Суспензии готовили из порошков оксида алюминия. Одна суспензия содержала сильно флокулированные частицы — далее флокулированная суспензия. Из нее получались компакты, имеющие крайне неоднородную упаковку. Для сопоставления приготавливали суспензию, в которой, регулируя pH, получали оптимальную для изготовления плотного однородного компакта агрегативную устойчивость частиц — далее диспергированная суспензия. Заготовки, полученные из флокулированной суспензии, подвергали интенсивной сдвиговой деформации. Все компакты спекали при 1550 °С. Кривые уплотнения при спекании показаны на рис. 2. Повышение однородности порового пространства за счет деформационной проработки структуры влечет за собой заметное улучшение кинетики спекания и увеличение плотности спеченного материала. Плотность материала, полученного из флокулированной суспензии и затем продеформированной заготовки, сопоставима с плотностью материала, отлитого из диспергированной суспензии.

Особенно заметно эффективность применения данного метода отразилась на результирующей структуре спеченного материала. На рис. 3 показано распределение зерен по размерам для керамики, спеченной из исследованных компактов. С ростом однородности упаковки частиц в компакте разброс зерна по размеру в спеченном материале (ширина распределения) резко уменьшается. Одновременно уменьшается средний размер зерна с 6,4 мкм у образцов, отлитых из флокулированной суспензии, до 3,2 мкм у отлитых из диспергированной. Еще мень-

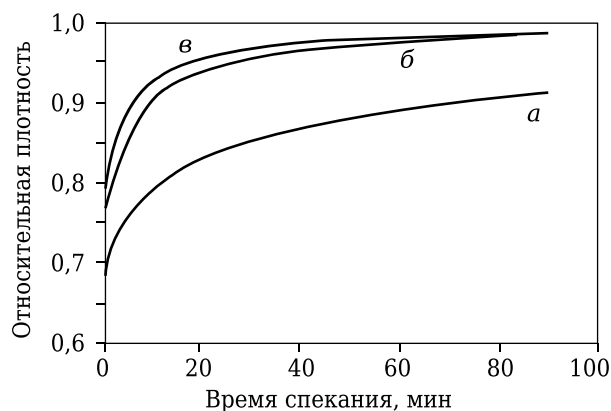


Рис. 2. Плотность спеченных при 1600 °С образцов из компактов с различной однородностью порового пространства. Компакты: а — из флокулированной суспензии; б — из диспергированной суспензии; в — из флокулированной суспензии, проработанные сдвиговой деформацией [3]

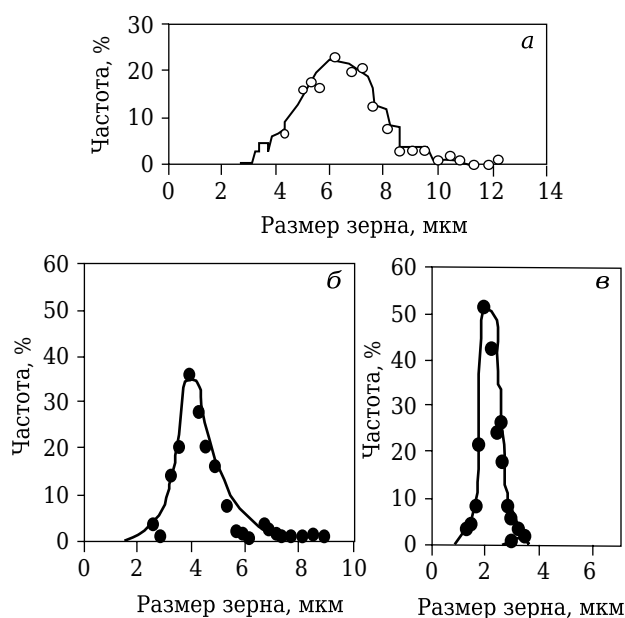


Рис. 3. Распределение зерен по размерам в спеченных образцах керамики. Образцы: а — из флокулированной суспензии; б — из диспергированной суспензии; в — отлитые из флокулированной суспензии и подвергнутые проработке сдвиговой деформацией [3]

шей величины (2,3 мкм) средний размер зерна у образцов, спеченных из компактов, полученных из флокулированной суспензии и «промятых» сдвиговой деформацией.

Двухшаговое спекание. Рассмотренный выше метод включает операции с внешним механическим воздействием на уже отформованный

компакт. Между тем существует возможность оптимизации структуры компакта в рамках стандартной операции технологического цикла — спекания. Наиболее полно эта методика освещена в работе [4]. Суть метода состоит в предварительной перед окончательным спеканием термообработке порошкового компакта при температуре, когда процесс уплотнения еще не начался или находится в начальной стадии. В работе [4] для демонстрации эффективности этого метода использовали субмикронные порошки Al_2O_3 со средним размером частиц 0,18 мкм. Компакты получали одноосным прессованием с дальнейшим доуплотнением их изостатическим обжиганием. Одну партию компактов оставляли в исходном состоянии, другую подвергали длительной термообработке. Температуру термообработки подбирали таким образом, чтобы, с одной стороны, получить достаточно высокую активность диффузионных процессов, обеспечивающих внутренний массоперенос, а с другой — исключить заметную усадку компакта. Остановились на 50-ч обжиге при 800 °С. Структура исходного и термообработанного компактов представлена на рис. 4. По этим снимкам невозможно заметить каких-либо кардинальных различий в структуре компактов, кроме достаточно заметного «выглаживания» формы частиц и их сфероидизации. Более полную информацию о процессах, происходящих в порошковом компакте при предварительной термообработке, можно увидеть из сопоставления распределений пор по размерам, полученных методом ртутной порометрии (рис. 5). Прошедший в компакте диффузионный массоперенос без заметной усадки образцов произвел кардинальную перестройку порового пространства. Исчез бимодальный характер распределения за счет усадки и исчезновения пор малого размера. Единственный пик распределения сдвинулся в область более крупных пор, ширина распределения существенно сократилась. Если за критерий неоднородности порошкового компакта принять ширину распределения пор по размерам, то из данных рис. 5 становится ясно, что предварительная термообработка способствует заметному уменьшению этой характеристики.

Окончательное спекание образцов проводили в высокотемпературном dilatометре. По всем меркам классической теории спекания увеличение среднего размера пор должно понижать потенциал к спеканию. Тем не менее компакты с крупной пористостью, так же как компакты из исходных порошков, достигали 99 %-ной плотности при одинаковой температуре (1450 °С). Более того, крупнопористые, термообработанные компакты по плотности после спекания превосходили компакты без термообработки. О результатах протекания структурообразования в компактах при спекании можно судить по рис. 6.

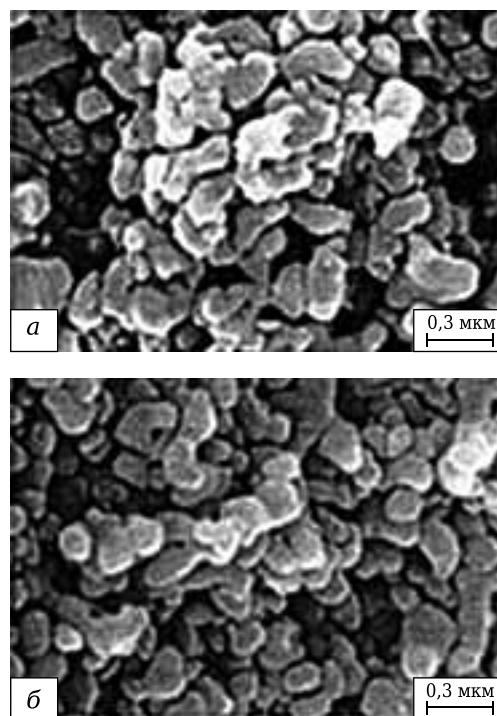


Рис. 4. Компакты: а — исходный; б — после 50-ч термообработки при 800 °С [4]

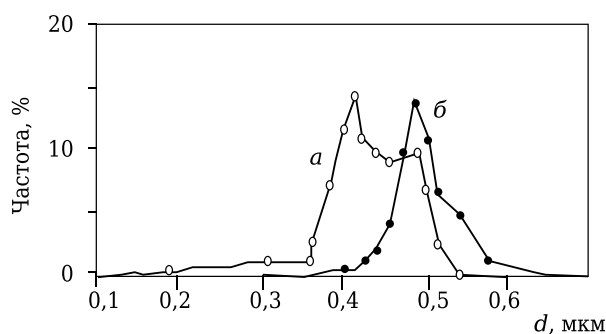


Рис. 5. Распределение пор по размерам: а — исходный компакт; б — после 50-ч термообработки при 800 °С [4]

Видно, что однородность порового пространства играет заметную роль в формировании структуры спеченного материала. Если в компакте без термообработки на промежуточной стадии уплотнения (1350 °С) формируются плотноспеченные области, окруженные крупными порами, то в компакте, прошедшем длительную термообработку, поры имеют меньший размер и однородно распределены. Соответственно, различаются результирующие структуры материалов. В полученном из неоднороднопористого компакта материале структура характеризуется значительным разбросом зерен по размеру при крупном их среднем размере. В материале, спеченном из компакта, прошедшего эволюцию порового пространства, формируется однородная мелкозернистая структура.

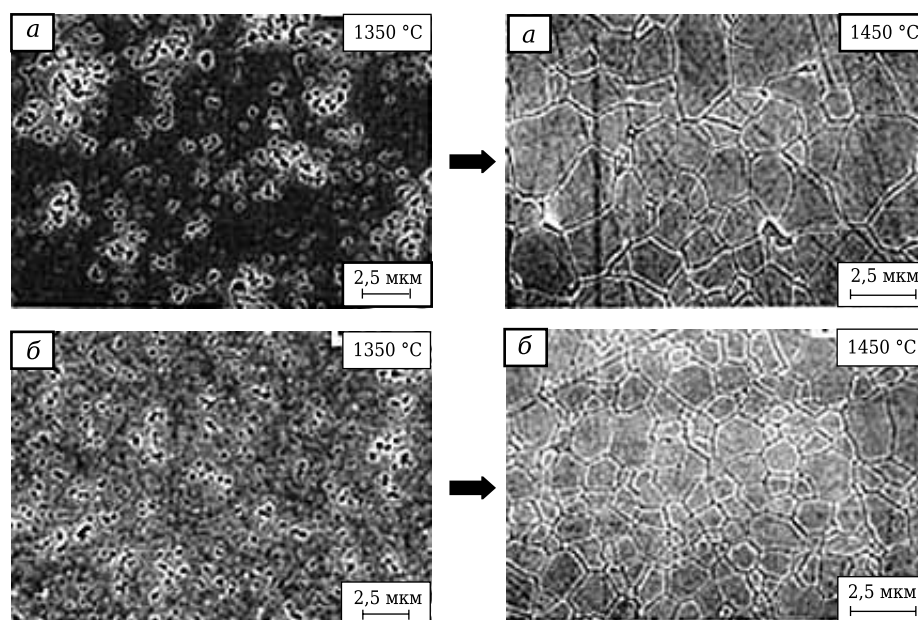


Рис. 6. Микроструктура спеченного при различных температурах материала: *а* — из исходных компактов; *б* — из термообработанных в течение 50 ч при 800 °С [4]

ПОВЫШЕНИЕ ОДНОРОДНОСТИ УПАКОВКИ ЧАСТИЦ ПУТЕМ ОПТИМИЗАЦИИ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРОШКОВОГО СЫРЬЯ

В предыдущем разделе рассмотрены технологические методы повышения однородности упаковки частиц в порошковом компакте. В основном они связаны с оптимизацией технологии формования компакта, с механическим или термическим воздействием на уже сформованный компакт. В то же время необходимо затронуть другую немаловажную возможность, позволяющую во многом разрешить проблему неоднородности структуры порошкового компакта. А именно подготовку порошкового сырья с целью оптимизации его характеристик в последующих операциях формования и спекания. Не случайно подготовка порошкового сырья — неременный атрибут любой промышленной порошковой технологии. Традиционным методом подготовки порошкового сырья является механическое измельчение порошков, т. е. повышение дисперсности порошкового сырья. Однако традиционные операции подготовки порошкового сырья (помол) — путь не единственный и не самый эффективный. Не меньших результатов в этом направлении можно достичь организацией структуры компакта из агломерированных порошков без увеличения их дисперсности.

Порошковые компакты с упорядоченной агломератной структурой. В первой части настоящего обзора [5] наличие агломератов в ультрадисперсном порошковом сырье рассматривалось под негативным углом зрения — как

фактор, понижающий однородность порового пространства в порошковом компакте. В то же время в практической технологии широко применяется искусственная агломерация порошков — гранулирование. Она особенно важна при работе с ультрадисперсными порошками. Часто ее используют как составную часть операции введения связующего при прессовании изделий. Гранулированные порошки обладают хорошей сыпучестью, что важно для автоматизации операции прессования. Кроме того, гранулированные порошки

после прессования дают более плотные формовки по сравнению с негранулированным «пылящим» сырьем. В работе [6] гранулирование было использовано как удобный метод приготовления искусственно агломерированных порошков для изучения процесса спекания в неоднородно-упакованных порошковых компактах. Исходным сырьем служил глинозем марки Г-00. В качестве добавки, сдерживающей интенсивный рост зерен, использовали оксид магния в количестве 0,5 мас. %. Порошки готовили по традиционной схеме: введение добавок в Г-00 в виде водорастворимых солей, перевод Г-00 в α -форму при 1250 °С, интенсивный помол в планетарной мельнице. Удельная поверхность полученных порошков 3,65 м²/г, эквивалентный средний размер частиц 0,40 мкм. Из порошков при невысоком давлении (0,001 МПа (1 т/м²)) прессовали пластины, которые протирали через сито с размером ячеек 0,1 мм. Полученные гранулы подвергали высокотемпературному обжигу при 1350 °С в течение 4 ч. Указанная температура достаточна для протекания начальной стадии спекания в микрообъемах гранул с образованием прочных многочастичных кластеров — агломератов. Исходные (гранулированные, но необожженные) порошки далее в тексте обозначены АР, гранулированные и обожженные при 1350 °С — АР135. На рис. 7 показаны распределения частиц (агломератов) по размерам в исходных порошках АР и искусственно агломерированных порошках АР135. Распределение для исходных порошков АР имеет единственный пик. Средний размер частиц (агломератов) в исходных порошках 206 нм. В

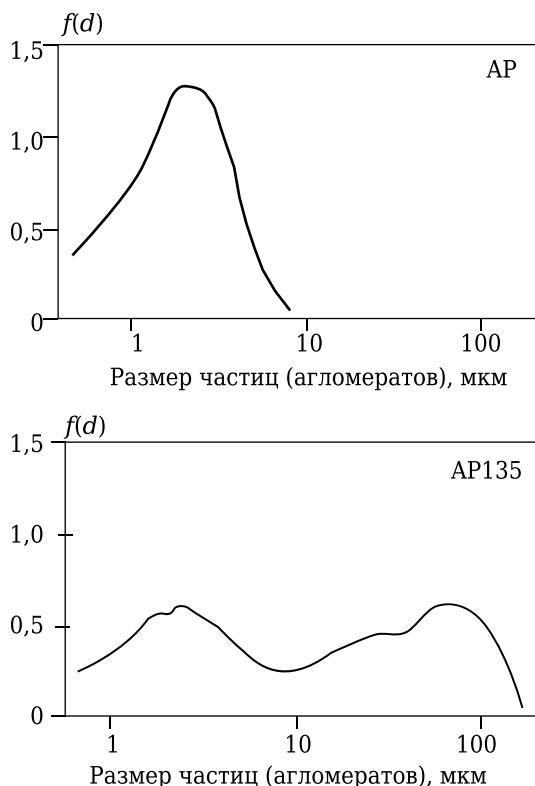


Рис. 7. Распределение частиц (агломератов) по размерам в исходных порошках AP и искусственно агломерированных AP135

порошке AP135 в области больших размеров появляется четко очерченный второй пик, относящийся к сформировавшимся при обжиге агломератам. Средний размер частиц (агломератов), вычисленный для первого пика распределения, близок к среднему размеру частиц в исходных порошках — 242 нм. Второй пик соответствовал образовавшимся агломератам. Их средний размер 670 нм.

Компакты из исходных AP и агломерированных AP135 порошков получали одноосным прессованием. Отпрессованные из порошков AP компакты имели относительную плотность 56 %, из агломерированных — 52 %. Структуру порового пространства в компактах изучали методом ртутной порометрии. Распределение пор по размерам представлено на рис. 8. Пик в области больших размеров соответствует межагломератным порам. Пологий участок, лежащий в области малых размеров, относится к внутриагломератным порам. Модальный размер пика на распределениях, соответствующий среднему размеру межагломератных пор, для компакта AP имел значение 278 нм. Межагломератные поры в компакте с искусственными агломератами были заметно больше (384 нм). Для оценки неоднородности порового пространства мономодальных распределений удобно использовать

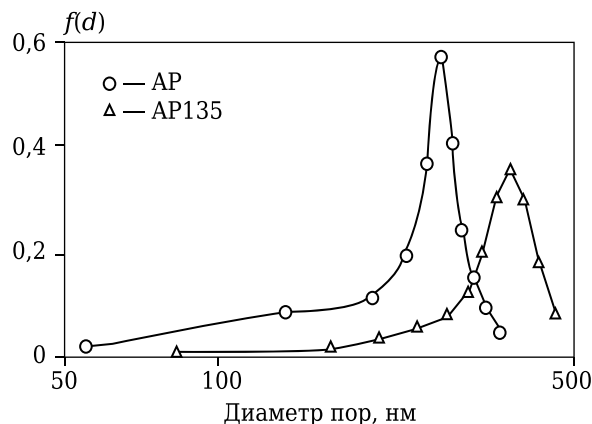


Рис. 8. Распределение пор по размерам в компактах AP и AP135

коэффициент вариации распределения v (отношение стандартного отклонения к среднему размеру частиц). По этому критерию исходный компакт ($v = 0,166$) уступает компакт из искусственно агломерированных порошков ($v = 0,149$), т. е. получен неожиданный результат — структура компакта из искусственно агломерированных порошков оказалась более однородной.

Компакты были спечены при 1550, 1600, 1650 и 1700 °С. Рост плотности в функции температуры спекания показан на рис. 9, а. Начиная с 1600 °С величины относительной плотности спеченных образцов мало разнятся, а после спекания при 1700 °С и те и другие образцы практически достигают 100 %-ного уплотнения. Размеры зерна в материале, спеченном из исходных и агломерированных порошков, не сильно различались (рис. 9, б).

Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ спеченных образцов определяли испытанием по схеме трехточечного изгиба (рис. 9, в). С повышением температуры спекания (ростом плотности) до 1650 °С наблюдается стабильный прирост $\sigma_{изг}$ материала как из AP, так и из AP135. И, как ни странно, $\sigma_{изг}$ образцов из компактов, содержащих самые крупные и прочные агломераты (AP135), во всем температурном интервале спекания превосходил эту величину для компактов из исходных порошков AP. Более того, для образцов AP рост $\sigma_{изг}$ сменялся падением при температуре выше 1650 °С, тогда как для образцов, спеченных из компакта AP135, прочность росла монотонно во всем исследованном интервале температур. Наивысшее среднее значение предела прочности при изгибе (462 МПа) продемонстрировал материал AP135, спеченный из менее плотного, но более однородного порошкового компакта, содержащего прочные агломераты. В то же время материал AP, полученный из более плотного порошкового компакта из слабо агломерированных порошков, но с невысокой однородностью упаковки частиц, показал низ-

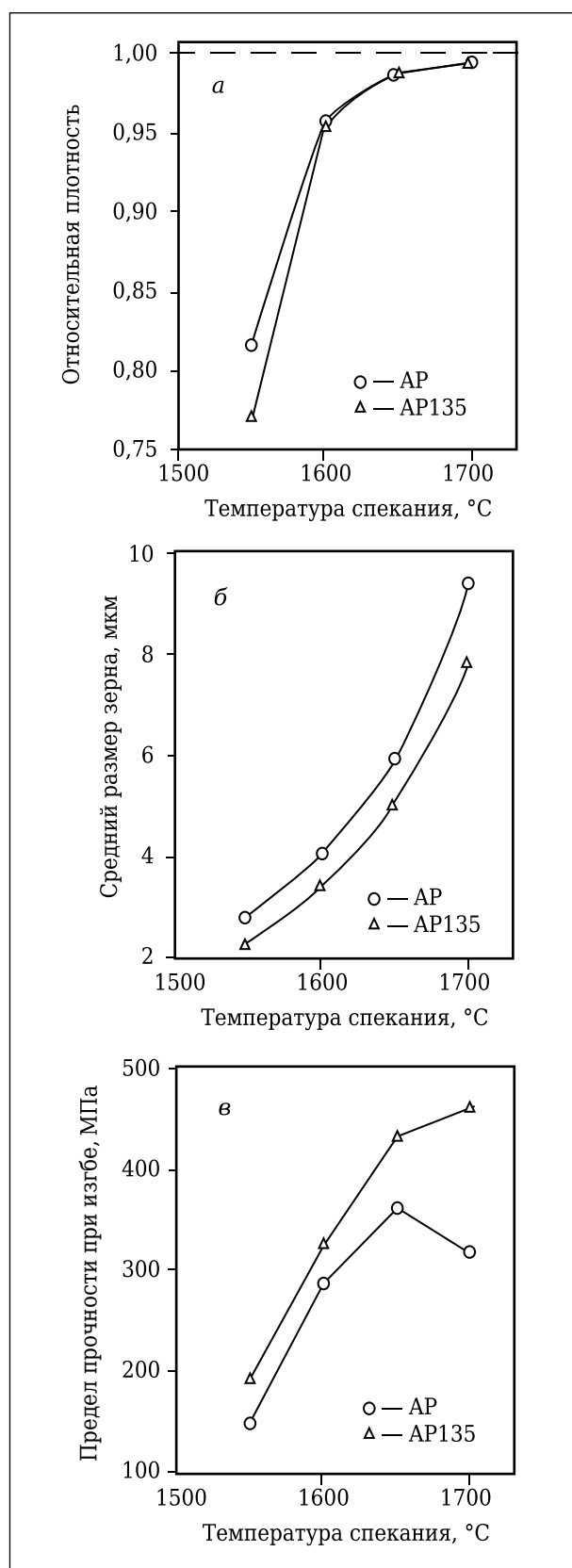


Рис. 9. Свойства образцов AP и AP135 в зависимости от температуры спекания: а — относительная плотность; б — средний размер зерна; в — предел прочности при изгибе

кое среднее значение $\sigma_{изг}$ после спекания в аналогичных условиях (321 МПа).

Вероятная причина понижения $\sigma_{изг}$ может быть установлена при рассмотрении различий в поровой структуре исходных компактов (рис. 10). Высокое содержание в компакте из порошков AP мелкой межчастичной пористости обусловлено высоким содержанием в исходном порошке индивидуальных частиц (см. рис. 8). Вследствие этого межагломератные поры агломератного каркаса формовки были частично или полностью заполнены индивидуальными частицами (рис. 10, а) с образованием внутри этих каверн локальных областей с низкой плотностью упаковки индивидуальных частиц. Малый размер частиц в этих низкоплотных областях обеспечивал их высоким потенциалом к спеканию. Таким же потенциалом обладали соседние внутриагломератные области, сформированные из этих же частиц. Однако плотности этих соседствующих областей существенно разнятся. Неравноплотность в соседних локальных областях неизбежно приводит к эффекту зонального обособления, описанного в статье [5]. Усадка плотного агломератного каркаса не успевает за усадкой наполненных мелкими частицами неплотных областей в межагломератных порах, оставляя на границах областей с разной плотностью дефекты в виде микротрещин, служащих дефектами (концентраторами напряжений), на которых зарождается разрушение материала при невысоком уровне приложенной нагрузки. В противоположность этому компакт из порошков AP135 структурно представляет собой каркас, сложенный из прочных изолированных от индивидуальных частиц агломератов. Поэтому он спекается однородно вплоть до достижения полной плотности.

Приведенные ранее многочисленные экспериментальные наблюдения [5] прямо указывали на негативную роль многочастичных скоплений

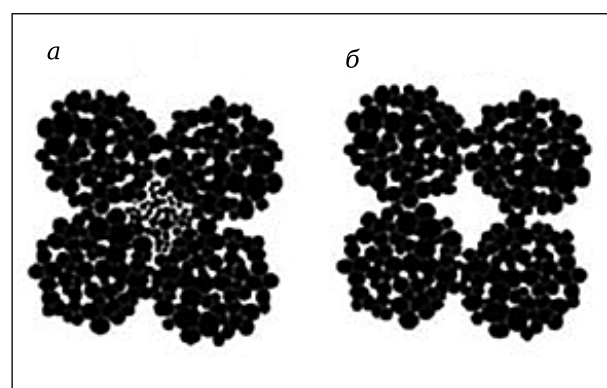


Рис. 10. Схематическое изображение поровой структуры порошковых компактов AP (а) и AP135 (б) с разным содержанием индивидуальных частиц

(агломератов) в структуре порошкового компакта. Оказалось, что формируя в компакте упорядоченную агломератную структуру без присутствия индивидуальных частиц можно получить материал с мелкозернистой структурой, обладающий высокими механическими свойствами. Логическим продолжением данного подхода является идея получения порошков в виде крупных спекшихся до полной плотности агломератов, сохраняющих активность при спекании за счет внутренней поликристаллической структуры — наноструктурированных порошков. Другими словами, формирование искусственных, но абсолютно плотных поликристаллических агломератов, в которых процесс рекристаллизации не развился настолько, чтобы превратить внутренние области в монокристалльные. Применение таких крупных порошков снимает многие проблемы при формировании из них плотного, однородноупакованного компакта обычными технологическими методами.

Наноструктурированные порошки. Для традиционной керамической технологии получение плотных поликристаллических агломератных частиц — задача сложная. В то же время ее с успехом можно решить другими методами. К ним относится метод распылительного пиролиза, позволяющий получать порошки с внутренней наноразмерной поликристаллической структурой, которые можно рассматривать как спеченные до абсолютной плотности агломераты.

Метод распылительного пиролиза имеет своим предком широко применяемый сегодня в керамической промышленности для гранулирования порошков метод распылительной сушки, сущность которой заключается в распылении в обогреваемую рабочую камеру суспензии порошков. Во время нахождения капельной струи суспензии в пространстве рабочей камеры растворитель испаряется из капель аэрозоля. Сформированные гранулы (агломераты) уносятся потоком газа из камеры и поступают в сборник. Процесс распылительного пиролиза (рис. 11) имеет такую же последовательность операций, за исключением того, что в рабочую камеру вместо суспензии подают аэрозоль из раствора соединений, имеющих требуемый компонентный состав, а этап удаления растворителя совмещен с высокотемпературным синтезом этого соединения. В зависимости от технологических факторов распылительный пиролиз позволяет реализовать большое разнообразие характеристик получаемого порошкового продукта. В методе заложены возможности целенаправленного управления фазовым составом порошков, дисперсностью и морфологией частиц. На рис. 12 [7] приведены примеры, иллюстрирующие возможности метода в части получения частиц с различной морфологией. Чаще всего этим ме-

тодом получают абсолютно плотные частицы правильной сферической формы (см. рис. 12, а).

Работы по изучению распылительного пиролиза начаты сравнительно недавно. Исследования по синтезу порошков этим методом охватывают большую гамму материалов. Среди них порошки для оксидной конструкционной керамики ZrO_2 [8, 9], Al_2O_3 [10, 11], $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (муллит) [12], порошки для сверхпроводящей керамики [13]. В большинстве своем исследования по синтезу порошков методом распылительного

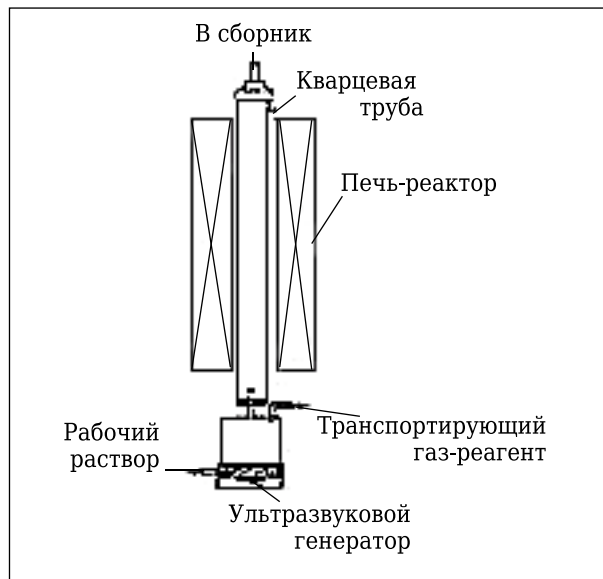


Рис. 11. Схема установки распылительного пиролиза

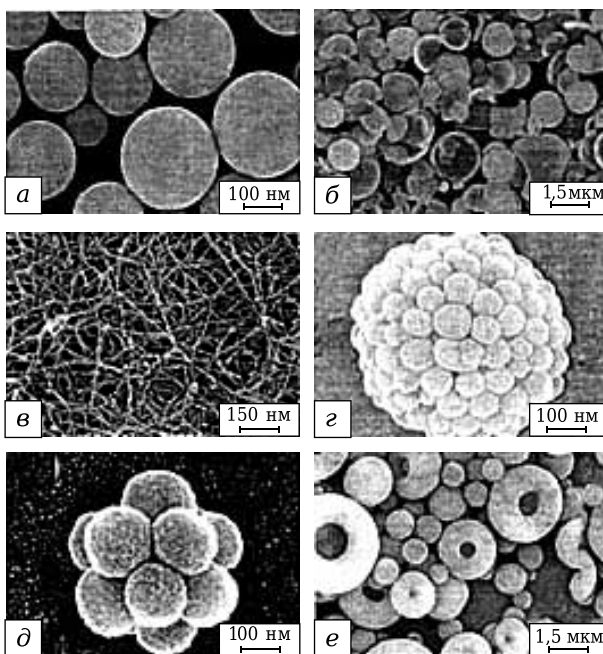


Рис. 12. Морфология частиц (а–е), получаемых методом распылительного пиролиза [7]

пиролиза ограничиваются описанием гранулометрии, морфологии и фазового состава получаемых порошков. Изучение внутренней структуры частиц, процесса спекания компактов из них и формирование структуры спеченного материала, его механических и других характеристик занимает очень скромное место.

Впервые на внутреннюю структуру порошковых частиц, получаемых распылительным пиролизом, обратили внимание авторы работы [14]. На рис. 13 показаны микрофотографии порошковых частиц ZrO_2 , имеющих моно- и поликристаллическое строение. Авторы статьи [14] экспериментально оценили вклад внутренней структуры частиц в уплотнение компактов при спекании. Отформованные образцы из двух видов порошков — монокристаллических и с внутренней поликристаллической структурой — спекали в серии процессов с разной температурой и выдержкой. Зависимости относительной плотности спеченного материала от используемого вида порошка показаны на рис. 14. Из представленных графиков с очевидностью следует, что внутренняя структура частиц влияет на кинетику уплотнения компактов при спекании заметным образом. Компакты из наноструктурированных порошков достигали высокой плотности уже при небольшом времени выдержки, компакты из порошков с монокристаллическими частицами спекались заметно медленней. Очевидно, что в интенсификацию спекания в компактах из порошков с поликристаллической структурой весомый вклад вносит диффузионный массоперенос по внутричастичным границам. Как иллюстрация процесса формирования структуры материала в работе [14] приведены микрофотографии спекающихся порошковых частиц (рис. 15). Видно, что в точке контакта монокристаллических частиц даже после длительной выдержки при температуре образуется только шейка (см. рис. 15, а), частицы с внутренней структурой к этому времени полностью объединяются (см. рис. 15, б), не теряя поликристаллическости. Еще одним достоинством порошков, получаемых распылительным пиролизом и обладающих внутренней поликристаллической структурой, является возможность формирования в спеченном материале структуры с размером зерна менее средней величины исходных порошковых частиц [9, 15, 16]. Структура спеченного компакта наследует внутреннюю структуру порошковых частиц, в которых процесс внутризеренной собирательной рекристаллизации не завершился полностью к моменту достижения материалом полной плотности. Это позволяет получать материал с высокими механическими характеристиками.

Высокая активность при спекании порошков с внутренней структурой, а также отсутствие необходимости использования традиционных

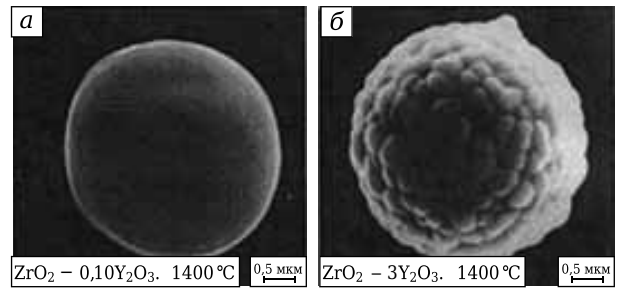


Рис. 13. Частицы оксида циркония, полученные методом распылительного пиролиза: а — монокристаллические; б — с внутренней поликристаллической структурой [14]

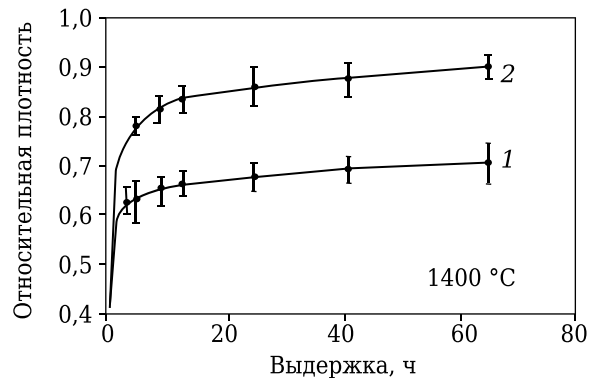


Рис. 14. Относительная плотность керамики из порошков ZrO_2 с монокристаллической (1) и поликристаллической (2) структурой в функции времени спекания [14]

операций подготовки сырья (помол, гранулирование) делают наноструктурированные порошки весомой альтернативой ультрадисперсным. Этот вывод желательно подтвердить экспериментальными фактами. В работе [9] такое сопоставление провели на двух видах порошков состава $ZrO_2 + 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$. Одну часть рабочего раствора на базе оксихлорида циркония использовали для получения ультрадисперсных порошков традиционным способом — соосаждением (далее эти порошки именуются термином «соосажденные»). Другую партию порошков получали из того же раствора методом распы-

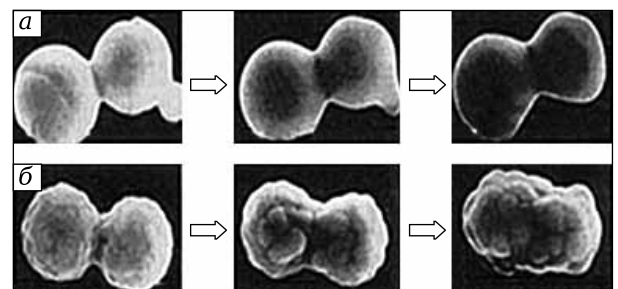


Рис. 15. Формоизменение при спекании [14] пары монокристаллических (а) и поликристаллических (б) частиц ZrO_2

лительного пиролиза (далее именуются термином «аэрозольные»). Снимки аэрозольных и соосаженных порошков представлены на рис. 16. Аэрозольные порошки состояли из неагломерированных достаточно крупных частиц (0,27 мкм, или 270 нм) правильной сферической формы. Размер частиц в соосаженных порошках, полученный просвечивающей электронной микроскопией, составил 0,022 мкм (22 нм), т. е. более чем на порядок менее. Размер внутреннего зерна в аэрозольных порошках, определенный анализом уширения рентгеновских пиков на рентгенограммах, был одного порядка с размером индивидуальных монокристаллических частиц в соосаженных (26,2 нм). Соосаженные порошки были сильно агломерированы. Средний размер агломератов в них, полученный из седиментационных измерений, составил 10,8 мкм, что соответствует фактору агломерации (отношению размера агломератов к размеру индивидуальных частиц), равному 491. Характеристики для сравниваемых порошков просуммированы в таблице.

Образцы для изучения спекания приготавливали водным шликерным литьем. При этом наблюдали заметное различие в плотности получаемых компактов. Для формовок из аэрозольных порошков она составляла 58,2 % от теоретической плотности. Для формовок из соосаженных порошков она была значительно меньше — 42,4 %. Это объясняется крайне неоднородной упаковкой ультрадисперсных частиц. Компакты подвергали 1-ч спеканию в печи с воздушной атмосферой. Плотность спеканных образцов в функции температуры спекания представлена на рис. 17. Характер прироста плотности с повышением температуры спекания для наноструктурированных порошков и соосаженных различается кардинально. Уплотнение компактов из тех и других начинается при 800 °С. С дальнейшим повышением температуры идет интенсивный набор плотности, который сменяется завершающим периодом со спадом интенсивности. Проходя эти стадии, компакты из аэрозольных порошков достигают плотности 99,6 % уже при 1200 °С. Уплотнение компактов из соосаженных порошков на заключительном этапе спекания практически прекращается. Максимальная плотность

Характеристики порошков $ZrO_2 + 3$ мол. % Y_2O_3

Порошок	Строение частиц	Средний размер частиц, мкм	Размер, мкм	
			внутричастичного зерна	агломератов
Аэрозольный	Поликристаллическое	0,27	0,026	Нет
Соосаженный	Монокристаллическое	0,022	Нет	10,8

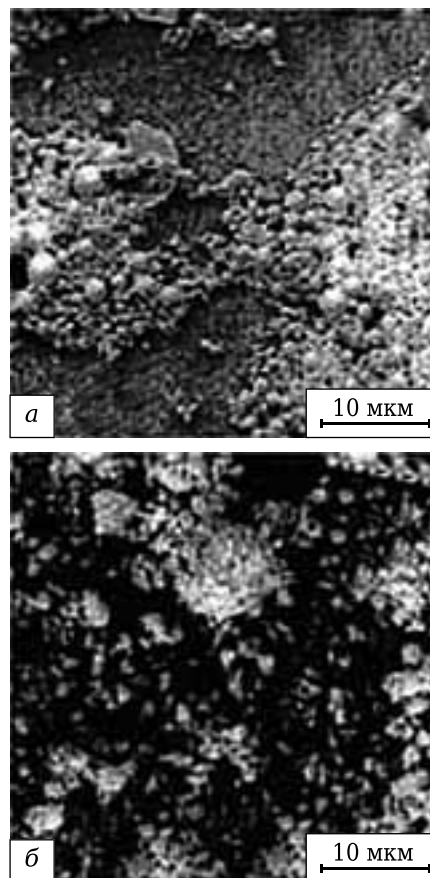


Рис. 16. Снимки порошков $ZrO_2 + 3$ мол. % Y_2O_3 : а — аэрозольный наноструктурированный; б — соосаженный [9]

при 1450 °С не превышает 94 % и имеет слабую тенденцию к дальнейшему увеличению.

Последнее объясняется наличием в структуре материала крупных межагломератных пор. Высокую интенсивность прироста плотности для соосаженных порошков в интервале 800–1000 °С обеспечивает процесс спекания во внутриагломератных областях компакта. Когда процесс заканчивается, в сформировавшихся

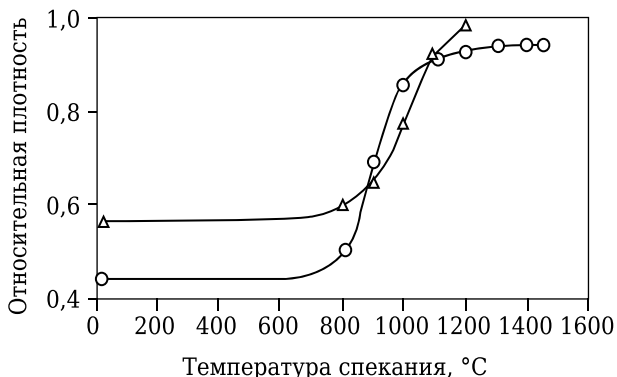


Рис. 17. Относительная плотность образцов состава $ZrO_2 + 3$ мол. % Y_2O_3 в функции температуры спекания: Δ — аэрозольные наноструктурированные порошки; $\circ$ — соосаженные

плотных внутриагломератных областях начинается интенсивная рекристаллизация, приводящая к уменьшению количества путей диффузионного массопереноса (межзеренных границ) и, следовательно, ресурсы для заполнения оставшихся крупных межагломератных пор оказываются исчерпаными.

