

Огнеупоры в тепповых агрегатах
 Сырьевые материапы
 Производство и оборудование
 Научные исспедования и разработки
 Зкопогия
 Хачество и сертификация
 Экономика и рынок
 Изобретения

4 Апрель 2014





Россия: OOO "EK-PECYPCEC" ул. Воздвиженка д. 10 125009 г. Москва, Россия Тел.: +7 495 7973732 Факс: +7 495 7973636

хром. рудабоксит

• графит



Ваш надежный поставщик сырья:

• периклаз

• магнезит

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

• корунд • оливин

• шпат

• карбид кремния

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





Основан в апреле 2002 г.

УЧРЕДИТЕЛЬ 000 «ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ» ИЗДАТЕЛЬ 000 «ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ»

№ 4 АПРЕЛЬ 2014

ьетакплоннрід совеі	РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ					
АБРАМОВ Е. П.	Главный редактор КРАСНЫЙ Б. Л. Зам. главного редактора КАЩЕЕВ И. Д.					
ГРИШПУН Е. М.						
	АКСЕЛЬРОД Л. М.	МИГАЛЬ В. П.				
ДИБРОВ И. А.	АНТОНОВИЧ В.	МОСИНА Т. В.				
ЗАЙНЕВ В А	АНЦИФЕРОВ В. Н.	ОВСЯННИКОВ В. Г.				
JANILLD D. A.	БАРИНОВ С. М.	ОРДАНЬЯН С. С.				
ЗАКАРЯН О. К.	БЕЙЛИНА И. Ю.	ОЧАГОВА И. Г.				
	БЕЛОУСОВА В. Ю.	ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.				
ИВАНУШКИН А. Г.	БЕЛЯКОВ А. В.	ПИВИНСКИЙ Ю. Е.				
	БУРАВОВ А. Д.	ПОМОРЦЕВ С. А.				
ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.	ВЕРЕЩАГИН В. И.	ПРИМАЧЕНКО В. В.				
лукьянов в е	ВИКУЛИН В. В.	ПЫРИКОВ А. Н.				
13 KDAITOD D. D.	ВИСЛОГУЗОВА Э. А.	СЕМЧЕНКО Г. Д.				
МОЖЖЕРИН В. А.	ГУРИН А. А.	СИЗОВ В. И.				
	ДАВЫДОВ С. Я.	СМИРНОВ А. Н.				
ОДЕГОВ С. Ю.	ДОРОГАНОВ В. А.	СОКОВ В. Н.				
	ДРУЖИНИН Г. М.	СОКОЛОВ В. А.				
САРЫЧЕВ В. Ф.	ИЛЬЮЩЕНКО А. Ф.	СУВОРОВ С. А.				
СКОРОХОЛОВ В Н	КОНАКОВ В. Г.	СУЗДАЛЬЦЕВ Е. И.				
скоголодов в. п.	КРАСОВИЦКИЙ Ю. В.	ТАРАСОВСКИЙ В. П.				
ЭНТИН В. И.	ЛУКИН Е. С.	ТРАВИЦКОВА А. Н.				

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

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций. Свидетельство о регистрации ПИ № 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

🖄 Springer

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 ВИНИТИ 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 15.04.14. Формат 60×84 1/8. Бумага мелованная Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,25 Уч.-изд. л. 8,86. Заказ

содержание

CONTENTS

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

экология

ЭКОНОМИКА И РЫНОК

Статистика

Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам......70

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

RAW MATERIALS

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Suzdaltsev E. I., Mironova E. V. The influence of the adhesive contact area size on the glue junction strength in shear......44

Kurapova O. Yu., Konakov V. G., Golubev S. N., Ushakov V. M. Interdependence between the synthesis technique, phase formation and degree of dispersion of the ceramic powder-precursor with the resulting 9CaO-91ZrO₂ composition......47

ECOLOGY

<	ECONOMICS AND MARKET
	Statistics
-	The manufacturing of specific groups of ferrous metallurgy
5	products in Russia in October 201365
x	The manufacturing of specific groups of other nonmetallic
5	mineral product in Russia in October 201365
5	World production of iron in October 201366
7	World production of steel in October 201367
9	Price-list for variety of refractory raw materials69
7	INVENTIONS
)	Review of patents of the Russian Federation for inventions in ref- ractories70

Д. т. н. Б. Н. Сатбаев, д. т. н. А. А. Жарменов, д. т. н. А. И. Кокетаев (🖂), Н. Т. Шалабаев

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

УДК 666.76:669.162.266.242 ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА СВС В ПРОИЗВОДСТВЕ ОГНЕУПОРОВ ДЛЯ УТЕПЛЕНИЯ ЧУГУНОВОЗНЫХ КОВШЕЙ И ЗЕРКАЛА ЧУГУНА

Приведены результаты опытно-промышленных испытаний теплоизоляционных и экзотермических смесей, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, для утепления зеркала чугуна и чугуновозных ковшей АО «АрселорМиттал Темиртау».

Ключевые слова: зарастание чугуновозных ковшей, налив и слив чугуна, теплоизоляционные и экзотермические смеси.