В справедливости последнего заключения можно убедиться при рассмотрении снимков на рис. 18. Структура материала, полученного из ультрадисперсных монокристаллических порошков (см. рис. 18, а), крайне неоднородна. Она состоит из областей, сформированных из мелкого зерна и крупных зерен. Средний размер зерна 0,86 мкм. Этот размер существенно превышает средний размер индивидуальных частиц в соосажденных порошках — 0,022 мкм. Последнее свидетельствует о протекании интенсивной рекристаллизации в материале на заключительной стадии спекания. Противоположная картина наблюдается для материала из аэрозольных порошков (см. рис. 18, б). Средний размер зерна оказался ниже среднего размера исходных индивидуальных частиц — 0,12 и 0,27 мкм соответственно. Этот эффект объясняется тем, что когда процесс полного уплотнения компакта уже закончен, процесс рекристаллизации внутричастичного зерна еще не достиг степени развития, превращающего область, занимаемую частицей, в монокристаллическую. Другими словами, сформированная структура — продукт незавершенного процесса рекристаллизации внутричастичных зерен. Вполне в соответствии со структурой и соотношением механической прочности образцов. При испытаниях по схеме трехточечного изгиба материал из аэрозольных порошков показал среднюю прочность 862 МПа, тогда как материал из ультрадисперсных соосажденных порошков только 424 МПа.

Полученные результаты продемонстрировали, что, несмотря на крупный размер частиц в аэрозольных порошках, их активность при спекании находится на одном уровне с активностью ультрадисперсных, т. е. известный постулат физической теории спекания о том, что порошки с частицами меньшего размера спекаются более активно, для порошков с внутренней наноструктурой напрямую не действует. Не действует и традиционный критерий для оценки их потенциала к спеканию — величина удельной поверхности S_{out} . В обозначении S_{out} индекс *out* используется не случайно. Им подчеркивается, что это удельная поверхность внешних границ частицы. Для аэрозольных и соосажденных порошков величины внешней удельной поверхности значительно различаются: для аэрозольных порошков она равна 3840 см²/г, для соосажденных 40712 см²/г, т. е. внешняя удельная поверхность соосажденных порошков примерно на порядок превосходит этот показатель для аэро-

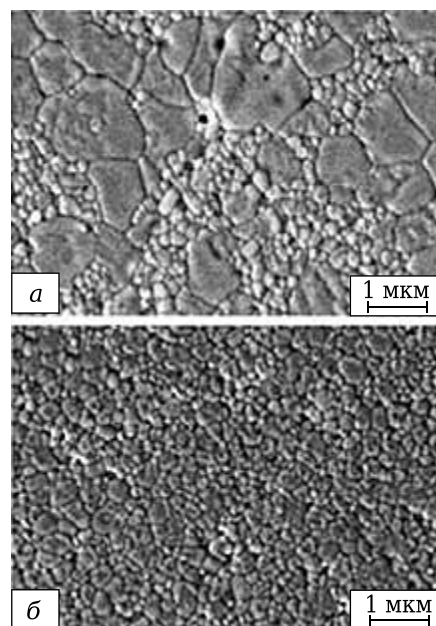


Рис. 18. Микроструктура спеченных образцов $ZrO_2 + 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$: а — материал из наноструктурированных порошков; б — из соосажденных

зольных. В классическом варианте прогноз активности при спекании аэрозольных порошков в сравнении с соосажденными выглядит удручающе. Однако, вспомнив о том, что внутренние межзеренные границы тоже служат путями диффузионного массопереноса, по которым реализуется процесс уплотнения порошкового компакта, следует учесть в прогнозе вклад и этой составляющей.

Удельная поверхность внутричастичных межзеренных границ аэрозольных порошков 50136 см²/г. Эффективная удельная поверхность $S_{эфф}$ порошков складывается из поверхностной и зернограничной составляющих. Подсчитанное значение эффективной удельной поверхности для аэрозольных порошков 53916 см²/г превосходит значение внешней удельной поверхности для соосажденных, которая равна 40712 см²/г. Соответственно, и по прогнозируемой спекаемости эти порошки, несмотря на крупный размер частиц, должны по крайней мере не уступать ультрадисперсным. Это подтверждают полученные результаты. При этом основной вклад в увеличение диффузионной активности вносят внутризеренные границы. Этот вклад можно оценить количественно. Для аэрозольных порошков он составил 93 % — т. е. основной вклад в процесс массопереноса вносят внутричастичные границы, вклад внешней поверхности частицы пренебрежимо мал и не превышает 7 %.

Приведенная выше информация, касающаяся наноструктурированных порошков, получена при изучении материала состава $ZrO_2 + 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$. Этим составом список композиций для

конструкционной керамики на базе ZrO_2 не исчерпывается. К таким материалам относится керамика из ZrO_2 , стабилизированного добавкой CeO_2 . В отличие от керамики в системе ZrO_2 – Y_2O_3 эта керамика, проявляет стойкость при работе во влажной атмосфере [17]. Кроме того, она имеет более высокую трещиностойкость, достигающую 10–12 МПа·м^{1/2} [18]. Исследования, выполненные в работе [19], показали, что керамика из наноструктурированных порошков состава ZrO_2 + 12 мол. % CeO_2 (рис. 19, а), обладающая мелкозернистой однородной структурой (рис. 19, б), имеет высокий уровень механических свойств (предел прочности при изгибе 683 МПа, трещиностойкость $K_{Ic} = 13,7$ МПа·м^{1/2}), достаточный для применения в ответственных изделиях различного назначения.

В публикации [20] приведены результаты исследования керамики из наноструктурированных порошков в системе Al_2O_3 – ZrO_2 . Исследованная керамика (рис. 20) занимает свою нишу в классе материалов для инструмента. Из нее изготавливают режущие пластины. Полученный в работе [20] материал (см. рис. 20) по своим механическим характеристикам значительно превосходит традиционно применяемую в России инструментальную корундовую керамику, известную под маркой Микролит. При прочности 586 МПа керамика из аэрозольных порошков имела трещиностойкость $K_{Ic} = 3,16$ МПа·м^{1/2}. Соответствующие показатели для керамики Микролит: $\sigma_{изг} = 350$ МПа, $K_{Ic} = 0,5$ МПа·м^{1/2}. Кроме того, использование этой керамики взамен традиционной имеет несомненные экономические преимущества. Для получения режущих пластин из микролита применяют дорогостоящий и малопродуктивный способ — горячее прессование в графитовых пресс-формах при 1700 °С. Для получения режущих пластин высокого качества из наноструктурированных порошков достаточно обычного спекания в воздушной атмосфере при 1550 °С.

Применение наноструктурированных порошков не ограничивается только конструктивными приложениями. Хорошие возможности открываются в использовании аэрозольных порошков для изделий из функциональной керамики, в частности прозрачной. В последнее время в лазерной технике наблюдается заметная активность в области использования взамен монокристаллов из алюмоиттриевого граната $5Al_2O_3 \cdot 3Y_2O_3$ для активных тел твердотельных лазеров прозрачной поликристаллической керамики [20]. Такая замена продиктована положительным эффектом с точки зрения как технической целесообразности, так и экономической. В технологии прозрачной керамики для лазеров используется смесь высокочистых ультра-

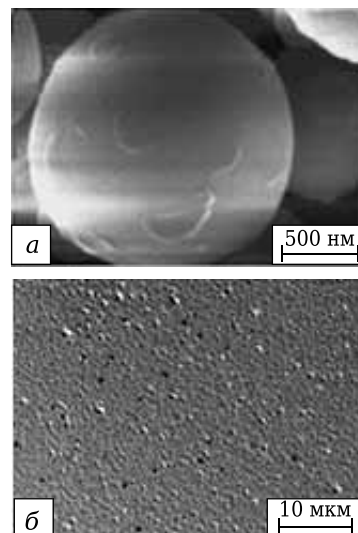


Рис. 19. Наноструктурированный порошок состава ZrO_2 + 12 мол. % CeO_2 (а) и структура спеченного материала (б) [19]

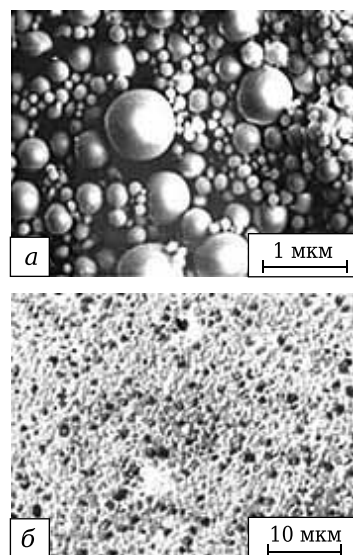


Рис. 20. Наноструктурированный порошок Al_2O_3 + 15 мас. % ZrO_2 (а) и структура материала, спеченного при 1550 °С (б)

традисперсных порошков Al_2O_3 и Y_2O_3 [22]. Технология получения изделий из них требует применения специальных методов подготовки сырья, формования и спекания. Кроме того, синтез соединения $5Al_2O_3 \cdot 3Y_2O_3$ обычно совмещен с процессом реакционного спекания. Более простую, более экономичную и не менее эффективную технологию получения прозрачной керамики алюмоиттриевого граната (YAG) можно создать, используя в качестве сырья наноструктурированные порошки. В работе [11] получили такие порошки. После спекания в вакууме при 1750 °С материал из

наноструктурированных порошков достигал полной плотности и приобретал прозрачность (рис. 21, б).

Приведенная в данном разделе обзора информация показывает, что использование нестандартных технологических приемов или порошкового сырья со специальной структурой, обеспечивающих повышение однородности упаковки частиц в порошковом компакте, может дать ощутимый технический эффект в технологиях конструкционной и функциональной керамики.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. Galakchov, A. V. Influence of pore structure inhomogeneities in green compacts on strength and reliability of Y-TZP / A. V. Galakchov, V. Ja. Shevchenko // J. Europ. Ceram. Soc. — 1990. — Vol. 6, № 5. — P. 317–322.
2. Галахов, А. В. Влияние давления формования на спекаемость субмикронных порошков тетрагонального диоксида циркония / А. В. Галахов, С. В. Куцев, В. А. Крючков [и др.] // Огнеупоры. — 1993. — № 2. — С. 5–11.
3. Cameron, C. P. Better Sintering through Green-State Deformation Processing / C. P. Cameron, R. Raj // J. Amer. Ceram. Soc. — 1990. — Vol. 73, № 7. — P. 2032–2037.
4. Frank, J. Microstructure refinement of sintered alumina by a two-step sintering technique / J. Frank, T. Lin, L. C. De Jonghe [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 1997. — Vol. 80, № 9. — P. 2269–2277.
5. Галахов, А. В. Структура порошкового компакта. Часть 1. Неоднородность упаковки частиц / А. В. Галахов // Новые огнеупоры. — 2014. — № 5. — С. 22–32.
6. Галахов, А. В. Неоднородность упаковки в порошковых компактах и прочность получаемой из них керамики / А. В. Галахов, Е. В. Цибайло // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 5. — С. 14–19.
7. Nandiyanto, Asep Bayu Dani. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges / Asep Bayu Dani Nandiyanto, Kikuo Okuyama // Advanced Powder Technology. — 2011. — Vol. 22. — P. 1–19.
8. Ishizawa, Hitoshi. Homogeneous Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 powder by spray pyrolysis method / Hitoshi Ishizawa, Osamu Sakurai, Nobuyasu Mizutani [et al.] // Am. Ceram. Soc. Bull. — 1986. — Vol. 65, №10. — P. 1399–1404.
9. Галахов, А. В. Наноструктурированные порошки для керамики / А. В. Галахов, Л. В. Виноградов, В. И. Антипов, А. Г. Колмаков // Российские нанотехнологии. — 2011. — Т. 6, № 9/10. — С. 131–135.
10. Tani, Takao. Dynamics of hollow and solid alumina particle formation in spray flames / Takao Tani, Kazumasa Takatori, S. E. Pratsinis // J. Amer. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 87, № 3. — P. 523–525.
11. Baranwal, R. Flame spray pyrolysis of precursors as a route to nano-mullite powder: Powder characterization and sintering behavior / R. Baranwal, M. P. Villar, R. Garcia [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 2001. — Vol. 84, № 5. — P. 951–961.
12. Kodas, T. T. Aerosol flow reactor production of fine $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ powder: Fabrication of superconducting ceramics / T. T. Kodas, E. M. Engler, V. Y. Lee [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 1988. — Vol. 52, № 19. — P. 1622–1624.
13. Slamovich, E. B. Spherical zirconia particles via electrostatic atomization: Fabrication and sintering characteristics / E. B. Slamovich, F. F. Lange // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. — 1988. — Vol. 121. — P. 257–262.
14. Галахов, А. В. Особенности спекания аэрозольных порошков / А. В. Галахов // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 1/2. — С. 29–33.
15. Галахов, А. В. Спекание наноструктурированных порошков / А. В. Галахов, Л. В. Виноградов, В. И. Антипов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2011. — № 5. — С. 16–22.
16. Tsukuma, K. Mechanical properties and thermal stability of CeO_2 containing tetragonal zirconia polycrystals / K. Tsukuma // Amer. Ceram. Soc. Bull. — 1986. — Vol. 65, № 10. — P. 1386–1389.
17. Tsukuma, K. Strength, fracture toughness and Vickers hardness of CeO_2 -stabilized tetragonal ZrO_2 polycrystals (Ce-TZP) / K. Tsukuma, M. Shimada // J. Mater. Sci. — 1985. — Vol. 20. — P. 1178–1184.
18. Антипов, В. И. Трансформационно-упрочненная ZrO_2 - CeO_2 керамика на основе порошков, синтезированных методом ультразвукового распылительного пиролиза / В. И. Антипов, А. В. Галахов, Л. В. Виноградов [и др.] // Перспективные материалы. — 2011. — № 1. — С. 53–58.
19. Галахов, А. В. Композиционные порошки оксида алюминия с 15 % оксида циркония для конструкционной керамики / А. В. Галахов, Н. П. Абрамова, Г. А. Фомина // Керамика в народном хозяйстве. — М.: ВИМИ, 1994.
20. Ikesue, A. Synthesis of Advanced Ceramics Lasers / A. Ikesue, Y. L. Aung // J. Amer. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 6. — P. 1936–1944.
21. Maitre, A. Effect of silica on the reactive sintering of polycrystalline Nd : YAG ceramics / A. Maitre, C. Salle, R. Bulesteix [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 91, № 2. — P. 406–413.
22. Галахов, А. В. Наноструктурированные аэрозольные порошки алюмоиттриевого граната для лазерной поликристаллической керамики / А. В. Галахов, Л. В. Виноградов, В. И. Антипов [и др.] // Перспективные материалы. — 2009. — № 3. — С. 33–37. ■

Получено 14.03.14

© А. В. Галахов, 2014 г.

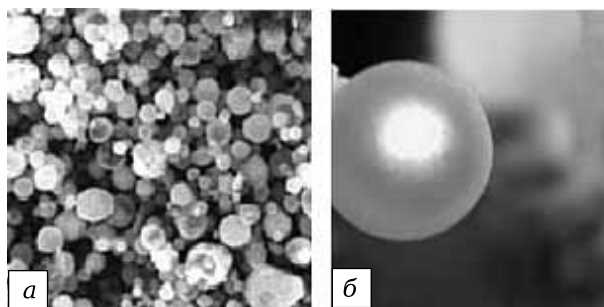


Рис. 21. Наноструктурированный порошок алюмоиттриевого граната [66] (а) и прозрачная поликристаллическая YAG керамика (б). Просвечивание лучом лазера

М. Ю. Бамборин (✉), д. т. н. С. А. Колесников

ОАО «НИИГрафит», Москва, Россия

УДК 661.66.2+661.66.3: 66.040.2.001.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ НА ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ СТОЙКОСТЬ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исследовано изменение скорости реакции окисления образцов четырехмерно армированных углерод-углеродных композиционных материалов с одинаковым уровнем кажущейся плотности и различными температурами графитации. Установлено ранжирование факторов, определяющих скорость реакции окисления материала. Определены рентгеноструктурные показатели углерод-углеродных композитов с различной скоростью реакции окисления.

Ключевые слова: высокотемпературная обработка, углерод-углеродные композиты, скорость реакции окисления, структурные характеристики, огневые стендовые испытания.

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) представляют собой гетерогенную структуру, состоящую из волокон, матрицы и пор. Изменения в структуре углеродного материала происходят под влиянием высоких температур и времени изотермической выдержки, отражаются в изменениях физических и химических свойств. Высокотемпературная обработка (ВТО) заготовок является технологическим вариантом регулирования не только пористости, истинной плотности, электропроводности углеродного материала, но и скорости окисления и других его химических свойств [1, 2].

Высокотемпературная обработка при определенных технологических условиях и времени изотермической выдержки заготовок, последующая карбонизация заготовок являются важными технологическими этапами, влияющими на дальнейшие структурные, физические и химические свойства углеродных композитов [3–5].

Цель проведенной работы — исследование влияния высокотемпературной обработки на уровень окислительной стойкости УУКМ. Объектами исследования служил композит четырехмерного армирования на основе углеродной нити из полиакрилонитрильного (ПАН) волокна и углеродной матрицы из кокса каменноугольного пека. Карбонизацию выполняли в печах под давлением. Принципиальная технологическая схема изго-

товления УУКМ описана ранее [6, 7]. Необходимо отметить, что после заключительного цикла пропитки и карбонизации под давлением заготовки проходили ВТО при 2170 °С, что достаточно для достижения истинной плотности углеродного материала (до 2,1 г/см³). Затем заготовки подвергали заключительной ВТО при различных температуре и времени изотермической выдержки.

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

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

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

Параметры кристаллической решетки графита. Рентгенофазовый анализ проводили по



М. Ю. Бамборин
E-mail: bamborin_m@hotmail.com

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

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

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

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

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

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

где d — межплоскостное расстояние; n — целое число.

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

Степень графитации компонентов УУКМ рассчитывали по формуле

$$g = \frac{d_{\tau} - d_{002}}{d_{\tau} - d_{\text{пр}}} = \frac{3,44 - d_{002}}{0,0086}, \quad (3)$$

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

Скорость реакции окисления (СРО) в кинетическом режиме. Определение скорости окисления образцов углеродных материалов в токе кислорода воздуха и диоксида углерода проводили по методике МИ 00200851-330–2010. Скорость окисления в кинетическом режиме, т. е. скорость потока окислителя, чаще всего воздуха, не превышает 10^{-6} кг/(м²·с). Скорость потока окислителя в реакторе достигает 100 м/с. Коэффициент тепломассообмена для аналогичных условий рекомендуется принимать $\sim 0,1$ кг/(м²·с) [8]. Потерю массы определяли взвешиванием навески в форме крупки частиц размерами 3–6 мм.

Скорость окисления находили с учетом удельной поверхности материала, определяемой методом адсорбции азота с применением прибора ASAP 2020. Температуру в реакторе контролировали с применением термопреобразователей. Масса исследуемой навески составляла малую часть реактора, длительность одного опыта составляла не более 2 ч, поэтому можно считать, что температура поверхности образца соответствует регистрируемой термопреобразователем с погрешностью не большей, чем погрешность комплекса мерительного оборудования, и составляет $\sim 7\%$.

Скорость реакции окисления в диффузионном режиме.

В модельном газогенераторе испытывали образцы в форме вкладыша горловины сопла газогенератора, проходное отверстие сопла 18 мм. Скорость продуктов сгорания в критическом сечении ~ 1050 м/с при давлении в камере сгорания 0,6 МПа. Окислительный потенциал рабочего газа 0,064. Коэффициент тепломассообмена для критического сечения горловины сопла принят равным 5 кг/(м²·с). Температура в камере горения ~ 3560 К. Давление в камере горения $\sim 0,6$ МПа. Фактическое давление при проведении опытов достигало максимума за время ~ 1 с, к концу работы давление снижалось в зависимости в том числе и от скорости разгара горловины, в отдельных опытах — в 2 раза. Для использованного горючего адиабатический коэффициент принят 1,13, показатель степенного закона горения топлива 0,331, молекулярная масса продуктов сгорания ~ 18 кг/моль. Максимальная продолжительность опыта ~ 20 с.

Общий вид вкладышей горловины сопла газогенератора представлен на рис. 1. Как видно, испытываемый материал в графитовой обойме подвергся интенсивной эрозии. Скорость окисления находили расчетным путем с учетом измеренного линейного уноса диаметра проходного сечения за время работы газогенератора и кажущейся плотности материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследования изменения скорости реакции окисления проводили на углеродном материале с одинаковым уровнем кажущейся плотности. Как видно из данных таблицы и зависимости рис. 2, скорость реакции окисления уменьшается с ростом температуры термической обработки.