овременная концепция развития огнеупориой промышленности заключается в переходе на производство ресурсосберегающих огнеупоров нового поколения, изготовленных по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и отличающихся повышенной экологической безопасностью и износоустойчивостью, а также обеспечивающих повышение качества конечной продукции. Целесообразность создания огнеупоров нового поколения обусловлена возрастающими требованиями потребителей, а также необходимостью улучшения условий службы огнеупоров и снижения энергетических затрат при их изготовлении [1]. Разработка технологии изготовления огнеупоров на основе СВС решает эту задачу.

Огнеупорные изделия (как формованные, так и неформованные), изготовленные методом СВС, превосходят по качеству изделия печного синтеза вследствие воздействия высокой температуры, полноты прохождения реакций и интенсивной самоочистки в процессе горения. Этим методом получают различные порошки, пасты, мертели, нагреватели с высокой термостойкостью, прокатные валики, торкрет-массы и огнеупорные изделия. При этом процесс наиболее целесообразен при использовании экзотермических связок.

Наиболее доступными металлами для экзотермических магнезиальных смесей являются алюминий, магний, кремний, титан, поскольку

> ⊠ А. И. Кокетаев E-mail: aik53@mail.ru

они обладают высокой теплотворной способностью.

Разрабатываемая авторами CBC-технология производства огнеупоров по сравнению с традиционными методами имеет следующие преимущества:

- существенное снижение температуры обжига изделий;

 резкое сокращение затрат времени на производство изделий;

– высококачественное формирование структуры и состава изделий вследствие высокой температуры самих металлотермических процессов, которая достигает 2400 °С. При этой температуре резко ускоряется синтез соединений; происходит существенное повышение качества огнеупорных изделий вследствие формирования их связующей части при высокой температуре;

- технология экологически чистая;

 организация производства огнеупоров по предлагаемой технологии не требует значительных капитальных затрат и может проходить с использованием существующего оборудования любого огнеупорного завода.

СВС-технологии В OCHOBY огнеупоров положены твердофазные окислительновосстановительные реакции в режиме горения между восстановителями — металлами (алюминий, магний) и окислителями — оксидами, солями кислородсодержащих кислот, смешанными оксидами. Горение в системе осуществляется в режиме СВС. Впервые возможность использования СВС для получения огнеупорных изделий была показана в работах А. Г. Мержанова, М. Д. Нерсесяна, И. В. Боровинской [2, 3], в дальнейшем тема получила развитие в работах Г. И. Ксандопуло, М. Б. Исмаилова и сотрудников Института проблем горения, г. Алматы [4, 5].

В отличие от обычной металлотермии, целевым продуктом которой является восстановленный металл, в СВС-процессе целевые все продукты горения в совокупности. Если в металлотермии реакция доводится до плавления продуктов с целью фазоразделения, то в СВС-технологии получения огнеупоров плавление и фазоразделение нежелательны. Это достигается регулированием тепловыделения и скорости горения надлежащим подбором соотношения восстановителя, окислителя и наполнителя в экзотермической смеси.

В АО «АрселорМиттал Темиртау» сушествует проблема зарастания чугуновозных ковшей с образованием в районе горловин «крыш», которые осложняют слив чугуна в миксерном отделении конвертерного цеха как в миксер, так и в чугунозаливочный ковш. Проблема обостряется в зимний период, а также в случаях нестабильного забора чугуна конвертерным цехом. За счет зарастания емкость ковша уменьшается. Приходится обрывать «крыши», прожигать отверстия для налива и слива чугуна. Подсыпка коксика и вермикулита на зеркало чугуна в ковше кардинально существующую проблему не решает. Необходимо иметь утепляющие, желательно экзотермические смеси для утепления зеркала чугуна в чугуновозных ковшах, чтобы уменьшить теплопотери при транспортировке чугуна в конвертерный цех.

В связи с этим были проведены опытнопромышленные испытания теплоизоляционных и экзотермических смесей для утепления зеркала чугуна и чугуновозных ковшей АО «АрселорМиттал Темиртау». Предварительно были проделаны определенные работы по получению нужных для АО «АрселорМиттал Темиртау» теплоизоляционных и экзотермических смесей.

После получения требуемых материалов в лабораторных условиях в течение 2,5 мес проводили укрупненные исследования и испытания по утеплению зеркала чугуна чугуновозного ковша и самого ковша обмазочным материалом. Также материалы готовились в Астанинском филиале Республиканского государственного предприятия «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан» (РГП НЦ КПМС РК). При этом использовали различные варианты и способы футеровки. В результате были подобраны наиболее оптимальные варианты экзотермической смеси и обмазочного материала. Экзотермические смеси изготовляли на основе алюмомагнезиальных шпинелей, полученных по технологии СВС. Обмазочный материал содержал следующие компоненты, мас. %: Al₂O₃ не менее 70, SiO₂ 20, CaO 5. Приготовление рабочего раствора бетона и обмазки, заливка дна рабочего ковша бетоном, нанесение обмазки на бетон и сушка проводились согласно инструкции. С 13 по 14 апреля 2013 г. была проведена обмазка стенок чугуновозного ковша № 65. Далее ковш был направлен на сушку (12–15 ч). Было подготовлено также 6 т экзотермической смеси из расчета на одну кампанию чугуновозного ковша. Для обмазки ковша № 65 была израсходована 1 т обмазочного материала.