Изменение СРО можно разделить на три температурных этапа (см. рис. 2). Так, повышение температуры термической обработки на каждые $(100 \pm 30)^\circ\text{C}$ начиная от 2170 до 2500°C приводит к понижению скорости реакции окисления композиционного материала в среднем на $0,3\text{--}0,4$ г/(г·с), в диапазоне от 2600 до 2800°C — к понижению в среднем $0,6\text{--}0,7$ г/(г·с), а при температурах свыше 2800°C данный показатель понижается на $0,15$ г/(г·с). Как

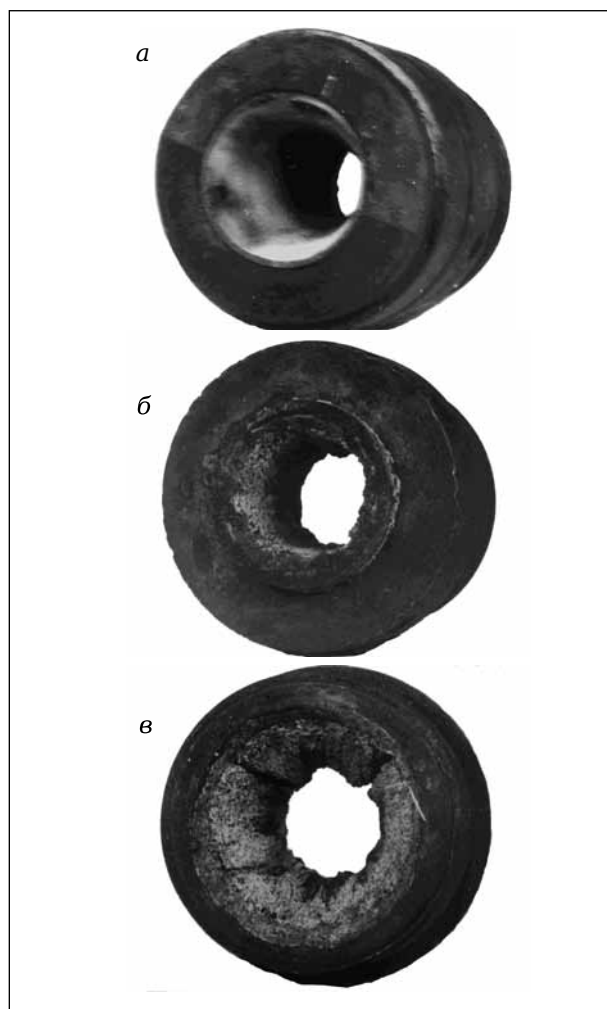


Рис. 1. Общий вид вкладыша горловины сопла газогенератора: а — исходное состояние; б — разгар с наименьшей скоростью; в — разгар с наибольшей скоростью; внутренний диаметр в исходном состоянии 18 мм

видно из таблицы, стабильность понижения показателя скорости реакции окисления в первом диапазоне температур и в двух других связано с изменением степени графитации углеродного волокна и углеродной матрицы.

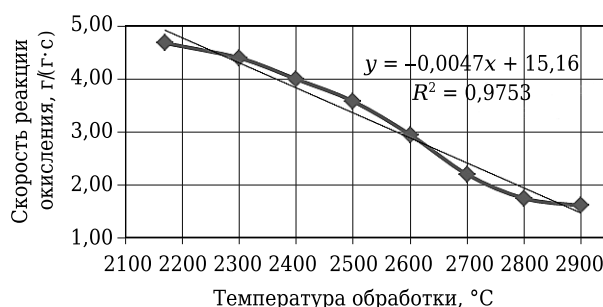


Рис. 2. Зависимость скорости реакции окисления образцов УУКМ от температуры термической обработки

В первом диапазоне это связано с изменением степени графитации углеродной матрицы, так как углеродное волокно в данных условиях начинает графитироваться при 2500 °C. Если произвести сравнение показателей при 2170 °C (CPO = 4,68 г/(г·с), $g_m = 70\%$) и при 2500 °C (CPO = 3,58 г/(г·с), $g_m = 82\%$, $g_b = 8\%$), то повышение температуры на 330 °C понижает на 1,1 г/(г·с) скорость реакции окисления.

Во втором диапазоне понижение CPO происходит в большей степени, углеродная матрица стала менее графитированной, однако существенные структурные изменения были зафиксированы в углеродном волокне, оно начало графитироваться. Это показывает сравнение показателей при 2600 °C (CPO = 2,95 г/(г·с), $g_m = 83\%$, $g_b = 12\%$) и при 2800 °C (CPO = 1,75 г/(г·с), $g_m = 88\%$, $g_b = 23\%$).

В третьем температурном диапазоне (выше 2800 °C) значительных изменений CPO не произошло. Это связано с приближением максимума возможного совершенствования структуры углеродной матрицы. Понижение CPO на 0,15 г/(г·с) произошло за счет увеличения g_b до 29 %.

Обработка результатов таблицы позволяет получить аппроксимацию зависимости скорости окисления при 500 °C в проточной установке от степени графитации основной массы углерод-

Характеристика УУКМ, прошедших температурную обработку от 2170 до 2900 °C с выдержкой 1 ч*

Образец	ВТО, °C	Углеродное волокно			Матрица				ρ , кг/м³	v , г/(г·с)	S , м²/г
		d_{002} , нм	g_b , %	L_c , нм	d_{002} , нм	g_m , %	L_c , нм	L_a , нм			
1	2170	0,345	—	6,9	0,338	70	36	33	1,870	4,68	0,24
2	2300	0,345	—	6,9	0,338	75	40	32	1,870	4,40	0,19
3	2400	0,345	—	6,9	0,338	79	45	36	1,870	4,00	0,29
4	2500	0,343	8	7,1	0,337	82	53	40	1,870	3,58	0,17
5	2600	0,343	12	7,3	0,337	83	50	41	1,870	2,95	0,34
6	2700	0,343	16	8,1	0,337	86	50	42	1,870	2,20	0,39
7	2800	0,341	23	9,4	0,336	88	50	45	1,870	1,75	0,40
8	2900	0,341	29	11,2	0,336	90	59	48	1,870	1,61	0,42

* g_b — степень графитации волокна; g_m — степень графитации матрицы; ρ — кажущаяся плотность; v — скорость реакции окисления; S — удельная поверхность.

ного вещества композита (углеродная матрица) в виде

$$\dot{m} = 332 \exp^{-0,058g} \quad (4)$$

при коэффициенте парной корреляции $R^2 = 0,8696$ и числе образцов $N = 8$.

Аналогичную по форме экспоненциальную зависимость скорости окисления воздухом конструкционного высокоплотного графита ВПП при температуре $\sim 900^\circ\text{C}$ от содержания неупорядоченного углерода $\sim (1 - g)$ установили ранее [9]:

$$\dot{m} = 4E - 0,9 \exp^{0,124(1-g)} \quad (5)$$

при $R^2 = 0,9981$ и $N = 23$.

При испытании образцов высокоплотного УУКМ с трехмерным армированием, прошедшего технологическую обработку в указанном выше модельном газогенераторе с различной предельной температурой, установлена зависимость константы скорости уноса K , $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, от кристаллографического состояния углеродного вещества, оцениваемого степенью графитации g , %, также в форме экспоненциального выражения

$$K = 0,0103 \exp^{-0,0192g} \quad (6)$$

при коэффициенте парной корреляции $R^2 = 0,8682$ и $N = 12$.

Однородный облик зависимости скорости окисления от степени кристалличности углеродного вещества как в кинетическом, так и в диффузионном режимах, вероятно, означает, что и в диффузионной области окисления сохраняется роль следующих процессов на поверхности горения:

- адсорбция молекул окислителя на внешней поверхности и доступной поверхности пор;
- образование активных комплексов с электроположительными областями поверхности;
- временное существование комплекса до инициации его разрушения за счет кинетической энергии движения молекул адсорбированного газа;
- образование оксидов углерода;
- десорбция оксидов углерода.

Определение скорости окисления относительно просто организовать. Для этого требуются относительно низкие температуры. Результаты испытания могут служить эффективным приемом ранжирования углеродных огнеупорных композитных материалов и конструкционных графитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены сравнительные испытания окислительной стойкости углерод-углеродных огнеупорных композиционных материалов в кинетическом (температура $\sim 500^\circ\text{C}$) и диффузионном (температура $\sim 3670^\circ\text{C}$) режимах.

Получены однородные зависимости скорости окисления от состояния кристалличности углеродного вещества — скорость окисления снижается с увеличением степени графитированности по экспоненциальному закону.

Определение скорости окисления в условиях относительно низких температур при достаточно просто организуемых испытаниях может быть эффективным приемом ранжирования углеродных огнеупорных композитных материалов и конструкционных графитов.

Библиографический список

1. **Нагорный, В. Г.** Свойства конструкционных материалов на основе графита : справочник / В. Г. Нагорный, А. С. Котосов, В. С. Островский [и др.] ; под ред. В. П. Соседова. — М. : Металлургия, 1975. — 336 с.
2. **Шулепов, С. В.** Физика углеродных материалов / С. В. Шулепов. — Челябинск : Металлургия, Челябинское отделение, 1990. — 336 с.
3. **Костиков, В. И.** Технология изготовления изделий из композиционных материалов на основе углерода / В. И. Костиков // Технология производства изделий и интегральных конструкций из композиционных материалов в машиностроении. — М. : Готика, 2003. — С. 187–218.
4. **Разумов, Л. Л.** Исследование свойств композиционного углерод-углеродного материала, термообработанного при повышенных температурах / Л. Л. Разумов, С. К. Ключев, А. Б. Комаров // Цветные металлы. — 1987. — № 10. — С. 67–70.
5. **Коломиец, В. А.** Освоение технологии производства графитов типа МПГ на основе сланцевого кокса в ОАО «Новочеркасский электродный завод» : автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2003. — 27 с.
6. **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.
7. http://ieeexplore.ieee.org/xpl/freeabs_all.jsp?arnumber=730696
8. **Golecki, I.** Properties of high thermal conductivity carbon-carbon composites for thermal management applications / I. Golecki, L. Xue, R. Leung [et al.] // High-temperature electronic materials, devices and sensors conference, 22–27 feb. 1998. — San Diego, CA, USA.
9. Справочник по теплообменникам : в 2 т. Т. 2 / пер. с англ. под ред. О. Г. Мартыненко и др. — М. : Энергоатомиздат, 1987. — 352 с.
10. **Чередник, Е. М.** К вопросу взаимодействия реакционной способности углеродных материалов с их кристаллической структурой / Е. М. Чередник, Ю. Е. Смирнов, В. Г. Нагорный [и др.] // Химия твердого топлива. — 1979. — № 4. — С. 29–33. ■

Получено 19.03.14

© М. Ю. Бамборин,

С. А. Колесников, 2014 г.

УДК 666.76.3.001.8

ПЛАВЛЕННЫЕ ОГНЕУПОРЫ МАГНЕЗИАЛЬНОГО СОСТАВА ПОВЫШЕННОЙ ТЕРМОСТОЙКОСТИ

Исследованы различные добавки в плавленные магнезиальные огнеупоры, повышающие термостойкость изделий и снижающие затраты на производство высокоогнеупорных изделий. По результатам работы предприняты исследования с целью повысить термическую стойкость огнеупоров путем введения Cr_2O_3 . Однако образование при плавке феррохрома понижает температуру службы огнеупора. Оптимальной добавкой оказался необожженный магнезит MgCO_3 в количестве 5–15 %. Изделия с повышенной термостойкостью могут эффективно использоваться в футеровках высокотемпературных агрегатов цветной и черной металлургии, таких как печи ПЖВ, Кивцэт-ЦС, горизонтальные конвертеры, рудно-термические печи, вертикальные конвертеры, электропечи черной металлургии.

Ключевые слова: термостойкость, периклаз, модуль упругости, абразивная стойкость, необожженный магнезит, кольцевая пористость.

Производство отечественных огнеупоров снижается. По данным, которыми располагает ассоциация «Огнеупорпром» (это 6 специализированных предприятий и огнеупорные производства при ОАО ММК и ОАО НТМК), и по данным Росстата РФ, производство огнеупоров на огнеупорных предприятиях сократилось на 55 % по отношению к 2011 г. Ежегодные потери российских огнеупорных предприятий из-за импортных поставок составляют более 1,5 млрд руб. Такое положение может поставить отечественную металлургическую промышленность и оборонный комплекс в полную зависимость от импорта огнеупоров [1]. Разработка технологий для получения высокостойких огнеупорных изделий, обладающих конкурентоспособностью по сравнению с импортными, весьма актуальна. Это особенно важно при создании футеровок для таких работающих по новейшим технологиям тепловых агрегатов, как печи ПЖВ и Кивцэт-ЦС, горизонтальные конвертеры, электропечи и др.

Авторами были проведены исследования широкого спектра свойств различных высокостойких огнеупорных изделий по отношению к шлакам печи ПЖВ с использованием традиционных и новых методик (табл. 1) [2]. Содержание в шлаке, %: SiO_2 39,5, CaO 11,0, FeO 18,5, Fe_2O_3 10,0, Cu 3,8, S 1,8.

Анализ свойств огнеупорных изделий показывает, что расположение исследуемых огнеупоров по возрастанию их шлакоустойчивости

дает ряд ПХСС, ХП, ПХС, МХС, МП-91. Зафиксировано, что модуль упругости E у плавленных огнеупоров МП-91 резко повышен (в 1,5–2 раза) по сравнению с этим показателем спеченных огнеупоров аналогичного состава. Это указывает на возможность низкой термостойкости плавленных огнеупоров в процессе их службы в тех элементах футеровки, где возникают термоудары. Уменьшение значения термостойкости (см. табл. 1) дает ряд ПХС, ХП, ПХС, ПХПП, МП-91. Таким образом, огнеупоры на основе электроплавленного периклаза (МП-91) имеют высокие показатели физико-химических свойств, за исключением величины термостойкости.

При исследовании возможности повышения термической стойкости изделий МП-91 путем введения добавки Cr_2O_3 было выявлено, что получающийся при плавке феррохром понижает температуру службы огнеупора.

После этого было предложено для повышения термостойкости изделий МП-91, технология производства которых разработана и внедрена в ОАО «Магнезит» [2], применить необожженный магнезит MgCO_3 . Исследуемые образцы изготавливали следующим образом. Электроплавленный периклаз фракции 3–1 мм в количестве 95 мас. % перемешивали с необожженным магнезитом MgCO_3 фракции 1–0 мм в количестве 5 % (состав 1). Шихту увлажняли сульфитно-спиртовой бардой плотностью 1,22 г/см³ до влажности 1,8 %.

Заготовки прессовали под давлением 150 МПа и обжигали при 1850 °С. При такой температуре обжига размер кристаллов достигает 150 мкм, а в отдельных случаях 3 мм, что повышает шлакоустойчивость, увеличивает количество прямых связей кристаллов и способствует формированию газопроницаемых структур. В про-



А. В. Гуляева

E-mail: a.gulyaewa2012@yandex.ru

Таблица 1. Свойства огнеупорных изделий

Огнеупор	Термостойкость, теплосмены (1300 °С – вода)	Предел прочности при сжатии, МПа	Открытая пористость, %	Коэффициент шлакоустойчивости, 10 ⁻² м/ч	ТКЛР, 10 ⁻⁶ град ⁻¹	E, 10 ³ МПа	Скорость износа огнеупора, 10 ² м/ч	Температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С
ХП	3–6	25,0–26,0	20–23	0,44	6,9	19,3	0,029	1550
МХС	3–5	26,0–28,0	21–22	0,38–0,51	8,9	17,2	0,015	1570
ПХС	4–6	30,0–34,0	16–20	0,40–0,42	9,5	12,5	0,012	1550
ПХСС	3–4	39,0–42,0	14–15	0,52–0,54	10,0	11,4	0,010	1640
МП-91	1–2	50,0–60,0	14–17	0,26	12,1	46,2	0,031	1800–1900

цессе нагрева при 830–910 °С происходит разложение необожженного магнезита по реакции



При обжиге оксид магния спекается с зернами плавленного периклаза. При этом происходит объемная усадка оксида магния, в результате чего образуется кольцевая пористость, повышающая термостойкость изделий.

Проводили также исследования по введению необожженного магнезита в другие фракции плавленного периклаза. Введение добавки необожженного магнезита фракции 0–1 мм во фракцию плавленного периклаза 3–1 мм (состав 2) приводит к образованию крупных пор, которые резко снижают механическую прочность огнеупора. Введение этой добавки во фракцию плавленного периклаза 0,063–0 мм (состав 3) приводит к образованию большего количества мелких пор, которые значительно ослабляют связи плавленного периклаза, что ухудшает свойства огнеупора [3]. Примеры конкретных масс и результаты испытаний огнеупоров после обжига при 1850 °С приведены в табл. 2.

Таким образом, вышеприведенные составы огнеупорных изделий обеспечивают значительное повышение их термостойкости с 1–2 водяных теплосмен до 6–9 теплосмен, при этом замена части плавленного периклаза (5–15 %) необожженным магнезитом снижает затраты на производство. Оптимальным можно считать состав 3.

Библиографический список

1. **Энтин, В. И.** Итоги работы огнеупорных предприятий в 2008 г. / В. И. Энтин // Новые огнеупоры. — 2009. — № 7. — С. 52–55.
2. **Стрелов, К. К.** Технология огнеупоров / К. К. Стрелов. — М.: Металлургия, 1978.
3. **А. с. 1178735 СССР.** Шихта для изготовления огнеупорных изделий / В. В. Словицкий, Г. В. Кононен-

Таблица 2. Состав масс и результаты испытания огнеупоров после обжига при 1850 °С

Показатели	Содержание, мас. %, в составе		
	1	2	3
Материал:			
плавленный периклаз	95	90	85
необожженный магнезит	5	10	15
Открытая пористость, %	15,6	18,0	18,4
Предел прочности при сжатии, МПа	40	35	33
Термостойкость, теплосмены (1300 °С – вода)	6	8	9

При обжиге происходит спекание оксида магния с зернами плавленного периклаза. Технологическое оборудование при производстве предложенных огнеупоров с добавкой точно такое же, как при производстве плавленных периклазовых огнеупоров.

Изделия разработанных составов могут эффективно использоваться в футеровках высокотемпературных агрегатов цветной и черной металлургии, таких как печи ПЖВ и Кивцэт-ЦС, горизонтальные конвертеры, рудно-термические печи, вертикальные конвертеры, электропечи черной металлургии.

ко, И. Н. Гостюхина, К. К. Симонов. — № 3326580/29-33 ; заявл. 07.08.81 ; опубл. 10.12.85, Бюл. № 34. ■

Получено 21.09.13

© В. В. Словицкий, А. В. Гуляева, 2014 г.

С. С. Ли¹, Т. Одум-Вубах², Б. Й. Цзэн¹ (✉), Ц. Л. Хуан² (✉)

¹ Отделение химического машиностроения, Колледж по охране окружающей среды и биотехнике Путяньского университета, г. Путянь провинции Фуцзянь, КНР

² Отделение химического и биохимического машиностроения, Колледж химии и химического машиностроения, г. Сямынь провинции Фуцзянь, КНР

УДК 621.762.244:66.065.5]:661.862+661.864.1+661.865.7

ПРОСТОЙ МЕТОД СИНТЕЗА НАНОПОРОШКОВ АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА (Nd:YAG) ПУТЕМ ПРОДУВКИ (БАРБОТИРОВАНИЯ) АММИАКОМ

Разработан простой способ синтеза нанопорошка алюмоиттриевого граната (Nd:YAG) с присадкой из Nd³⁺ путем совместного осаждения при продувке (барботировании) аммиаком. Для исследования полученных образцов использовали различные методы, такие как термогравиметрия / дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеновская порошковая дифракция, инфракрасная спектроскопия на основе преобразования Фурье и растровая электронная микроскопия. Результаты показали, что стехиометрические порошки Nd:YAG можно получить путем кальцинации прекурсора при 900 °C в течение 2 ч. Кроме того, было обнаружено, что замедленная скорость подачи аммиака (5–10 мл/мин) благоприятна для образования хорошо структурированных порошков Nd:YAG со средней крупностью частиц ~70 нм. В разработанной нами технологии не используется ручное титрование для синтеза мультиосновных оксидов (multibasic oxides), благодаря чему эту технологию можно с легкостью применять в промышленных масштабах.

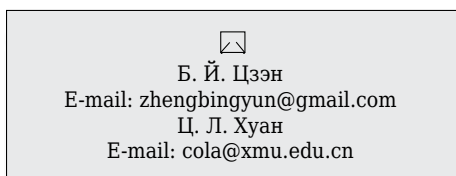
Ключевые слова: Nd:YAG, совместное осаждение, аммиак, порошки, керамика, синтез.

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря отличным оптическим и механическим свойствам монокристаллов алюмоиттриевого граната с присадкой из неодима (Nd:YAG) их широко используют в качестве твердотельных лазерных веществ [1]. Обычно монокристаллы Nd:YAG выращивают с помощью традиционного метода Чохральского, который не только технически сложен, но и чрезвычайно дорог. Вырастить высококачественные крупные монокристаллы Nd:YAG этим методом очень трудно. В последние годы большое внимание уделялось прозрачной лазерной керамике из Nd:YAG, поскольку она обладает целым рядом преимуществ, а именно низкой себестоимостью, быстротой изготовления, высокой концентрацией легирующей примеси, крупностью и др. [2–8]. Хорошо известно, что в ходе получения прозрачной лазерной керамики из Nd:YAG наиболее важен синтез высококачественных поликристаллических порошков Nd:YAG [9, 10]. Поэтому огромные усилия прилагаются в направлении изготовления хорошо

структурированных поликристаллических порошков Nd:YAG, которые можно затем использовать в качестве исходных материалов для синтеза поликристаллической керамики.

Обычно порошки Nd:YAG изготавливаются с помощью твердотельной реакции из соответствующих порошкообразных оксидов. Но этот метод требует высоких температур обжига и продолжительных сроков выдерживания [11]. По сравнению с твердотельными реакциями методы влажного химического синтеза характеризуются не только такими преимуществами, как низкая температура синтеза и непродолжительный обжиг, но и тем, что в ходе их использования можно получить однородную смесь ионов металла на атомном уровне. Поэтому в последние годы экстенсивно изучались несколько методов влажного химического синтеза с целью получения высококачественных порошков Nd:YAG [3, 12–23]. Среди этих методов наиболее простым и дешевым способом синтеза является совместное осаждение, причем для получения порошков Nd:YAG использовали такие осадители, как аммиачная вода [24, 25] и аммиачный карбонат водорода [9, 10, 16]. Обычно для получения стехиометрических порошков Nd:YAG применяется технология обратного титрования в ходе процесса совместного осаждения [25]. При этом



раствор нитрата металла каплями добавляется в осадители. Но в ходе титрования образуется излишняя локальная концентрация ионов металла, что неблагоприятно для образования однородных порошков Nd:YAG. Кроме того, в ходе процесса подачи капель обычно возникает необходимость в ручном титровании, что, в свою очередь, приводит к непостоянству скорости подачи капель, а также к невозможности использования такого метода в промышленных масштабах. Следовательно, необходима разработка новой технологии синтеза порошков Nd:YAG.

Аммиак — это широко используемый промышленный газ, легко растворяющийся в воде с образованием $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которая затем медленно выделяет ионы OH^- . В нашей работе газ аммиак NH_3 использовался в качестве осадителя в ходе синтеза наноструктурированных стехиометрических порошков Nd:YAG методом продувки (барботирования), а не с помощью обычно применяемой технологии обратного титрования. Важно то, что скорость подачи аммиака можно легко регулировать с помощью анемометра. Следовательно, продувка аммиаком в отличие от ручного титрования, упрощает последовательность действий, благодаря чему эту технологию можно использовать в промышленных масштабах. Насколько нам известно, пока не было сообщений о синтезе порошков Nd:YAG методом продувки (барботирования) аммиаком. В данной работе представлены результаты синтеза и характеристики нанопорошков Nd:YAG, полученных методом совместного осаждения с помощью продувки аммиаком.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Подготовка

В качестве сырья для синтеза порошков Nd:YAG были использованы $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (степень чистоты >99,9 %), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (степень чистоты >99,9 %), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (степень чистоты >99,9 %) и газ аммиак NH_3 (аналитической марки). Сначала были получены концентрированные растворы путем растворения $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде. Концентрацию Y^{3+} , Al^{3+} и Nd^{3+} в нитратных растворах определяли спектрофотометрическим методом плазмы с индуктивной связью (ICP). Полученные концентрированные растворы солей смешивали в соответствующем объеме согласно стехиометрии 1,0 ат. % Nd:YAG ($\text{Nd}_{0,03}\text{Y}_{2,97}\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Затем в раствор был подан газ NH_3 . Скорость подачи составляла 5, 10 и 20 мл/мин. При этом происходило неинтенсивное перемешивание. Процесс проходил при комнатной температуре. В ходе всего процесса контролировали pH с помощью устройства для его измерения. Когда pH достиг величины 8,8, полученный осадок прекурсора был профильтрован, отмыт, подвергнут сушке при 60 °C в течение дня и затем обожжен при раз-

личных температурах в течение 2 ч, в результате чего были получены нужные образцы. В течение всего процесса синтеза в окружающую среду не попало даже малейшего количества аммиака благодаря его хорошей растворимости в воде.

Методы определения свойств и средства измерения

Термогравиметрический анализ (ТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) исходного прекурсора проводили при 1000 °C и скорости нагрева 10 °C/мин. Измерения осуществляли с помощью термоанализатора марки NETZSCH STA 449C. Образование кристаллов в прекурсор, подвергнутом тепловой обработке при различных температурах, отслеживали с помощью рентгеновского дифрактометра марки MAC Science MXP21VАНF. Инфракрасная спектроскопия на основе преобразования Фурье (FT-IR) осуществлялась спектрометром марки TENSOR-27 FT-IR фирмы «Bruker». При этом использовали диск из KBr. Морфология полученных порошков Nd:YAG была изучена на сканирующем электронном микроскопе S-4300 фирмы «Хитачи», Токио, Япония.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Осаждение Nd:YAG

При вдувании аммиака в смесь растворов нитрата иттрия, нитрата алюминия и нитрата неодима происходят следующие химические реакции:



Буква M в этих формулах означает ионы металла Y^{3+} , Al^{3+} и Nd^{3+} . По равновесным реакциям (1) и (2) можно заметить, что ионы OH^- выделяются медленно и равномерно. При этом желательно избегать излишней концентрации локальных ионов OH^- , так как это отрицательно воздействует на образование беспримесной фазы Nd:YAG. На рис. 1 представлен график pH как функция времени реакции после того, как аммиак был подан в раствор нитрата металла (концентрация $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 моль/л). Можно заметить, что при различной скорости подачи аммиака (5, 10 и 20 мл/мин) образуется заметное плато в результате выпадения осадка, причем его образование начинается при уровне pH ~4,1 и заканчивается при pH ~4,9. С учетом амфотерности $\text{Al}(\text{OH})_3$ можно сделать вывод, что плато между этими двумя показателями соответствует процессу осаждения Al^{3+} . Плато, имеющееся между pH ~7,0 и ~8,2, возникло в результате осаждения Y^{3+} , так как $\text{Al}(\text{OH})_3$ в аммиачной воде не растворяется [26]. В то же время это свойство $\text{Al}(\text{OH})_3$ также способствует образованию стехиометрических порошков Nd:YAG.

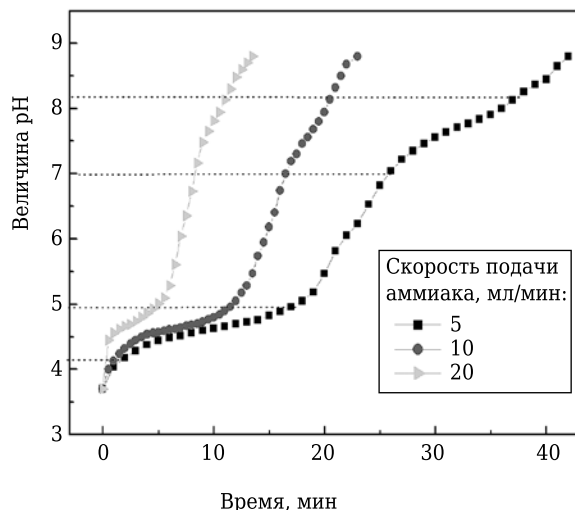


Рис. 1. Графики pH – время при различной скорости подачи аммиака

Свойства порошка

На рис. 2 представлены результаты термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии прекурсора. На графике ДСК обнаруживаются два основных пика. Широкий эндотермический пик, центрированный при 202 °С, сопровождается потерей массы в количестве примерно 40 %, что объясняется удалением молекул воды. Резкий экзотермический пик обнаруживается при 920 °С. Он обусловлен кристаллизацией фазы алюмоиттриевого граната (YAG). После этого не наблюдается значительной потери массы, что означает отсутствие изменений фазового состава.

На рис. 3 показан спектр, полученный методом рентгеновской дифракции порошков, обожженных при различных температурах в течение 2 ч (скорость подачи аммиака 10 мл/мин для всех порошков). Заметно, что при 800 °С полученные образцы были аморфными, так как явных пиков обнаружено не было. По мере повышения температуры обжига до 900 °С порошки явно демонстрируют характерные дифракционные пики, что согласуется с кристаллической структурой YAG (номер карточки ICSD 20090), причем никаких промежуточных примесных фаз выявлено не было. Таким образом, можно утверждать, что кристаллизация фазы YAG произошла при 900 °С, что хорошо согласуется с вышеупомянутыми результатами ТГ и ДСК. Дальнейший нагрев порошка до 1000 °С не привел к изменению фазового состава по сравнению с тем, который наблюдался при 900 °С. Только дифракционные пики стали уже и выше. Это объясняется увеличением размера кристаллитов и улучшением кристалличности при более высоких температурах. На рис. 4 также представлен спектр рентге-

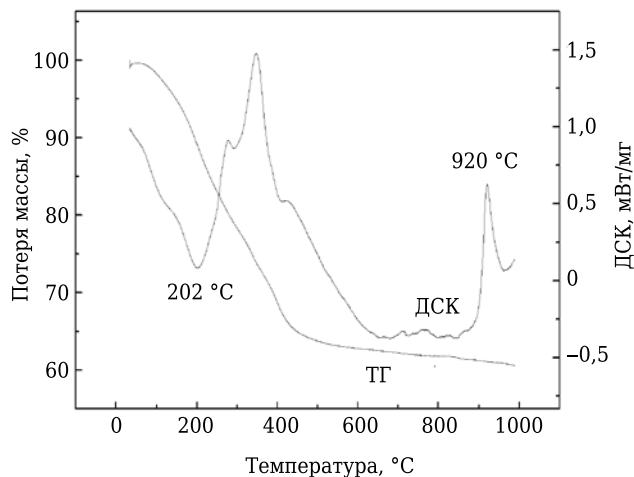


Рис. 2. Следы прекурсора, обнаруженные при исследовании методом термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

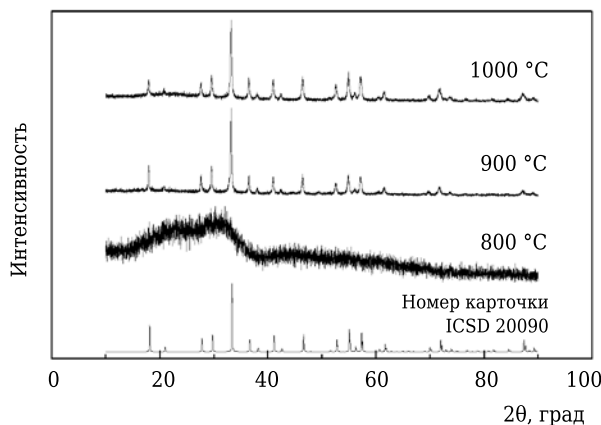


Рис. 3. График, полученный при исследовании методом рентгеновской дифракции порошков Nd:YAG, обожженных при различных температурах. Скорость подачи аммиака 10 мл/мин для всех образцов

новской дифракции порошков, полученных при других скоростях подачи аммиака. Было обнаружено, что при различных скоростях подачи аммиака (5 и 20 мл/мин) также можно получить порошки Nd:YAG с беспримесной фазой, если соответствующие прекурсоры обожжены при 900 °С в течение 2 ч.

Для дальнейшего описания процесса кристаллизации было проведено исследование исходного прекурсора и порошков, нагретых до различных температур, методом инфракрасной спектроскопии на основе преобразования Фурье. Полученные спектры представлены на рис. 5. Пик широкой полосы поглощения на 3450 см⁻¹ объясняется валентными колебаниями гидроксильных групп (O–H). Небольшая полоса на ~1640 см⁻¹ соответствует характерной изгибной моде молекулы воды H–O–H. Еще один заметный пик,

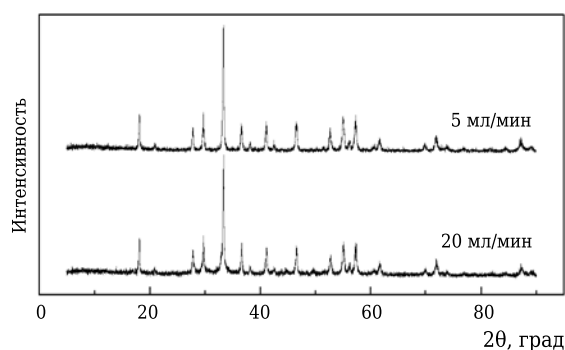


Рис. 4. График, полученный при исследовании методом рентгеновской дифракции порошков Nd:YAG, полученных при различной скорости подачи аммиака. Температура обжига 900 °С для всех образцов

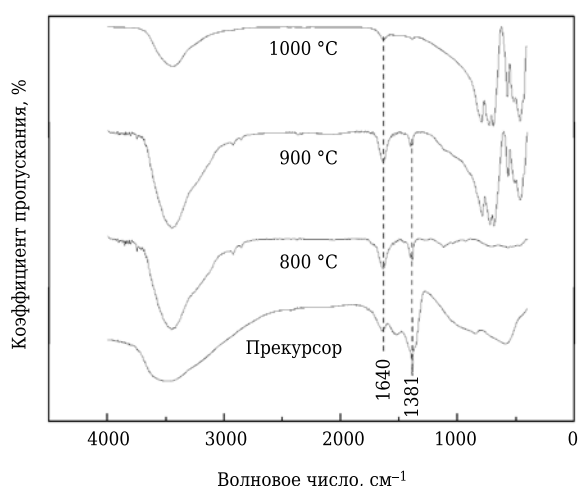


Рис. 5. Спектр, полученный методом преобразования Фурье — инфракрасной спектроскопии (FT-IR) исходного прекурсора и порошков, нагретых до различных температур

расположенный на ~ 1381 см⁻¹, вероятно, возник в результате разложения NO_3^- . При повышении температуры обжига с 800 до 1000 °С пик поглощения NO_3^- постепенно ослабевает и становится едва заметным при 1000 °С, что означает окончание процесса разложения NO_3^- . Кроме того, при 900 °С и выше вибрационные характеристики соединений металл - кислород — Al-O, Y-O и Y-O-Al вытягиваются в диапазоне ~ 400 –800 см⁻¹, что подтверждает образование беспримесной фазы YAG. Это хорошо согласуется с вышеприведенными результатами рентгеновской дифракции, представленными на рис. 3.

На рис. 6 показана микроструктура (микрофотографии получены на сканирующем электронном микроскопе) синтезированных порошков алюмоиттриевого граната с присадкой неодима (Nd:YAG). Порошки изготовлены при скорости подачи аммиака 5, 10 и 20 мл/мин. Видно, что скорость подачи аммиака значительным образом влияет на морфологию получаемых по-

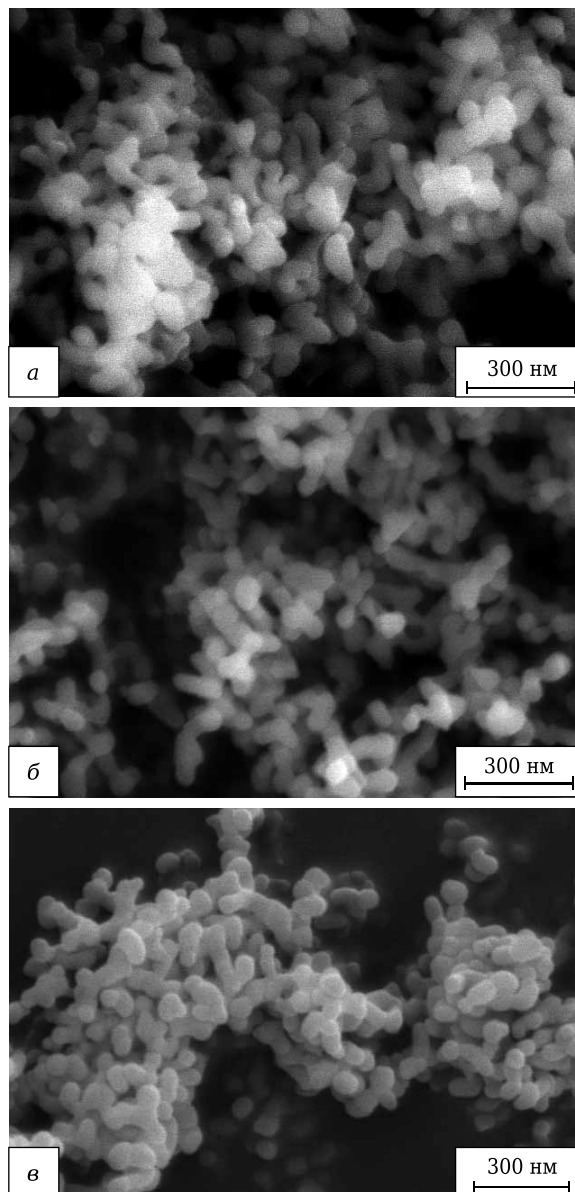


Рис. 6. Микроструктура, полученная на сканирующем электронном микроскопе, порошков Nd:YAG, синтезированных при разной скорости подачи аммиака, мл/мин: а — 5; б — 10; в — 20

рошков. При более медленной скорости подачи аммиака, составляющей 5 и 10 мл/мин (см. соответственно рис. 6, а и б), оба порошка Nd:YAG получились хорошо диспергированными, рассыпчатыми. Средний размер частиц ~ 70 нм. Этот результат почти совпадает с результатами, полученными при изготовлении порошков Nd:YAG с помощью аммиачной воды в качестве осадителя, о чем сообщают в своем докладе Ли и др. [25]. Однако при увеличении скорости подачи аммиака до 20 мл/мин происходит сильная агломерация, что видно на рис. 6, в. Следовательно, чтобы получить хорошо структурированные порошки Nd:YAG, необходимо подавать аммиак более медленно (5–10 мл/мин).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрен простой способ синтеза методом совместного осаждения порошков алюмоиттриевого граната с присадкой неодима Nd:YAG с помощью продувки (барботирования) аммиаком. Бесприемные порошки Nd:YAG получают кальцинацией прекурсора при 900 °С. Скорость подачи аммиака значительным образом влияет на морфологию получаемых порошков. При медленной подаче

аммиака со скоростью 5 и 10 мл/мин образуются хорошо структурированные порошки Nd:YAG со средним размером частиц ~70 нм. Технология проста в применении и может широко использоваться в промышленных масштабах.

* * *

Авторы выражают признательность Фонду естественных наук Китая (грант No. 21206079) за финансовую поддержку.