В среднем одна кампания (время между ремонтами) чугуновозного ковша длится до 450 розливов (оборотов), т. е. 3–5 розливов в сутки. При применении предложенных смесей предполагалось увеличение количества розливов и продолжительности кампании. Чтобы убедиться в этом, необходимо было дождаться выполнения 480–500 розливов или проведения работ в течение 120 сут (480 розливов).

Расчет необходимого количества материалов на 1 чугуновозный ковш вместимостью 100 т для одного полного цикла (кампании на 480 розливов):

– обмазочный материал 1 т;

- экзотермическая смесь 6 т. На 1 розлив расходуется 12,5 кг смеси, поэтому 12,5 кг × 480 = = 6000 кг. Смесь находится в мешках, количество смеси в 1 мешке 12,5 кг.

2 мая 2013 г. ковш № 65 был передан в эксплуатацию. Для проведения анализа был выбран период использования ковша в работе с 02.05.2013 г. по 30.06.2013 г. Всего 59 сут.

В литейном дворе доменного цеха после каждого розлива на зеркало чугуна в чугуновозном ковше забрасывали 12,5 кг подготовленной экзотермической смеси (1 мешок). При розливе образования шлака на поверхности ковша не наблюдалось.

Для сравнения ковша № 65 с аналогичными ковшами были взяты под наблюдение новые ковши № 2 и 16, эксплуатация которых проходила в тот же период. По данным, предоставленным АО «АрселорМиттал Темиртау», установлены показатели работы за рассматриваемый период (см. таблицу).

Характеристика работы ковшей в период испытания

Номер ковша	Нараста- ние массы ковша, т	Перевезено чугуна, т	Количество розливов / оборотов
65	87,21	24573	268
2	92,58	17929	215
16	90,96	20299	227

Предварительный анализ показал, что нарастание массы ковша № 65 происходит только у шлакового пояса, по стенкам чугуновозного ковша нарастания нет. Причина нарастания — неравномерный налив и колебания основности шлака. Нарастание массы ковшей № 2 и 16 происходит как на шлаковом поясе, так и на стенках. Разница в нарастании массы по сравнению с ковшом № 65 достигает 10 т.

В рассматриваемый период в ковше № 65 перевезено чугуна больше по сравнению с этим показателем для ковша № 2 на 6644 т и для ковша № 16 на 4274 т. За данный период ковш № 65 был в обороте больше, чем ковш № 2, на 53 оборота, а также чем ковш № 16 — на 41 оборот.

Всего за одну кампанию в одном чугуновозном ковше, работавшем с применением обмазочного материала и экзотермической смеси,

Библиографический список

1. **Рябов, А. И.** Состояние и основные задачи по созданию современных огнеупоров для металлургической промышленности / А. И. Рябов, В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко [и др.] // Металлург. и горноруд. промышленность. — 1998. — № 2. — С. 69–71.

2. **А. с. 1144338 СССР.** Способ получения огнеупорных покрытий / М. Д. Нерсесян, А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Бюл. № 9 за 1985 г. (не публикуется).

3. А. с. 1187410 СССР. Способ получения огнеупорных покрытий / М. Д. Нерсесян, А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская и др., Бюл. № 39 за 1985 г. (не публикуется). предложенных Астанинским филиалом РГП НЦ КПМС РК, перевезено на 10 тыс. т чугуна больше, чем в аналогичных ковшах, эксплуатируемых без применения смесей.

Заключение

Применение теплоизоляционных и экзотермических смесей для утепления зеркала чугуна и чугуновозных ковшей АО «АрселорМиттал Темиртау» увеличивает стойкость футеровки чугуновозных ковшей и уменьшает образование нароста массы тары, количество оборотов ковшей возрастает на 20 %, облегчается обработка ковшей в миксерном отделении.

4. А. с. 1369211 СССР. С 04 В 35/02. Способ получения огнеупорных изделий / М. Б. Исмаилов, Б. Н. Сатбаев и др. ; заявл. 01.03.88, Бюл. № 16 за 1992 г. (не публикуется).

5. **А. с. 1725543 СССР.** Раствор для кладки огнеупорных изделий / Г. И. Ксандопуло, М. Б. Исмаилов, Б. Н. Сатбаев, Бюл. № 13 за 1992 г. (не публикуется).

Получено 13.08.13 © Б. Н. Сатбаев, А. А. Жарменов, А. И. Кокетаев, Н. Т. Шалабаев, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Российская академия наук, Министерство обороны РФ, XXXIV Всероссийская конференция Министерство промышленности и торговли РФ, Федеральное космическое агентство, по проблемам науки и технологий, Министерство образования и науки РФ, посвященная 90-летию Высшая аттестационная комиссия и Межрегиональный совет по науке и технологиям со дня рождения академика В. П. Макеева 10-12 июня 2014 г. г. Миасс Челябинской обл. В программе конференции: 1. Неоднородные материалы и конструкции (композиционные материалы, полимерные, керамические, порошковые материалы и покрытия, металлы и сплавы с заданными свойствами поверхностного слоя, гладкие, подкрепленные, двух-, трех- и многослойные пластины и оболочки, баллоны давления, рамные, ферменные и стержневые конструкции) 2. Аэрогидродинамика и теплообмен 3. Динамика и прочность 4. Динамика и управление 5. Технология разработки и производства корпусных конструкций, двигателей и систем управления современной техники 6. Экономика (право, финансы и управление) Заявки на участие в работе конференции и рукописи докладов Пригласительные билеты и программа высылаются участникам 8 мая. Сборники научных трудов «Наука и технологии» (М. : РАН, 2014), представлять директору МСНТ профессору, д. т. н. Н. П. Ершову до 31 марта 2014 г. Для ученых из отдаленных регионов России изданные по материалам представленных рукописей докладов, предусмотрена демонстрация стендовых докладов, будут выданы участникам конференции при регистрации 10 июня не требующая обязательного участия авторов. и высланы отсутствующим авторам 13 июня. Дополнительная информация на сайте www.msnt.pp.ru

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ



Д. т. н. И. Д. Кащеев¹, К. Г. Земляной¹(⊠), А. В. Доронин², Е. Ю. Козловских²

¹ ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия ² ООО «Промышленная инновация», г. Екатеринбург, Россия

УДК 669.712.2:666.762.1 НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ КИСЛОТНОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ*

Предложен эффективный способ переработки комплексных глиноземсодержащих материалов природного или техногенного происхождения с получением бесщелочного высокоактивного гидроксида алюминия в качестве сырья для производства высокоглиноземистых материалов, как традиционных — технического глинозема, высокоглиноземистого шамота, плавленого корунда или муллита, так и других видов глинозема.

Ключевые слова: нетрадиционное огнеупорное сырье, техногенные материалы, гидрохимическая переработка, гидросульфат аммония, экологичность, эффективность.

В современных условиях реализация концепции «инновации для экономического развития-IFED» все сильнее связана с проблемами комплексной безотходной переработки природных ресурсов и вовлечения многотоннажных промышленных отходов в экологически чистые, безотходные инновационные технологии.

Количество промышленных отходов за последние сто лет растет по экспоненте. В мире ежегодно образуется только твердых техногенных отходов более 25 млрд т. Из этого количества почти третья часть — более 7 млрд т — приходится на Россию. На территории РФ на начало 2013 г. накоплено более 90 млрд т отходов производства и потребления. Площадь, занимаемая местами организованного захоронения отходов, составила более 400 тыс. га.

Геоэкологические проблемы техногенных отходов связаны не только с охраной окружающей среды, но и с экономическим развитием регионов. Образование отходов служит также показателем нерационального использования природных ресурсов, в то время как запасы многих из них находятся на грани истощения. Реабилитация промышленных отходов представляется актуальной природно-ресурсной, природоохранительной, геоэкологической и экономической задачей. Утилизация отходов является, с одной стороны, средством повышения эффективности производства и сбережения ресурсов, а с другой

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (3-4 апреля 2014 г., Москва).



 естественным, обязательным условием восстановления равновесия в биосфере, поскольку позволяет снижать нагрузку на экосистемы и повышать их устойчивость.

В России действуют различные федеральные и региональные программы, основная цель которых — обеспечение базовых условий экологически безопасного устойчивого развития страны через создание нормативной, естественно-научной и технологической базы, т. е. единой государственной политики в сфере обращения с отходами на всех уровнях; обеспечение стабилизации, а в дальнейшем сокращения и ликвидации загрязнения окружающей среды отходами, а также выхода на экономию природных ресурсов за счет максимального вторичного вовлечения отходов в хозяйственный оборот.

Одно из перспективных направлений инновационного процесса — полная переработка промышленных отходов в рамках региональных хозяйственных комплексов. Предусматривается извлечение из промышленных отходов дефицитных материалов (чистых оксидов, благородных, цветных, редких, радиоактивных и других элементов) и создание конструкционных и функциональных материалов с высокими эксплуатационными свойствами взамен природных, традиционных материалов и металлов. Реализация этой стратегии позволит существенно, более чем на 25 %, уменьшить потребление первичных природных ресурсов, а также решить вопросы сырьевой безопасности страны, в том числе и по материалам, критичным для огнеупорной промышленности — высокоглиноземистым и магнезиальным

Основные потребители оксида алюминия алюминиевая, абразивная, огнеупорная и керамическая отрасли промышленности, в меньших объемах — химическая, стекольная, цементная и другие отрасли. Причем если алюминиевая промышленность нуждается в относительно чистом оксиде (ГОСТ 30558-98 «Глинозем металлургический. Технические условия»), абразивная промышленность может потреблять оксид алюминия с большим количеством примесей (ГОСТ 30559-98 «Глинозем неметаллургический. Технические условия»), то огнеупорной и керамической промышленности требуется очень чистое сырье с суммарным содержанием примесей не более 1 мас. %.