Библиографический список

1. **Sharma, A.** Modelling and optimization of cut quality during pulsed Nd:YAG laser cutting of thin Al-alloy sheet for straight profile / *A. Sharma, V. Yadava* // Optics & Laser Technology. — 2012. — Vol. 44, № 1. — P. 159–168.
2. **Ikesue, A.** Polycrystalline Nd:YAG ceramics lasers / *A. Ikesue* // Opt. Mater. — 2002. — Vol. 19, № 1. — P. 183–187.
3. **Liu, W. L.** Preparation of spray-dried powders leading to Nd:YAG ceramics: The effect of PVB adhesive / *W. L. Liu, W. X. Zhang, J. Li* [et al.] // Ceram. Int. — 2012. — Vol. 38, № 1. — P. 259–264.
4. **Guo, W.** Fabrication and laser behaviors of Nd:YAG ceramic microchips / *W. Guo, Y. Cao, Q. Huang* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 31, № 13. — P. 2241–2246.
5. **Lu, J.** Neodymium doped yttrium aluminum garnet (Y₃Al₅O₁₂) nanocrystalline ceramics-new generation of solid state laser and optical materials / *J. Lu, K.-i. Ueda, H. Yagi* [et al.] // J. Alloys Compd. — 2002. — Vol. 341, № 1/2. — P. 220–225.
6. **Ikesue, A.** Synthesis and Performance of Advanced Ceramic Lasers / *A. Ikesue, Y. L. Aung* // J. Amer. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 6. — P. 1936–1944.
7. **Ikesue, A.** Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers / *A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata* [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 1995. — Vol. 78, № 4. — P. 1033–1040.
8. **Ikesue, A.** Ceramic laser materials / *A. Ikesue, Y. L. Aung* // Nature photonics. — 2008. — Vol. 2, № 12. — P. 721–727.
9. **Li, X. X.** Co-precipitation synthesis and two-step sintering of YAG powders for transparent ceramics / *X. X. Li, B. Zhen, T. Odom-Wubah* // Ceram. Int. — 2013. — Vol. 39, № 7. — P. 7983–7988.
10. **Li, J.** Co-precipitation synthesis route to yttrium aluminum garnet (YAG) transparent ceramics / *J. Li, F. Chen, W. Liu* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2012. — Vol. 32, № 11. — P. 2971–2979.
11. **Ikesue, A.** Fabrication of polycrystal line, transparent YAG ceramics by a solid-state reaction method / *A. Ikesue, I. Furusato, K. Kamata* // J. Amer. Ceram. Soc. — 1995. — Vol. 78, № 1. — P. 225–228.
12. **Gong, H.** Crystallization kinetics and characterization of nanosized Nd:YAG by a modified sol-gel combustion process / *H. Gong, D.-Y. Tang, H. Huang* [et al.] // J. Cryst. Growth. — 2013. — Vol. 362. — P. 52–57.
13. **Wang, L.** The effect of precipitant concentration on the formation procedure of yttrium aluminum garnet (YAG) phase / *L. Wang, H. Kou, Y. Zeng* [et al.] // Ceram. Int. — 2012. — Vol. 38, № 5. — P. 3763–3771.
14. **Lv, Y.** Synthesis of nano-sized and highly sinterable Nd:YAG powders by the urea homogeneous precipitation method / *Y. Lv, W. Zhang, H. Liu* [et al.] // Powder Technol. — 2012. — Vol. 217. — P. 140–147.

15. **Li, J.** Nanostructured Nd:YAG powders via gel combustion: The influence of citrate-to-nitrate ratio / *J. Li, Y. Pan, F. Qiu* [et al.] // Ceram. Int. — 2008. — Vol. 34, № 1. — P. 141–149.
16. **Sang, Y.** Chemical composition evolution of YAG co-precipitate determined by pH during aging period and its effect on precursor properties / *Y. Sang, Y. Lv, H. Qin* [et al.] // Ceram. Int. — 2011. — Vol. 38, № 2. — P. 1635–1641.
17. **Li, X. X.** Preparation of uniformly dispersed YAG ultrafine powders by co-precipitation method with SDS treatment / *X. X. Li, W. Wang* // Powder Technol. — 2009. — Vol. 196, № 1. — P. 26–29.
18. **Chen, D.** Sol-gel combustion synthesis of nanocrystalline YAG powder from metal-organic precursors / *D. Chen, E. H. Jordan, M. Gell* // J. Amer. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 91, № 8. — P. 2759–2762.
19. **Zhang, X.** Synthesis of monodisperse and spherical YAG nanopowder by a mixed solvothermal method / *X. Zhang, H. Liu, W. He* [et al.] // J. Alloys Compd. — 2004. — Vol. 372, № 1. — P. 300–303.
20. **Zarzecka, M.** YAG powder synthesis by the modified citrate process / *M. Zarzecka, M. Bućko, J. Brzezińska-Miecznik* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27, № 2. — P. 593–597.
21. **Saladino, M. L.** Synthesis of Nd:YAG nanopowder using the citrate method with microwave irradiation / *M. L. Saladino, G. Nasillo, D. Chillura Martino* [et al.] // J. Alloys Compd. — 2010. — Vol. 491, № 1. — P. 737–741.
22. **Rabinovitch, Y.** Freeze-dried nanometric neodymium-doped YAG powders for transparent ceramics / *Y. Rabinovitch, C. Bogicevic, F. Karolak* [et al.] // J. Mater. Process. Technol. — 2008. — Vol. 199, № 1. — P. 314–320.
23. **Durrani, S.** Growth of Nd-doped YAG powder by sol spray process / *S. Durrani, K. Saeed, A. Qureshi* [et al.] // J. Therm. Anal. Calorim. — 2011. — Vol. 104, № 2. — P. 645–651.
24. **Su, J.** Preparation and characterization of Y₃Al₅O₁₂ (YAG) nano-powder by co-precipitation method / *J. Su, Q. Zhang, C. Gu* [et al.] // Mater. Res. Bull. — 2005. — Vol. 40, № 8. — P. 1279–1285.
25. **Li, J.-G.** Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant / *J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 20, № 14. — P. 2395–2405.
26. **Chen, G.** Chemical encyclopedia [in Chinese] / *G. Chen*. — Beijing : Chemical Industry Press, 1996. — 938 p. ■

Получено 01.04.14

© С. С. Ли, Т. Одум-Вубах, Б. Й. Цзэн, Ц. Л. Хуан, 2014 г.

© Пер. — С. Н. Клявлиной
(ООО «Комбинат «Магнезит»)

Д. т. н. И. Н. Логачёв, д. т. н. К. И. Логачёв (✉), к. т. н. О. А. Аверкова

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

УДК 533.6:628.5

МЕТОДЫ СНИЖЕНИЯ ЭНЕРГОЕМКОСТИ СИСТЕМ АСПИРАЦИИ. ЧАСТЬ 3. РАСЧЕТ ПОГРУЗОЧНОГО УСТРОЙСТВА И ПРЕДЛОЖЕНИЯ ПО ЕГО СОВЕРШЕНСТВОВАНИЮ*

Приведен расчет параметров эжекции при использовании телескопического погрузочного устройства. Предложены меры по повышению эффективности аспирации при загрузке сыпучих материалов.

Ключевые слова: аспирационное укрытие, перегрузки сыпучих материалов, снижение энергоемкости аспирационных систем.

В этой части статьи на основе методологии расчета рециркуляционных течений в загрузочном перфорированном канале с байпасной камерой, изложенной в частях статьи 1 и 2, производится расчет телескопического погрузочного устройства, применяемого для загрузки сыпучих материалов в различные емкости.

Расчет технологических параметров системы аспирации телескопического погрузочного устройства

Для локализации пылевыведений при загрузке сыпучих материалов используют телескопические погрузочные устройства, оборудованные аспирационными системами. Расчет таких устройств и предложения по их совершенствованию нашли применение в ОА «СК «Авлита», г. Одесса.

Технические характеристики телескопического погрузчика ПУ-700 (рис. 10, 11), выполненного по проекту ООО «Руна Инжиниринг», следующие:

Пропускная способность, м³/ч.....1575
Рабочий ход, м.....17

* Части 1 и 2 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 2 и 4 за 2014 г. В данной части статьи продолжается нумерация рисунков и формул с учетом представленных в частях 1 и 2.

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

Максимальная длина, м.....23
Минимальная длина, м.....6
Скорость подъема, м/с.....0,35
Привод:
мотор-редуктор Flender, тип K148-
LG180B4E-L260N, мощность, кВт.....22
частота вращения выходного вала, об/мин 31
Масса патрубка разгрузочного аспираци-
онного, кг.....2500

Погрузочное устройство в порту г. Одессы изображено на рис. 11. Расчетная схема представлена на рис. 12, результаты расчета — в табл. 1–4 и на рис. 13, 14.

Исходные данные и основные условные обозначения:

S_g — площадь поперечного сечения желоба 0,47 м²;
 S_{nw} — площадь неплотностей верхнего укрытия 0,4 (0,25) м²;
 S_{nk} — площадь неплотностей нижнего укрытия 0,4 (0,25) м²;
 ζ_n — к.м.с. (коэффициент местных сопротивлений) верхнего укрытия;
 ζ_k — к.м.с. нижнего укрытия;
 $\sum \zeta = \zeta_n + \zeta_k$ — сумма к.м.с. желоба и укрытия;
 ζ_0 — к.м.с. зазора между секциями желоба 1,5;
 r — отношение площади поперечного сечения байпасной камеры к площади S_g ;
 E — параметр, характеризующий перетекание воздуха через зазоры между секциями желоба;
 Le — параметр эжекции;
 u_0 — условная скорость воздуха при выходе из желоба;

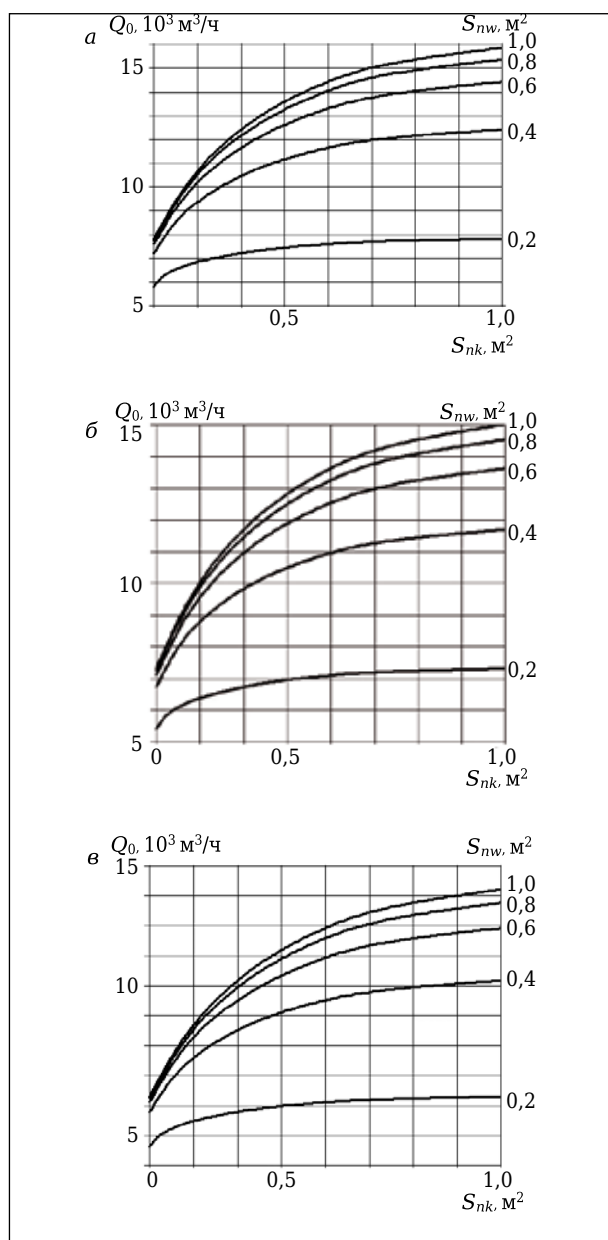


Рис. 13. Изменение объемов эжектируемого воздуха в телескопическом желобе, снабженном байпасной камерой, в зависимости от площади неплотностей верхнего S_{nw} и нижнего S_{nk} укрытий при $r = 1,015$, $E = 6,25$, $n = 0,3015$, $H_1 = 22$ м, $v_k = 20,8$ м/с: а — $Q_z = 0,07$ м³/с, $Le = 13$ (см. табл. 1); б — $Q_z = 0,22$ м³/с, $Le = 8,74$ (см. табл. 2); в — $Q_z = 0,44$ м³/с, $Le = 4,06$ (см. табл. 3)

ки), определяемый по формуле $Q_2 = 3600u_2v_kS_g$ при герметизации зазоров между секциями, где u_2 — условная скорость в желобе с непроницаемыми стенками;

Q_z — объемный расход перегружаемого материала, м³/ч;

ζ , ζ_k , ζ_0 , r , E , u_0 , u_2 — безразмерные величины.

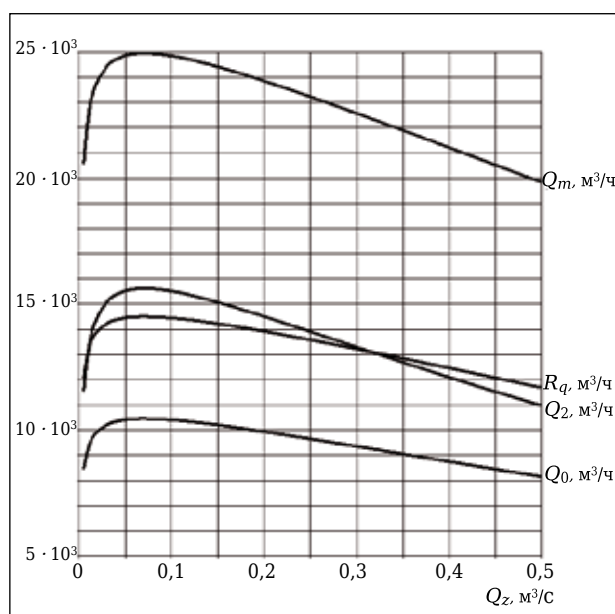


Рис. 14. Изменение объемов эжектируемого воздуха в телескопическом желобе при выходе Q_0 и в «максимальном» сечении Q_m , в желобе с непроницаемыми стенками Q_2 , а также рециркулируемого воздуха в байпасной камере R_q в зависимости от объемного расхода перегружаемого материала Q_z

Рекомендации для проектирования эффективных аспирационных систем при перегрузках сыпучих материалов с помощью телескопических погрузочных устройств

1. Байпасная камера обеспечивает развитие рециркуляции эжектируемого воздуха, что уменьшает расход воздуха Q_0 , истекающего через неплотности нижнего укрытия в атмосферу загружаемой емкости, почти в 1,5 раза.

Например, при сравнении Q_2 и Q_0 при $S_{nw} = S_{nk} = 0,4$ м²: при малых расходах сыпучего материала $Q_z = 0,07$ м³/с (см. табл. 1) $Ke = Q_2/Q_0 = 15465/10464 = 1,5$; при средних расходах $Q_z = 0,22$ м³/с (см. табл. 2) $Ke = Q_2/Q_0 = 14279/9828 = 1,45$; при больших расходах $Q_z = 0,44$ м³/с (см. табл. 3) $Ke = Q_2/Q_0 = 11652/8516 = 1,37$.

2. Дальнейшее снижение объемов эжектируемого воздуха Q_0 можно осуществить устройством в нижнем укрытии перегородок, которые увеличивают коэффициент местных сопротивлений $\zeta_k = 1 + 1,5 \cdot 2,4 \left(\frac{S_d}{S_{nk}} \right)^2$ (при тех же $S_{nw} = S_{nk} = 0,4$ м² и больших расходах ($Q_z = 0,44$ м³/с) имеем $Q_0 = 7824$ м³/ч, в то время как без перегородок (см. табл. 3) $Q_0 = 8516$ м³/ч, т. е. снижается почти на 10 %). Если же уменьшить неплотности до $S_{nw} = S_{nk} = 0,25$ м², то расход составит $Q_0 = 5157$ м³/ч, т. е. снизится на $8516 - 5157 = 3359$ м³/ч (почти на 40 %).

Таблица 1. Изменение параметров эжектируемого воздуха в телескопическом желобе, снабженном байпасной камерой, в зависимости от площадей неплотностей в верхнем S_{nw} и нижнем S_{nk} укрытиях при $Q_z = 0,07 \text{ м}^3/\text{с}$, $r = 1,015$, $E = 6,25$, $Le = 13$, $n = 0,3015$, $H_1 = 22 \text{ м}$ и $v_k = 20,8 \text{ м/с}^*$

S_{nk}	Q_2 , м ³ /ч	x_m/H_1	Q_m , м ³ /ч	Q_0 , м ³ /ч	R_q , м ³ /ч	P_{ab} , Па
$S_{nw} = 0,2 \text{ м}^2$						
0,2	11408	7825	25709	5797	19913	100,4
0,4	12890	8033	25521	7210	18311	47,0
0,6	13260	8086	25463	7598	17864	29,9
0,8	13400	8106	25440	7749	17690	23,0
1,0	13467	8115	25428	7822	17606	19,6
$S_{nw} = 0,4 \text{ м}^2$						
0,2	12890	8033	25521	7210	18311	155,3
0,4	15645	8435	24380	10464	14516	98,99
0,6	16505	8564	24767	11654	13113	70,4
0,8	16859	8614	24675	12167	12508	56,4
1,0	17034	8644	24630	12426	12203	45,5
$S_{nw} = 0,6 \text{ м}^2$						
0,2	13260	8086	25463	7598	17864	172,5
0,4	16505	8564	24767	11655	13113	122,8
0,6	17613	8732	24475	13307	11168	91,8
0,8	18085	8804	24347	14054	10293	75,7
1,0	18324	8842	24283	14440	9843	66,9
$S_{nw} = 0,8 \text{ м}^2$						
0,2	13400	8106	25440	7749	17960	179,4
0,4	16859	8617	24676	12167	12508	133,8
0,6	18085	8805	24347	14054	10293	102,4
0,8	18619	8888	24205	14927	9278	85,4
1,0	18890	8931	24133	15383	8750	75,9
$S_{nw} = 1,0 \text{ м}^2$						
0,2	13467	8115	25428	7822	17606	182,8
0,4	17034	8644	24630	12426	12203	139,6
0,6	18324	8841	24283	14441	9843	108,06
0,8	18890	8931	24133	15383	8750	90,7
1,0	19180	8978	24059	15881	8178	80,9

* Здесь и далее в таблицах приняты следующие обозначения: x_m / H_1 — отношение удаления «максимального» сечения желоба, в котором наблюдается максимальный расход эжектируемого воздуха Q_m , к высоте желоба H_1 (в расчетах принято $H_1 = 22 \text{ м}$); Q_2 — расход воздуха в желобе при герметизации зазоров между секциями; Q_0 — расход воздуха, который поступает в атмосферу через неплотности укрытия; R_q — расход воздуха, рециркулируемого в байпасной камере (образованной непроницаемым рукавом вокруг телескопического желоба), м³/ч; P_{ab} — избыточное статическое давление при выходе эжектируемого воздуха из желоба.

Таблица 2. Изменение параметров эжектируемого воздуха в телескопическом желобе, снабженном байпасной камерой, в зависимости от площадей неплотностей в верхнем S_{nw} и нижнем S_{nk} укрытиях при $Q_z = 0,22 \text{ м}^3/\text{с}$, $r = 1,015$, $E = 6,25$, $Le = 8,74$, $n = 0,3015$, $H_1 = 22 \text{ м}$ и $v_k = 20,8 \text{ м/с}$

S_{nk}	Q_2 , м ³ /ч	x_m/H_1	Q_m , м ³ /ч	Q_0 , м ³ /ч	R_q , м ³ /ч	P_{ab} , Па
$S_{nw} = 0,2 \text{ м}^2$						
0,2	10123	0,7799	24503	5397	19106	87,0
0,4	11545	0,8015	24252	6738	17515	41,0
0,6	11905	0,8069	24179	7106	17073	26,2
0,8	12042	0,8090	24150	7249	16901	20,1
1,0	12107	0,8100	24136	7318	16818	17,2
$S_{nw} = 0,4 \text{ м}^2$						
0,2	11545	0,8015	24252	6738	17515	135,6
0,4	14279	0,8426	23622	9828	13794	87,3
0,6	15166	0,8555	23400	10961	12438	62,3
0,8	15536	0,8609	23308	11450	11858	50,2
1,0	15720	0,8635	23263	11697	11566	43,9
$S_{nw} = 0,6 \text{ м}^2$						
0,2	11905	0,8069	24179	7106	17073	150,9
0,4	15166	0,8555	23400	10961	12438	108,6
0,6	16338	0,8724	23117	12539	10578	81,5
0,8	16852	0,8796	23002	13255	9747	67,3
1,0	17115	0,8833	22947	13627	9320	59,5
$S_{nw} = 0,8 \text{ м}^2$						
0,2	12042	0,8090	24150	7249	16901	157,0
0,4	15536	0,8609	23308	11450	11858	118,5
0,6	16852	0,8796	23002	13255	9747	91,1
0,8	17443	0,8879	22882	14096	8786	76,1
1,0	17749	0,8922	22826	14538	8288	67,8
$S_{nw} = 1,0 \text{ м}^2$						
0,2	12107	0,8100	24136	7318	16818	160,0
0,4	15720	0,8635	23363	11697	11566	123,7
0,6	17115	0,8833	22947	13697	9320	92,2
0,8	17749	0,8922	22826	14538	8288	81,0
1,0	18080	0,8968	22770	15021	7749	72,4

3. При эквивалентном диаметре частиц сыпучего материала $d_e = 3 \text{ мм}$ максимальная усредненная объемная концентрация частиц, при которой наблюдается максимальный расход $Q_0^{\max}$ для неаспирируемого телескопического погрузчика ПУ-700, составляет $\beta_y^{\max} = 0,00246$, что соответствует $Q_z = 0,0707 \text{ м}^3/\text{с}$ и $Q_0^{\max} = 10450 \text{ м}^3/\text{с}$ (см. табл. 4, рис. 14).