Чистый оксид алюминия получают в промышленности в основном (до 95 %) по вариантам метода Байера [1, 2] из боксита, алунитов и нефелинов. При этом Россия обеспечена собственными сырьевыми ресурсами для глиноземной промышленности только на половину установленных выпускающих мощностей, до 55 % глинозема Россия импортирует.

Между тем в России существует огромное количество нетрадиционного глиноземистого сырья и алюминийсодержащих отходов различных отраслей промышленности, переработка которых в настоящее время практически не ведется из-за отсутствия или нерентабельности технологий утилизации [3, 4]. К самым многотоннажным отходам такого типа относятся красные шламы глиноземного производства, золошлаковые отходы сжигания углей (от 15 до 25 мас. % Al₂O₃), отработанные катализаторы на основе оксида алюминия (гидрирования нефти, очистки газа от серы, дожигания топлива в автомобилях и др. — от 60 до 85 мас. % Al₂O₃), отходы абразивной промышленности (шламы, пыли, недоплав электрокорунда, бой абразивного инструмента — до 90 мас. % Al₂O₃), шлаки производства вторичного алюминия (до 70 мас. % Al₂O₃) и алюмотермического производства редких и тугоплавких металлов (до 95 мас. % Al₂O₃).

Еще одним видом не используемого для получения чистого оксида алюминия высокоглиноземистого сырья являются природные силикаты глинозема (андалузит, кианит, силлиманит), каолины и глины. К этой категории можно отнести также глиноземистые и высокоглиноземистые шлаки черной металлургии, но они, как правило, полностью перерабатываются промышленностью строительных материалов на минеральное волокно, портландцемент, глиноземистый цемент и другие продукты.

При производстве глинозема по методу Байера (Байер-спекание) в качестве отхода производства образуется красный шлам (red mud) тонкодисперсный жидкопластичный материал, который содержит, мас. %: гидратные щелочи до 15, оксиды железа до 55, кремния до 20, алюминия до 15 и кальция до 20, а также редкие и рассеянные элементы. В настоящее время из-за отсутствия эффективных технологий переработки основная масса красных шламов складируется в специальных шламохранилищах, что оказывает отрицательное воздействие на окружающую среду и экономику предприятий. В России красных шламов накопилось более 600 млн т с ежегодным пополнением в объеме около 6 млн т. Это обусловливает высокую актуальность проблемы создания экономически эффективной технологии утилизации красных шламов, над которой в настоящее время работают многие научноисследовательские и производственные коллективы [5-13].

Кроме красных шламов, в России происходит vскоряющееся накопление золошлаковых отходов от сжигания твердого топлива [14] в объемах более 60 млн т в год [15, 16] с общими запасами около нескольких млрд т. Химический состав золошлаковых отходов меняется в значительной мере в зависимости от вида сжигаемого угля, но в среднем колеблется в пределах. мас. %: Al₂O₃ 10-30, SiO₂ 20-65, FeO + Fe₂O₃ 4-20, CaO 2-50, R₂O 1-10 [17]. Существует большое количество публикаций и патентов, описывающих процессы утилизации золошлаковых отходов в различных отраслях промышленности [18-24], но реальные многотоннажные способы переработки сводятся к выделению из золы алюмосиликатных микросфер [25, 26], использованию золы в составе шихт для производства портландцемента и газобетона [27], в дорожном строительстве [28] с общей долей утилизации до 10 мас. % вновь образующегося объема отходов [29]. Имеются публикации о возможности получения глинозема и (или) кремнезема из золошлаковых отходов [30-33], но до реального воплощения такие технологии доведены в настоящее время только в КНР [34, 35].

Относительно малотоннажными (до десятков тысяч тонн) являются техногенные месторождения отработанных катализаторов на основе оксида алюминия, отходов абразивной промышленности, отходов (шлаков) алюмотермического производства с содержанием Al₂O₃ от 60 до 95 мас. %, которые в настоящее время частично перерабатываются на строительные материалы [36, 37], шлакообразующие смеси для черной металлургии [38, 39], керамические, огнеупорные и жаростойкие материалы [40-44].

Добыча и переработка природного глиноземистого небокситового сырья — кианитов, андалузитов, силлиманитов, каолинов, глин — в настоящее время ведется в интересах керамической, огнеупорной, химической, целлюлознобумажной промышленности. Представительная информация о состоянии минерально-сырьевой базы высокоглиноземных минералов в целом по миру и отдельным странам недостаточна. По имеющимся данным [45], значительными запасами обладают США, ЮАР и Новая Гвинея. В ЮАР запасы алюмосиликатных руд (андалузит и силлиманит) оцениваются в 51 млн т.

Мировое рудничное производство кианита, андалузита и силлиманита оценивалось в 355

тыс. т в год. Основными импортерами являются ЮАР, США, Франция, Индия, а также Китай, Австралия, Бразилия, Испания, Зимбабве и др.