Нет оснований считать, что этот максимум не будет наблюдаться в рассматриваемом случае, когда усредненная концентрация при пуске и остановке погрузчика ПУ-700 изменяется в пределах 0–0,069. Он будет при каждом пуске и остановке

Таблица 3. Изменение параметров эжектируемого воздуха в телескопическом желобе, снабженном байпасной камерой, в зависимости от площади неплотностей в верхнем S_{nw} и нижнем S_{nk} укрытиях при $Q_z = 0,44 \text{ м}^3/\text{с}$, $r = 1,015$, $E = 6,25$, $Le = 4,0591$, $n = 0,3015$, $H_1 = 22 \text{ м}$ и $v_k = 20,8 \text{ м/с}$

S_{nk}	Q_2 , $\text{м}^3/\text{ч}$	x_m/H_1	Q_m , $\text{м}^3/\text{ч}$	Q_0 , $\text{м}^3/\text{ч}$	R_q , $\text{м}^3/\text{ч}$	P_{ab} , Па
$S_{nw} = 0,2 \text{ м}^2$						
0,2	7852	0,7767	21774	4624	17151	63,9
0,4	9112	0,7994	21415	5798	15617	30,4
0,6	9437	0,8050	21318	6121	15197	19,4
0,8	9561	0,8072	21281	6247	15034	15,0
1,0	9620	0,8082	21263	6308	14956	12,8
$S_{nw} = 0,4 \text{ м}^2$						
0,2	9112	0,7994	21415	5798	15617	100,4
0,4	11652	0,8413	20678	8516	12162	65,6
0,6	12520	0,8543	20466	9521	10945	47,0
0,8	12890	0,8596	20386	9956	10430	38,0
1,0	13077	0,8622	20349	10178	10171	33,2
$S_{nw} = 0,6 \text{ м}^2$						
0,2	9437	0,8050	21318	6121	15197	111,9
0,4	12520	0,8543	20466	9521	10945	81,9
0,6	13712	0,8710	20238	10935	9302	62,0
0,8	14255	0,8778	20163	11586	8578	51,4
1,0	14538	0,8818	20133	11926	8207	42,6
$S_{nw} = 0,8 \text{ м}^2$						
0,2	9561	0,8072	21281	6247	15034	116,6
0,4	12890	0,8596	20386	9956	10430	89,6
0,6	14255	0,8781	20163	11586	8578	69,6
0,8	14897	0,8863	20102	12358	7744	58,5
1,0	15238	0,8905	20082	12769	7313	52,3
$S_{nw} = 1,0 \text{ м}^2$						
0,2	9620	0,8082	21263	6308	14956	118,9
0,4	13077	0,86223	20349	10178	10171	93,6
0,6	14538	0,8818	20133	11926	8207	73,7
0,8	15238	0,8905	20082	12769	7313	62,5
1,0	15614	0,8950	20070	13222	6848	56,1

погрузчика ПУ-700 в силу таких больших расходов перегружаемого сыпучего материала (до $0,44 \text{ м}^3/\text{с}$).

4. Для полной локализации пылевыведений (не только снижением расхода Q_0) необходимо аспирировать нижнее укрытие по схеме, показанной на рис. 12 с обязательным устройством внутренней камеры. Величину Q_0 можно дополнительно уменьшить автоматизацией подъема желоба при загрузке сыпучего материала с минимальным (насколько это возможно) зазором. Полость байпасной камеры следует соединить с полостью внутренней камеры нижнего укрытия и с хорошо герметизированным верхним укрытием.

(Продолжение следует)

Таблица 4. Изменение параметров эжектируемого воздуха в телескопическом желобе, снабженном байпасной камерой, в зависимости от расхода перегружаемого сыпучего материала при $S_{nw} = S_{nk} = 0,4 \text{ м}^2$, $r = 1,015$, $E = 6,63$, $n = 0,3015$, $H_1 = 22 \text{ м}$ и $v_k = 20,8 \text{ м/с}$

Q_z , $\text{м}^3/\text{ч}$	ψ	Le	Q_2 , $\text{м}^3/\text{ч}$	Q_m , $\text{м}^3/\text{ч}$	Q_0 , $\text{м}^3/\text{ч}$	R_q , $\text{м}^3/\text{ч}$	P_{ab} , Па
0,005	0,705	3,97	11575	20584	8475	12109	65,0
0,01	0,566	6,36	13181	22450	9298	13152	78,1
0,02	0,414	9,32	14502	23850	9934	13917	89,2
0,03	0,326	11,01	15076	24426	10202	14225	94,1
0,04	0,267	12,00	15371	24716	10338	14378	96,6
0,05	0,223	12,56	15526	24867	10410	14457	98,0
0,06	0,190	12,83	15600	24938	10444	14494	98,6
0,07	0,164	12,92	15623	24959	10454	14505	98,8
0,08	0,143	12,87	15609	24946	10448	14498	98,7
0,09	0,126	12,72	15571	24910	10430	14479	98,4
0,10	0,111	12,51	15514	24855	10404	14450	97,9
0,12	0,089	11,96	15362	24707	10334	14379	96,5
0,14	0,072	11,33	15174	24524	10248	14276	94,9
0,16	0,059	10,66	14965	24317	10150	14167	93,1
0,18	0,049	9,99	14742	24094	10046	14047	91,2
0,20	0,042	9,34	14509	23858	9937	13921	89,3
0,22	0,035	8,72	14271	23614	9825	13789	87,3
0,24	0,030	8,19	14029	23362	9709	13652	85,2
0,26	0,026	7,58	13785	23104	9592	13512	83,2
0,28	0,022	7,06	13540	22842	9473	13368	81,1
0,30	0,019	6,58	13296	22576	9354	13222	79,1
0,32	0,017	6,13	13053	22307	9234	13074	77,1
0,34	0,015	5,71	12811	22036	9113	12923	75,1
0,36	0,013	5,33	12571	21764	8992	12771	73,1
0,38	0,012	4,97	12334	21490	8871	12618	71,1
0,40	0,010	4,64	12100	21214	8751	12464	69,2
0,42	0,009	4,33	11868	20939	8630	12309	67,3
0,44	0,008	4,04	11639	20663	8510	12153	65,5
0,46	0,007	3,78	11414	20387	8390	11997	63,6
0,48	0,0065	3,53	11192	20111	8270	11840	61,8
0,50	0,006	3,31	10974	19835	8151	11684	60,1

* * *

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-103.2014.1) и программы стратегического развития БГТУ им. В. Г. Шухова (проект № А-10/12). ■

Получено 14.01.14
© И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв,
О. А. Аверкова, 2014 г.

Статистика

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

Продукция	2013 г.	В % к 2012 г.	Декабрь 2013 г.	В % к	
				декабрю 2012 г.	ноябрю 2013 г.
Чугун, млн т	50,0	99,3	4,2	102,2	105,1
Ферросилиций, тыс. т	1018	97,2	84,6	93,6	106,1
Феррохром низкоуглеродистый, тыс. т	203	93,4	17,9	91,3	108,1
Сталь, млн т	68,8	97,7	5,8	102,6	104,5
Трубы стальные, тыс. т	10049	103,5	791	91,4	97,7
Из общего количества стальных труб:					
бурильные для бурения нефтяных или газовых скважин из черных металлов (кроме литейного чугуна)	37,5	99,5	2,1	85,2	71,6
обсадные	871	105,6	71,4	109,0	88,8
насосно-компрессорные	410	97,0	38,6	99,3	108,2
Проволока из железа или нелегированной стали, тыс. т	1387	105,2	105	109,0	92,1
Проволока из нержавеющей стали и прочих легированных сталей, тыс. т	277	88,0	21,9	93,4	96,9
Алюминий первичный, тыс. т		89,5		84,1	103,2
Оксид алюминия (глинозем), кроме искусственного корунда, тыс. т		94,7		101,9	104,6

По данным Федеральной службы государственной статистики РФ

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

Продукция	2013 г.	В % к 2012 г.	Декабрь 2013 г.	В % к	
				декабрю 2012 г.	ноябрю 2013 г.
Кирпичи, блоки, плитки и прочие огнеупорные изделия из кремнеземистой каменной муки или диатомитовых земель, тыс. т	49,8	89,6	3,9	78,0	100,0
Кирпичи, блоки, плитки и прочие огнеупорные изделия, кроме изделий из кремнеземистой каменной муки или диатомитовых земель, тыс. т	1185	92,9	91,3	95,4	94,8
Неформованные огнеупоры, в том числе цементы, строительные растворы, огнеупорные бетоны и аналогичные составы, не включенные в другие группировки, тыс. т	1066	90,5	74,8	76,8	90,8
Огнеупорные изделия безобжиговые и прочие, не включенные в другие группировки, тыс. т	240	96,3	21,9	110,1	147,0
Шлаковата, минеральная силикатная вата и аналогичные минеральные ваты и их смеси навалом, в листах или рулонах, млн м ³	18,4	115,5	1,6	120,8	91,9

По данным Федеральной службы государственной статистики РФ

МИРОВОЕ ПРОИЗВОДСТВО ЧУГУНА В ДЕКАБРЕ 2013 г.

Страна, регион	Декабрь 2013 г., тыс. т	Ноябрь 2013 г., тыс. т	Декабрь 2012 г., тыс. т	Изменение декабрь 2013 г. / декабрь 2012 г., %	2013 г., тыс. т	2012 г., тыс. т	Изменение 2013 г. / 2012 г., %
Австрия	529	515	515	15,1	6152	5751	7
Бельгия	358	370	370	-6,5	4343	4073	6,6
Чехия	336	338	338	2	4041	3941	2,5
Франция	862	862	862	26,4	10276	9532	7,8
Германия	2195	2371	2371	3,5	26910	27050	-0,5
Венгрия	53	54	54	-41,2	628	1229	-48,9
Италия	630	579	579	7,7	6935	9155	-24,3
Нидерланды	530	481	481	4,4	5685	5917	-3,9
Польша	316	279	279	11,7	4011	3952	1,5
Словакия	322	296	296	28,3	3617	3520	2,8
Испания	314	330	330	70,4	3949	3081	28,2
Великобритания	951	762	762	47,5	9512	7183	32,4
Прочие страны Европы (ЕС-27)	549	572	572	0,9	6476	6847	-5,4
ЕС (27 стран), всего	7944	7810	7810	12,5	92534	91230	1,4
Босния и Герцеговина	75	72	72	7,9	759	750	1,3
Сербия	0	41	41	...	365	312	16,9
Турция	866	817	817	9	9181	8613	6,6
Прочие страны Европы, всего	941	930	930	8,9	10305	9674	6,5
Казахстан	260	250	250	15,6	2790	2835	-1,6
Россия* ¹	4241	4036	4150	102,2	50022	50353	99,3
Украина	2468	2336	2336	5,4	29089	28500	2,1
СНГ, всего	6992	6653	6653	4,1	81988	81864	0,2
Канада	500	465	465	-20,6	6079	7654	-20,6
Мексика	470	455	455	10,6	4975	4612	7,9
США	2450	2430	2460	-4	30381	32062	-5,2
Северная Америка, всего	3420	3350	3350	-5,2	41435	44328	-6,5
Аргентина	298	233	233	178,5	2650	2073	27,8
Бразилия	2194	2055	2055	-2,9	26207	26894	-2,6
Чили	55	55	55	-38,3	775	1068	-27,5
Колумбия	25	20	20	-21,1	300	346	-13,3
Парагвай	5	5	5	-33,8	65	66	-2
Страны Южной Америки, всего	2577	2368	2368	3,3	29997	30448	-1,5
ЮАР	420	405	405	40,9	4930	4596	7,3
Иран	222	225	225	75,1	2007	2143	-6,3
Китай	54720	52898	52898	5,9	708970	667580	6,2
Индия	4369	4170	4170	7,3	50256+	47987	4,7
Япония	7035	6848	6848	5	83849	81405	3
Южная Корея	3938	3712	3712	11,8	40855	41734	-2,1
Тайвань	1065	1030	1030	4,3	13370	11785	13,4
Страны Азии, всего	71126	68658	68658	6,2	897300	850492	5,5
Австралия	257	264	264	-12,9	3435	3710	-7,4
Новая Зеландия	60	60	60	-3,8	680	670	1,4
Австралия и Океания, всего	317	325	325	-11,3	4115	4381	-6,1
МИР, всего ²	93960	90725	90725	6,2	1164612	1119157	4,1

*¹ По данным Федеральной службы государственной статистики России.

*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 ДЕКАБРЕ 2013 г.

Страна, регион	Декабрь 2013 г., тыс. т	Ноябрь 2013 г., тыс. т	Декабрь 2012 г., тыс. т	Изменение декабрь 2013 г. / декабрь 2012 г., %	2013 г., тыс. т	2012 г., тыс. т	Изменение 2013 г. / 2012 г., %
Австрия	672	669	575	16,9	7943	7421	7
Бельгия	507	654	547	-7,2	7093	7301	-2,9
Болгария	45	45	40	12,2	522	632	-17,4
Чехия	406	442	396	2,4	5171	5072	2
Финляндия	311	316	290	7,2	3517	3759	-6,5
Франция	1188	1308	972	22,3	15685	15609	0,5
Германия	3456	3668	3063	12,8	42641	42661	0
Греция	100	99	66	51,5	1055	1247	-15,4
Венгрия	64	83	108	-40,8	883	1542	-42,7
Италия	1786	2148	1710	4,4	24058	27257	-11,7
Люксембург	140	183	147	-4,7	2075	2207	-6
Нидерланды	616	562	595	3,4	6713	6879	-2,4
Польша	640	641	549	16,5	7957	8366	-4,9
Словакия	395	382	302	30,8	4511	4403	2,4
Словения	44	54	25	72,2	618	632	-2,2
Испания	911	1218	816	11,6	13740	13639	0,7
Швеция	352	405	314	12,2	4404	4326	1,8
Великобритания	1105	973	822	34,5	11855	9579	23,8
Прочие страны ЕС (27 стран)	385	455	431	-10,7	5160	6055	-14,8
ЕС (27 стран), всего	13124	14305	11771	11,5	165601	168590	-1,8
Босния и Герцеговина	68	69	65	4,8	722	700	3,1
Хорватия	10	14	0	4084,1	125	1	12203,1
Македония	0	20	30	-100	100	217	-53,9
Норвегия	49	53	41	21,4	605	700	-13,6
Сербия	0	45	0	...	396	346	14,6
Турция	2899	3057	2845	1,9	34658	35885	-3,4
Прочие страны Европы, всего	3026	3257	2981	1,5	36606	37848	-3,3
Белоруссия	160	152	205	-22,1	2250	2689	-16,3
Казахстан	345	330	167	106,3	3325	3676	-9,5
Молдова	35	32	35	-0,6	185	335	-44,8
Россия ^{*1}	5764	5513	5617	102,6	68792	70389	97,7
Украина	2715	2553	2607	4,2	32824	32975	-0,5
Узбекистан	60	55	53	14	755	736	2,6
СНГ, всего	9157	8811	8693	5,3	108741	110838	-1,9
Канада	1050	1020	1022	2,8	12460	13507	-7,8
Куба	30	30	23	28,8	315	274	15
Сальвадор	10	10	5	92,3	115	72	59,1
Гватемала	30	35	33	-8,3	370	334	11,1
Мексика	1625	1570	1550	4,8	18420	18095	1,8
Тринидад и Тобаго	57	46	60	-4,3	616	628	-1,9
США	7197	7100	7171	0,4	86955	88695	-2
Северная Америка, всего	9999	9811	9863	1,4	119251	121605	-1,9
Аргентина	434	469	334	29,9	5186	4995	3,8
Бразилия	2655	2707	2552	4	34178	34524	-1
Чили	100	105	128	-21,9	1325	1672	-20,7
Колумбия	120	115	90	33,8	1295	1305	-0,8

Окончание таблицы

Страна, регион	Декабрь 2013 г., тыс. т	Ноябрь 2013 г., тыс. т	Декабрь 2012 г., тыс. т	Изменение декабрь 2013 г. / декабрь 2012 г., %	2013 г., тыс. т	2012 г., тыс. т	Изменение 2013 г. / 2012 г., %
Эквадор	55	50	27	100,3	565	425	32,9
Парагвай	5	5	5	1,4	45	44	2,2
Перу	95	95	87	9,3	1090	981	11,1
Уругвай	10	10	3	237,2	90	76	19,1
Венесуэла	150	145	115	30,6	2250	2355	-4,5
Южная Америка, всего	3624	3701	3341	8,5	46023	46377	-0,8
Алжир	35	30	65	-46	440	557	-20,9
Египет	562	632	587	-4,2	6754	6627	1,9
Ливия	70	70	49	41,6	715	315	126,9
Марокко	27	43	56	-52,9	558	539	3,5
ЮАР	615	595	446	37,9	7220	6939	4
Африка	1309	1370	1203	8,8	15687	14978	4,7
Иран	1350	1375	1189	13,6	15422	14463	6,6
Катар	162	162	176	-8	2236	2145	4,2
Саудовская Аравия	461	389	451	2,2	5352	5203	2,9
ОАЭ	240	249	239	0,4	2878	2408	19,5
Страны Среднего Востока, всего	2214	2174	2055	7,7	25888	24219	6,9
Китай	62350	60879	58545	6,5	779040	724688	7,5
Индия	6908	6679	6530	5,8	81213	77264	5,1
Япония	9336	9273	8567	9	110570	107232	3,1
Южная Корея	5857	5593	5763	1,6	66008	69073	-4,4
Тайвань	1880	1821	1767	6,4	22320	20653	8,1
Страны Азии, всего	86332	84245	81171	6,4	1059151	998911	6
Австралия	327	380	368	-11,2	4645	4893	-5,1
Новая Зеландия	80	77	83	-3,2	900	912	-1,3
Океания, всего	407	457	450	-9,74	5545	5805	-4,5
МИР, всего ^{*2}	129191	128132	121529	6,3	1582493	1529170	3,5

*1 По данным Госкомстата России.

*2 Итог приведен по 64 странам, входящим в Международный институт чугуна и стали, на которые приходится около 98 % мирового производства стали.