В России добыча и производство высокоглиноземных минералов в промышленных масштабах осуществляется только ЗАО «Пикалевский глиноземный завод», хотя по их запасам Россия занимает одно из первых мест в мире. Изучение месторождений интенсивно проводилось в 30-50-е годы прошлого столетия, когда были разведаны крупные запасы в Мурманской области, Республике Карелия и Сибири. Территориальное распределение запасов крайне неравномерно. подавляющий их объем, учитываемый Госбалансом и представленный кианитом, сосредоточен в Северо-Западном регионе (99,4 %), в том числе в Мурманской области (99%) и Республике Карелия (0,4%); остальные (0.6 %) представлены в Восточно-Сибирском регионе (Республика Бурятия) силлиманитом. Подготовленность к промышленному освоению этих месторождений слабая. Основной объем запасов находится в сложных транспортно-экономических условиях и освоение месторождений требует значительных инвестиций.

В результате доля производимых высокоглиноземистых керамических и огнеупорных материалов в России составляет всего 2,5 %, основным сырьем для их производства остается дорогостоящий технический глинозем, получаемый из бокситов, высокоглиноземистое сырье, импортируемое из КНР, и синтетические специальные виды глинозема, импортируемые из КНР, США и Европы. Потребность керамической и огнеупорной отраслей России в чистом высокоглиноземистом сырье при благоприятных экономических условиях и развитии металлургии может достичь 350-400 тыс. т в год.

Таким образом, решение задачи экологического оздоровления окружающей среды в урбанизированных территориях России может одновременно помочь решить проблему сырьевой безопасности сразу нескольких структурообразующих отраслей промышленности.

Наиболее экономически выгодным путем полной безотходной утилизации глиноземсодержащих отходов и (или) низкокачественного глиноземистого природного сырья является глубокая гидрохимическая переработка с разделением на целевые продукты:

 - глинозем или алюмосиликатные материалы с заданным соотношением Al₂O₃/SiO₂ как сырье для цветной и черной металлургии, керамической, огнеупорной и химической отраслей промышленности;

 оксид кремния в виде твердой фазы с заданным размером частиц или золя как сырье для химической, полимерной промышленности и индустрии строительных материалов;

- железо в восстановленном или окисленном виде как сырье для металлургической, химической промышленности или лакокрасочного производства;

 – щелочные и щелочно-земельные элементы в карбонатном и (или) гидратном виде как сырье для химической промышленности и промышленности строительных материалов;

 – концентрат благородных, редких и рассеянных элементов как сырье для их дальнейшего выделения в требуемом для промышленности виде.

С точки зрения авторов, такая переработка должна осуществляться модернизированным сернокислотным способом. Возможность его реализации и экономическая эффективность защищены патентом РФ [46]. Авторами разработан способ термического разложения сульфата аммония на гидросульфат аммония и аммиак, позволяющий проводить экономически эффективное адресное выщелачивание и дробное осаждение / разделение заданных элементов, позволяющее эффективно разделять любые смеси веществ с получением индивидуальных элементов в сульфатном виде с последующим восстановлением реагентов и осаждением заданных материалов в гидроксидной форме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для разработки технологии получения чистого оксида алюминия, оксидов железа и кремния, а также первичного концентрата рассеянных элементов для дальнейшей переработки необходимо оценить технологические возможности гидросульфата аммония по сравнению с используемой в традиционной технологии серной кислотой по выщелачиванию щелочей, железа и алюминия из красного шлама.

На первом этапе для проверки технологических возможностей гидросульфата аммония по

Таблица 1	 Содержание 	микропримесей	в пробе
красного	ышлама*		

Элемент	Содержа- ние, г/т	Элемент	Содержа- ние, г/т			
Золото Аи	<0,001	Гадолиний Gd	120			
Платина Pt	<0,006	Тербий Tb	<0,001			
Палладий Pd	<0,002	Диспрозий Dy	<0,001			
Скандий Sc	81,8	Гольмий Но	<0,001			
Иттрий Ү	196,0	Эрбий Er	25			
Лантан La	205,0	Тулий Tm	<0,001			
Церий Се	429,0	Иттербий Yb	<0,0001			
Празеодим Pr	<0,001	Лютеций Lu	7			
Неодим Nd	166	Галлий Ga	442			
Самарий Sm	21	Торий Th	57			
Европий Eu	8	Уран U	<0,01			
* Метод анализа: эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой. Прибор: Optima						
4300 DV фирмы «Perkin Elmer» (IIIA						

разложению алюминийсодержащего сырья были проведены сравнительные эксперименты по эффективности выщелачивания красных шламов серной кислотой и гидросульфатом аммония.

Для экспериментов была отобрана проба отвального красного шлама в ОАО УАЗ г. Каменск-Уральский. Шлам содержал, мас. %: SiO₂ 9,24, Al₂O₃ 15,15, Fe₂O₃ 53,70, TiO₂ 3,31, P₂O₅ 0,99, CaO 10,42, MgO 0,025, Na₂O 3,01, K₂O 0,086, V₂O₅ 0,068, Cr₂O₃ 0,047, MnO 0,079, SO₃ 1,77, $\Delta m_{\rm прк}$ 8,67. Кроме основных элементов красный шлам содержит микропримеси, количество которых представлено в табл. 1.

Образцы красного шлама предварительно сушили до постоянной массы при 110 °С. Выщелачивание исследуемых проб проводили в лабораторной установке при нормальном давлении. Сравнительные исследования по возможности отмывки красных шламов от щелочей проводили при низких концентрациях реагентов. Полученные результаты выщелачивания представлены в табл. 2.

Видно, что предложенный способ позволяет проводить отмывку щелочей из глиноземистого

сырья гидросульфатом аммония с эффективностью, полностью совпадающей с эффективностью отмывки щелочей серной кислотой. Разница в изменении массы связана с образованием различного количества малорастворимого гипса.

На втором этапе были проведены сравнительные эксперименты по эффективности выщелачивания железа и алюминия из красных шламов серной кислотой и гидросульфатом аммония (табл. 3). Выделенный гидроксид алюминия может перерабатываться на глинозем или другие высокоглиноземистые продукты, а сульфат аммония регенерироваться в гидросульфат аммония и аммиак.

Из данных табл. 2 и 3 видно, что предложенный способ позволяет проводить сернокислотное разложение загрязненного глиноземистого сырья гидросульфатом аммония с эффективностью, сравнимой с эффективностью метода, при котором используется чистая серная кислота: растворение не менее 85 мас. % пробы при максимальной концентрации сульфата аммония 59 % в сравнении с 86 мас. % при использовании 65%-ной серной кислоты.

В результате выщелачивания получается раствор, содержащий сульфаты алюминия, железа, щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных металлов, из которого дробной нейтрализацией аммиаком выделяют-

Nº 4 2014

ся гидроксиды алюминия, железа и щелочноземельных металлов с примесью редкоземельных металлов с получением раствора сульфата аммония и щелочных металлов. Из раствора сульфат аммония кристаллизуется аммиаком, который отгоняется из раствора кипячением. В конечном растворе остаются сульфаты щелочных металлов, выделяемые выпариванием. Нерастворимый остаток (13–26 мас. %) содержит оксиды кремния и титана, двойные сульфаты, в которых один из сульфатов — сульфат кальция. Благородные металлы остаются в нерастворимом остатке.

После дробного осаждения в качестве продуктов процесса получаются гидроксид алюминия с содержанием Al(OH)₃ не менее 99,5 мас. %, гидроксид железа с содержанием Fe(OH)₃ не менее 95,0 мас. %, гидроксид магния, содержащий редкоземельные элементы и прочие примеси, и раствор сульфата аммония и сульфатов щелочных металлов. Выделенный гидроксид алюминия перерабатывается на глинозем или другие высокоглиноземистые продукты; гидроксид железа — на оксид железа для пигментов или металлургического

Таблица 2. Сравнительные результаты выщелачивания красного шлама при низких отношениях **Т : Ж**

	Выщелачивание									
Показатели		cep	сульфатом аммония							
		при соотношении Т : Ж								
	1:10	1:10	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14			
Время выщелачи- вания, мин	30	60	20	30	30	30	30			
Температура, °С	20	68	68	Кипе- ние	68	68	Кипе- ние			
Концентрация реагента, %	5	5	3,6	3,6	3,6	8,45	8,45			
Уменьшение массы, %	24,0	29,0	23,7	18,3	21,0	22,7	23,0			
Извлечение целе- вых продуктов, Na ⁺ , %	92	96,0	95	96	94	94	95			

Таблица 3. Сравнительные результаты выщелачивания красного шлама при высоком отношении T : Ж = 1 : 30 и кипячении*

Покозолони	Выщелачивание							
показатели	серн	ой кисл	ютой	сульфатом аммония				
Концентрация реагента, %	20	25	65	35,2	46,9	58,7		
Уменьшение массы, %	82,67	86,00	76,33	76,33	84,67	85,00		
Извлечение целевых продуктов, %:								
Al	76,16	75,38	79,22	68,31	75,78	77,20		
Ca	94,58	95,89	36,59	73,19	80,25	78,61		
Fe	70,91	79,50	98,34	58,80	76,46	60,25		
* Время вышелачивания 60 мин.								

производства; гидроксид магния, содержащий редкоземельные элементы и прочие примеси, — на концентрат редкоземельных элементов; кристаллический сульфат аммония из раствора регенерируется в гидросульфат аммония и аммиак и возвращается в технологию.

Разработанная технология разделения комплексных глиноземсодержащих продуктов по сравнению с существующими солянокислотным, азотнокислотным, фторидным методами имеет следующие преимущества.

1. Меньшую стоимость расходуемого сернокислотного реагента (гидросульфата аммония). Стоимость получения гидросульфата аммония в пересчете на 1 т 100 %-ной серной кислоты составляет 400-600 руб.

2. Меньшую стоимость нейтрализующего реагента (аммиака). Стоимость получения аммиака нулевая, поскольку аммиак получается при регенерации гидросульфата аммония.

3. Большую экологичность производства, поскольку за счет регенерации сернокислотного реактива (гидросульфата аммония) при производстве не образуются сульфатные отходы, а при солянокислотном и фторидном способе такие отходы неизбежны.