По данным Всемирной ассоциации производителей чугуна и стали (WSA)

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

57th INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON REFRACTORIES 2014

ОГНЕУПОРЫ ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИИ

24-25 сентября 2014 г. г. Аахен, Германия



Тематика:

- Чугун
- Сталь
- Медь
- Литейный чугун
- Легкие металлы
- Цветные металлы
- Металлургия
- Разливка стали
- Техника литья
- Формованные и неформованные огнеупоры
- Монтаж и сервис футеровки
- Износ
- Управление качеством
- Утилизация

<http://www.feuerfest-kolloquium.de/>

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

Вид огнеупорного сырья	Ноябрь 2013 г.	Декабрь 2013 г.	Январь 2014 г.
<i>Глинозем и боксит</i>			
Глинозем спеченный, 98,5–99,5 % Al_2O_3 , насыпью, fob США	675–725	675–725	675–725
Глинозем спеченный со средним содержанием щелочей, насыпью, fob	750–850	750–850	750–850
Глинозем плавленный, 95 % Al_2O_3 :			
коричневый, 8–220 меш, китайского производства, fob Китай	800–840	800–840	800–840
белый, мешками по 25 кг, европейского производства, cif Европа, евро/т	850–890	850–890	850–890
Боксит китайский огнеупорный, кусковой 0–25 мм, Al_2O_3 , % / Fe_2O_3 , % / кажущаяся плотность, г/см ³ , fob Xingang:			
Шаньси (Shanxi), кольцевые печи, 87 / 2,0 / 3,2	420–435	420–435	420–435
Гуйчжоу (Guizhou), fob Zhanjiang / Fangchend: кольцевые печи, 87 / 2,0 / 3,2	400–430	400–430	400–430
Боксит из Гайаны, огнеупорная марка, fob, Линден	460–510	460–510	460–510
<i>Хромовая руда</i>			
Трансваальская (ЮАР), огнеупорная марка, 46 % Cr_2O_3 , насыпью, fob	425–500	425–500	425–500
<i>Графит кристаллический</i>			
Cif европейские порты:			
крупночешуйчатый:			
94–97 % C, +80 меш	1250–1300	1250–1300	1250–1300
90 % C, +80 меш	1100–1150	1100–1150	1100–1150
среднечешуйчатый:			
90 % C, +100–80 меш	900–1000	900–1000	900–1000
94–97 % C, +100–80 меш	1050–1150	1050–1150	1050–1150
85–87 % C, +100–80 меш	700–800	700–800	700–800
мелкочешуйчатый:			
90 % C, –100 меш	750–850	750–850	750–850
94–97 % C, –100 меш	850–950	850–950	850–950
<i>Магнезильное сырье</i>			
Греческий сырой магнезит, < 3,5 % SiO_2 , fob порты Восточного Средиземноморья, евро/т	65–75	65–75	65–75
Намертво обожженный периклаз китайского производства, кусковой, 90 % MgO	320–350	320–350	320–350
То же, 92 % MgO	410–450	410–450	410–450
То же, 94–95 % MgO	450–480	450–480	450–480
То же, 97,5 % MgO	531–583	531–583	531–583
Кальцинированный магнезит кусковой, 90–92 % MgO, fob Китай	303–343	303–343	303–343
<i>Карбид кремния</i>			
8–220 меш, cif Великобритания:			
черный, около 99 % SiC, сорт I, евро/т	1900–2100	1900–2100	1900–2100
то же, сорт II, евро/т	1500–1650	1500–1650	1500–1650
огнеупорного сорта, min 98 % SiC, евро/т	1500–1800	1500–1800	1500–1800
то же, min 95 % SiC, евро/т	1350–1450	1350–1450	1350–1450
<i>Минералы sillиманитовой группы</i>			
Андалузит, fob Трансвааль, 57–58 % Al_2O_3 , насыпью, партиями по 2000 т, евро/т	235–280	235–280	235–280
Кианит обожженный, ex-works с предприятий США, 54–60 % Al_2O_3 , партиями по 22 т	373–439	373–439	373–439
<i>Циркон</i>			
Насыпью, fob:			
Австралия (стандарт)	1250–1550	1250–1550	1150–1250
США (стандарт)	2550–2750	2550–2750	950–1150
ЮАР (керамический сорт)	2300–2650	2300–2650	1500–1700

По данным «Industrial Minerals»

ОБЗОР ПАТЕНТОВ РФ НА ИЗОБРЕТЕНИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ



ОГНЕУПОР ДЛЯ ЭЛЕМЕНТА НАСАДКИ РЕГЕНЕРАТОРА СТЕКЛОПЛАВИЛЬНОЙ ПЕЧИ

Кабоди И., Гобиль М.

Патент RU 2494996

МПК C04B35/443, C04B35/657, C03B5/237

Изобретение относится к плавнелитому огнеупору, который может быть использован в качестве элемента конструкции насадок регенераторов стеклоплавильных печей, например для плавления натрий-кальциевого стекла, работающих в восстановительных условиях. Огнеупор имеет следующий средний химический состав, мас. % в пересчете на оксиды: $25 < \text{MgO} < 30$, $70 < \text{Al}_2\text{O}_3 < 75$, другие вещества < 1 . Общая пористость огнеупора, которая полностью представлена пораами трубчатой формы, более 10 %. Огнеупор содержит > 97 % кристаллов шпинели в виде колончатых кристаллов, имеющих преимущественную ориентацию по направлению, по существу перпендикулярному фронту отверждения. Заявленный плавнелитой огнеупор получают расплавлением исходной шихты до получения расплава, последующим отливом и отверждением расплава посредством охлаждения. Технический результат изобретения — повышение устойчивости огнеупора к коррозии щелочными конденсатами и изменениям температуры.

Бюллетень «Изобретения. Полезные модели»*.
— 2013. — № 28. — С. 188.

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ УГЛЕРОД-КАРБИДКРЕМНИЕВОГО МАТЕРИАЛА

Бушуев В. М., Бушуев М. В., Мертвищев Д. С.,
Бутузов С. Е.

Патент RU 2494998

МПК C04B35/573, C04B35/528

Способ включает изготовление углепластиковой заготовки из пористого углеграфитового материала, нагрев ее в замкнутом объеме в инертной атмосфере или в вакууме в парах кремния до $1700\text{--}1900$ °С с последующей выдержкой в указанном интервале температур, охлаждение

в парах кремния. Охлаждение до $1300\text{--}1400$ °С проводят при давлении $1\text{--}36$ мм рт. ст. и скорости $100\text{--}150$ град/ч; возможно, с изотермическими выдержками в течение 1 ч при $1650\text{--}1600$, и (или) $1600\text{--}1550$, и (или) $1550\text{--}1500$ °С. Перед обработкой в парах кремния на поверхности заготовки формируют шликерное покрытие из композиции мелкодисперсного порошка углерода или его смеси с карбидом кремния и временного связующего. После охлаждения заготовки до 1000 °С ее обрабатывают в среде азота при ступенчатом повышении температуры до $1400\text{--}1500$ °С с изотермическими выдержками при промежуточных температурах. Изобретение относится к области конструкционных материалов, работающих в условиях высокого теплового нагружения и окислительной среды, и может быть использовано в химико-металлургической промышленности для создания изделий и элементов конструкций, подвергающихся воздействию агрессивных сред. Технический результат изобретения — получение изделий из углерод-карбидкремниевого материала с пониженной проницаемостью и повышенной окислительной стойкостью.

«Бюллетень». — 2013. — № 28. — С. 189.

ПЛАВНОЛИТОЙ ХРОМСОДЕРЖАЩИЙ ОГНЕУПОРНЫЙ МАТЕРИАЛ

Соколов В. А., Гаспарян М. Д., Савкин А. Е.,
Глаговский Э. М.

Патент RU 2495000

МПК C04B35/657, C04B35/109

Плавнелитой хромсодержащий огнеупорный материал содержит компоненты в следующем соотношении, мас. %: Cr_2O_3 $18,0\text{--}33,7$, Al_2O_3 $24,2\text{--}28,0$, ZrO_2 $27,0\text{--}34,9$, SiO_2 $13,1\text{--}15,0$, MgO $0,3\text{--}0,5$, B_2O_3 $0,2\text{--}0,4$, по меньшей мере один щелочной оксид из группы: Na_2O , K_2O и Li_2O $0,7\text{--}1,3$, Fe_2O_3 $0,3\text{--}0,7$, TiO_2 $0,2\text{--}0,5$, CaO $0,3\text{--}0,7$. Использование изобретения обеспечивает улучшение технологичности изготовления огнеупорных изделий: жидкотекучесть расплава и хорошее заполнение литейной формы, а также повышение коррозионной стойкости огнеупоров в расплавах боросиликатного стекла в печах утилизации радиоактивных отходов.

«Бюллетень». — 2013. — № 28. — С. 190.

* В дальнейшем приводится сокращенное название «Бюллетень».

СПОСОБ НАГРЕВА ИЗДЕЛИЙ

Фролов А. В.

Патент RU 2495852

МПК C04B33/30

Способ нагрева, в котором изделия собирают в пакеты с формированием в них каналов, пакеты устанавливают на поду печи с промежутками в виде садки, теплоноситель подают к садке путем вращения печных газов с образованием циклона, выравнивают температуры по объему садки изделий посредством совокупного взаимодействия циклона и дополнительных высокоскоростных струй энергоносителя, направленных в каналы пакетов, обеспечивая принудительное распределение печных газов внутри и снаружи садки изделий в заданных количествах и направлениях. При этом в пакетах формируют центральные вертикальные или горизонтальные каналы и подают в них дополнительные, регулируемые по скорости истечения и температуре высокоскоростные струи, создаваемые дополнительными высокоскоростными горелками, расположенными на своде или стенах печи, напротив центральных каналов пакетов. В промежутках между пакетами создают встречно направленными высокоскоростными горелками, расположенными на разной высоте, поперечные циклоны, которые встречно направлены в каждом промежутке при помощи шахматного расположения высокоскоростных горелок на продольных стенах печи. Изобретение относится к термообработке изделий и может быть использовано в различных отраслях промышленности для нагрева и обжига различных материалов, в том числе изделий из металла и керамики. Техническим результатом является повышение равномерности нагрева и качества изделий, снижение удельного расхода топлива при продольном расположении садки изделий.

«Бюллетень». — 2013. — № 29. — С. 137.

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ, СОДЕРЖАЩИЙ ОСАЖДЕННЫЙ ДИОКСИД КРЕМНИЯ

Менцель Ф., Майер К., Панц К.

Патент RU 2495853

МПК C04B35/14

Применение теплоизоляционного материала, содержащего от 30 до 95 мас. % осажденного диоксида кремния, имеющего модифицированную насыпную плотность от 10 до 50 г/л, и от 5 до 70 мас. % теплопоглощающего материала, в качестве рыхлого теплоизоляционного заполнителя, листов или блоков, или в вакуумных изоляционных системах. Осажденный диоксид кремния в материале имеет значение d_{50} от 150 до 2000 нм, d_{90} от 500 до 7000 нм и плотность силанольных групп от 2,5 до 8 ОН/нм². Площадь измеренной по БЕТ поверхности осажденного диоксида кремния составляет от 100 до 350 м²/г. Потери при высушивании осажденного диоксида кремния от 1,5 до 8 мас. % и (или) потери при прокаливании от 1,5 до 9 мас. %. Значение pH осажденного диоксида кремния от 4 до 9. Теплоизоляционный материал дополнительно содержит до 50 мас. % дисперсного изолирующего заполнителя, а также связующий материал. Теплопроводность теплоизоляционного материала при средней температуре 300 К составляет менее 0,05 Вт/(м·К) при пониженном давлении газа.

Изобретение относится к теплоизоляционному материалу, содержащему осажденный диоксид кремния, и литым изделиям, содержащим теплоизоляционный материал. Техническим результатом изобретения является повышение теплопроводности изделий.

«Бюллетень». — 2013. — № 29. — С. 137.

Обзор подготовлен редакцией журнала «Новые огнеупоры»

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ICC5

www.icc-5.com

5th International Congress on Ceramics

Aug. 17th-21st, 2014

Beijing International Convention Center, Beijing, China

ICC5 — 5-й международный конгресс по керамике

17–21 августа 2014 г.

<http://www.icc-5.com/>

г. Пекин, Китай

ABSTRACTS

UDC 669.18:621.746.329.047

The ring-shaped porous refractory purging block designing for the steel purification in tundish ladle

Smirnov A. N., Efimova V. G., Kravchenko A. V. // *New Refractories*. — 2014. — No 6. — P. 3–8.

The ring-shaped purging block with the optimum pore size is designed to facilitate to the fullest extent the non-metallic impurities removal out of tundish's bath. The efficiency of the developed ring-shaped purging block design is confirmed by the theoretical computations, physical modeling data, and by the industrial tests. Ill. 4. Ref. 14. Tab. 1.

Key words: tundish ladle, ring-shaped purging block, non-metallic impurities, flotation, physical modeling.

UDC 621.867.8

Advanced reliable pneumatic lift with free discharge of bulk materials

Davydov S. Ya., Kosarev N. P., Valiev N. G. // *New Refractories*. — 2014. — No 6. — P. 9–13.

High-angle cascading pneumatic lift is described in the article which delivers alumina dust from electrostatic filters to the receiving tank of the rotary burning kiln at the JSC «BAZ-SUAL» calcination shop. The new apparatus for the bulk material continuous lifting as well as the calculated dependencies for the pneumatic lift's technical characteristics definition are proposed. Ill. 4. Ref. 12.

Key words: pneumatic lift, dispersive grating, conveyor tube's diameter, fluidized bed, separation area, gas bubbles, consumable concentration.

UDC 669.056.9:792-492.2

Dependence of cutting and polishing ability of magnetically-abrasive powder on the constituent particles' shape and structure

Nepomnyashchii V. V., Mosina T. V., Voloshchenko S. M., Gogaev K. A., Askerov M. G. // *New Refractories*. — 2014. — No 6. — P. 14–16.

It is shown in the article that the chip-shaped particles have the advantage comparing to spherical particles in course of magnetically-abrasive processing. The cutting elements of such powders are the micro-irregularities forming the roughness of faces. The reduction of the particle diameter providing the constant volume of magnetically-abrasive powder increases the amount of cutting centers. To support the maximal material removal throughout the polishing and to decrease the processing time to minimum value, as one goes down in Ra level it is necessary to use magnetically-abrasive materials having more dispersive abrasive powder. Ref. 8. Tab. 1.

Key words: magnetically-abrasive grain, magnetic force lines, micro-geometry of particles, cutting ability, roughness.

UDC 666.762.1.017:620.173.25

High-temperature deformation and creep of nano-structured composite aluminum oxide ceramics

Shayakhmetov U. Sh., Murzakova A. R. // *New Refractories*. — 2014. — No 6. — P. 20–24.

The experimental studies of both high-temperature deformation and creep for nano-structured composite aluminum oxide ceramics are carried out in the article. The ceramic composites are developed on base of aluminum oxide and inorganic binder, the physical and chemical regularities of the high-temperature processes appropriate for ceramic composite forming are investigated. The results of investigation allow predicting the ceramics behavior during its performance life and optimizing the manufacturing methods for tailored ceramic materials. Ill. 5. Ref. 4. Tab. 1.

Key words: nano-structured composite ceramics, inorganic binder, aluminum oxide.

UDC 666.762.11:666.974.2]:666.98:666.762.1-494

Heat-resistant corundum concrete reinforced by the aluminum oxide fibers synthesizing in the matrix during the burning. Part II. The theoretical backgrounds for the heat resistant increasing of the refractory fiber reinforced concretes

Sokov V. N., Sokov V. V. // *New Refractories*. — 2014. — No 6. — P. 25–28.

The various stages of fiber reinforced concrete's deformation are regarded in the article. It is obvious that under certain condition the fiber's allocation in the matrix allows both improving considerably the mechanical properties of the products and inhibition of the cracks creation. It is necessary that the composite acts like a structurally integral material which has the equally firm adhesion at the boundary surface between fibers and matrix. Ill. 2. Ref. 6.

Key words: deformation, fiber reinforcement, matrix, concrete, stress, cracks, mixture rules, composition, growing damage, heat resistance.

UDC 666.762.1+666.762.852].001.5

The phase content tailoring for the material made out of silicon alkoxide-modified high-melting aggregate and sol-gel composition

Semchenko G. D., Shuteeva I. Yu., Ryshchenko M. I., Borisenko O. N. // *New Refractories*. — 2014. — No 6. — P. 29–33.

The creation of ceramics and refractories with improved physical and mechanical properties is possible on base of nanomaterials application in their technology. It is proposed to dope the ceramic materials batches with SiC nanoparticles with the help of modified powder aggregates. The tetraethoxysilane-assisted modification when grinding results in the powder's lattice disturbance and mechanochemical synthesis of SiC. The amount of synthesized β -SiC depends on the quantity of the modifying addition. The modified aggregate's phase

compositions both before and after heat treatment at 1000 °C are given in the article, the thermal stability of mechanochemically synthesized SiC is defined. It is shown that the sintering of modified electrocorundum declines with the increasing of synthesized silicon carbide nanoparticles amount. Also the difference is shown in the phase composition's forming under the heat treatments of modified mixture and of conventional thin ground electrocorundum with sol-gel binder burnt at 1000 °C. The amount of synthesized silicon carbide nanoparticles in both cases is less than 5–7 %. The directions are provided for using the corundum aggregate with various amount of modified additions. Ill. 6. Ref. 8. Tab. 2.

Key words: aggregate, modification, tetraethoxysilane, synthesis, β -SiC nanoparticles, powder sintering, phase composition.

UDC 666.3-492.2:66-91

The powder compact's structure. Part II. Methods of increasing particle packing uniformity

Galakhov A. V. // New Refractories. — 2014. — No 6. — P. 34–45.

The methods of increasing uniformity of powder compact structure are regarded in the articles which are categorized into technological and structural groups. When regarding the technological group the emphasis was placed on ingenious approaches such as compact deformation and two-step sintering. Among the structural group both the method of compact uniformity increasing by means of ordered structures forming out of sintered powder and the method using the powders with internal nanostructure were distinguished. Ill. 21. Ref. 22. Tab. 1.

Key words: powder compact, structure, uniformity, technological methods, structural methods.

UDC 661.66.2+661.66.3: 66.040.2.001.5

The investigation how the high-temperature heat treatment influences the carbon-carbon composite's oxidation resistance

Bamborin M. Yu., Kolesnikov S. A. // New Refractories. — 2014. — No 6. — P. 46–49.

The rate of oxidation reaction's variation is investigated by regarding the samples of four-dimensionally reinforced carbon-carbon composite materials which have the same apparent density and different graphitization temperature. The factors are ranged which describe the oxidation reaction rate in the materials. The X-Ray diffraction characteristics are defined for the carbon-carbon composite with different oxidation reaction rate. Ill. 2. Ref. 9. Tab. 1.

Key words: high-temperature heat treatment, carbon-carbon composites, oxidation reaction rate, structural characteristics, firing bench tests.

UDC 666.76.3.001.8

Fused magnesia refractories with increased thermal stability

Slovikovskii V. V., Gulyaeva A. V. // New Refractories. — 2014. — No 6. — P. 50–51.

The influence of various additions to magnesia refractories is investigated in the article to increase the thermal stability and to decrease the costs for high-refractory bricks production. In accordance with the results the efforts have been undertaking to raise the refractories' thermal stability by means of Cr_2O_3 additions. The ferrochrome, however, which forms in course steel melting reduces the operating refractory temperature. The optimal addition was found to be 5–15 % of raw magnesia MgCO_3 . The refractories with elevated thermal stability can be used effectively in the linings of high-temperature ferrous and non-ferrous industry vessels such as liquid furnaces, oxygen-flash smelting furnaces for lead-zinc concentrates, horizontal converters, electrical furnaces for ferrous industry. Ref. 3. Tab. 2.

Key words: thermal stability, periclase, elasticity modulus, abrasion resistance, raw magnesia, circular porosity.

UDC 621.726.244:66.065.5]:661.862+661.864.1+661.865.7

A facile synthesis of nano-sized Nd:YAG powders by bubbling ammonia

Li X. X., Odoo-Wubah T., Zheng B. Y., Huang J. L. // New Refractories. — 2014. — No 6. — P. 52–56.

A facile way for the co-precipitation synthesis of nano-sized Nd^{3+} -doped yttrium aluminum garnet (Nd:YAG) powders has been developed through bubbling ammonia technique. A variety of techniques, such as thermogravimetry/differential scanning calorimetry, X-ray powder diffraction, Fourier transform infrared spectra and scanning electron microscopy were adopted to characterize the resulting samples. The results showed that stoichiometric Nd:YAG powders could be derived by calcinating the precursor at 900 °C for 2 h. Furthermore, lower ammonia flow rates (5–10 ml/min) was favorable for the formation of well-defined Nd:YAG powders with a mean particle size of ~70 nm. The approach reported here does not utilize the commonly used manual titration for synthesizing multibasic oxides, making it industrially more feasible. Ill. 6. Ref. 26.

Key words: Nd:YAG, co-precipitation, ammonia, powders, ceramics, synthesis.

UDC 533.6:628.5

The method of reducing the aspiration system power consumption. Part III. The loading unit calculation and proposals on its improvement

Logachev I. N., Logachev K. I., Averkova O. A. // New Refractories. — 2014. — No 6. — P. 57–61.

The calculation is given in the article for the ejection parameters of the acting telescopic loading unit. The measures are proposed for the aspiration improving when bulk materials loading. Ill. 5. Tab. 4.

Key words: aspiration hood, reloading of the bulk materials, energy consumption reduction for aspiration systems.

2014



ПОЛУЧИТЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНУЮ ИНФОРМАЦИЮ!

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

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

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

**Подписку можно также оформить
через агентства:**

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



20-я юбилейная международная промышленная выставка

11-14
НОЯБРЯ

Москва, ВВЦ, пав. 69, 75



Международная выставка
металлопродукции и металлоконструкций
для строительной отрасли
МеталлСтройФорум'2014



Международная выставка
оборудования и технологий
для металлургии и металлообработки
МеталлургМаш'2014



Международная выставка
транспортных и логистических
услуг для предприятий ГМК
МеталлТрансЛогистик'2014

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

Генеральный информационный партнер:
специализированный журнал «Металлоснабжение и сбыт»

МЕТАЛЛ ЭКСПО 2014

www.metal-expo.ru