4. Большую производительность за счет лучшей фильтруемости растворов, получаемых после выщелачивания. Известно, что при гидрометаллургической переработке сырья, содержащего кремнезем, фильтрация продуктов выщелачивания резко затрудняется образующимся гелем кремнекислоты. Грамотное использование

Библиографический список

1. **Арлюк, Б. И.** Комплексная переработка щелочного алюминийсодержащего сырья / Б. И. Арлюк, Ю. А. Лайнер, А. И. Пивнев. — М. : Металлургия, 1994. — 384 с.

2. **Одокий, Б. Н.** Минерально-сырьевая база алюминиевой промышленности мира / Б. Н. Одокий, Т. С. Остроумова, А. Ю. Меньшин // Минеральное сырье. Серия геолого-экономическая. — 2001. — № 11. — 106 с.

3. **Перепелицын, В. А.** Техногенное минеральное сырье Урала / В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин, В. А. Коротеев [и др.]. — Екатеринбург : РИО УрО РАН, 2013. — 332 с.

4. *Склярова, Г. Ф.* Альтернативные виды нетрадиционного огнеупорного сырья на территории Дальнего Востока / *Г. Ф. Склярова* // Новые огнеупоры. — 2014. — № 1. — С. 6–13.

5. **Распопов, Н. А.** Восстановление оксидов железа при пирометаллургической переработке красных шламов / *Н. А. Распопов, В. П. Корнеев, В. В. Аверин* [и др.] // Металлы. — 2013. — № 1. — С. 41-45.

6. **Сизяков, В. М.** Подготовка бокситов для изучения возможности переработки красных шламов для использования в черной металлургии / В. М. Сизяков, О. А. Дубовиков, Н. В. Николаева [и др.] // Цветные металлы. — 2013. — № 2 (842). — С. 57–62.

7. **Утков, В. А.** Теория и практика переработки красных шламов / *В. А. Утков* // Техника и технология. — 2012. — № 3. — С. 56-57.

дегидрирующей способности сульфат-иона позволяет получить после выщелачивания раствор с кремнеземом в хорошо фильтруемой форме.

5. Более дешевое и эффективное выделение алюминия в относительно чистый, легко перерабатываемый продукт путем кристаллизации алюминиево-аммониевых квасцов. Более дешевое получение гидроксида алюминия — полупродукта для производства глинозема путем осаждения аммиаком чистого гидроксида алюминия из чистого раствора алюминиево-аммониевых квасцов.

6. Более дешевую регенерацию выщелачивающего вещества — гидросульфата аммония.

7. Меньшую коррозионную активность выщелачивающего раствора (гидросульфата аммония), что позволяет снизить затраты на производство и эксплуатацию технологического оборудования. По сравнению с пирометаллургическими способами переработки глиноземистого сырья гидрометаллургические имеют преимущества в стоимости закупки и обслуживании основного технологического оборудования и многократное преимущество в потреблении энергоресурсов.

Таким образом, предложена технология переработки комплексных глиноземсодержащих материалов с получением чистого гидроксида алюминия в коллоидной высокоактивной форме в качестве сырья для производства высокоглиноземистых материалов, как традиционных технического глинозема, высокоглиноземистого шамота, плавленого корунда или муллита, так и других видов глиноземов.

8. **Роменец, В. А.** Утилизация красных шламов алюминиевой промышленности процессом Ромелт / В. А. Роменец, В. С. Валавин, Ю. В. Похвиснев [и др.] // Цветные металлы. — 2011. — № 7. — С. 39-44.

9. **Тантуров, И. Н.** Совместное водное выщелачивание красного шлама и замасленной окалины / И. Н. Тантуров, М. Н. Свиридова, В. В. Кашин, А. Н. Савеня // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 2012. — № 3. — С. 20–25.

10. Сальникова, Е. В. Извлечение суммы редкоземельных элементов методом комплексной обработки отходов глиноземных производств Уральского алюминиевого завода / Е. В. Сальникова, Т. М. Достова // Вестник Оренбургского государственного университета. — 2011. — № 12 (131). — С. 390-392.

11. **Газалеев, Г. И.** Влияние вещественного состава красных шламов на технологические показатели их обогащения / Г. И. Газалеев, С. Л. Орлов, Н. А. Сопина [и др.] // Цветные металлы-2012 : сб. науч. статей. — Красногорск : Версо, 2012. — С. 267-271.

12. **Панов,** *А. А.* Состояние и перспективы развития кислотных способов получения глинозема / *А. А. Панов, А. С. Сенюта, А. Г. Сусс, Ю. А. Лайнер* // Цветные металлы-2012 : сб. науч. статей. — Красногорск : Версо, 2012. — С. 272–277.

13. Леонтьев, Л. И. Пирометаллургическая схема комплексной переработки красных шламов с полу-

10

чением сырья для черной металлургии / Л. И. Леонтьев, О. Ю. Шешуков, Г. Н. Кожевников [и др.] / Черная металлургия. — 2013. — № 7. — С. 71-73.

14. **Новоселова, О.** А. Образование и накопление золошлаковых отходов на тепловых угольных электростанциях в Российской Федерации / О. А. Новоселова, Ю. К. Целыковский // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. — 2013. — № 1 (28). — С. 68-79.

15. Владимирова, Е. А. Перспективы использования зол и шлаков ТЭС Свердловской области / Е. А. Владимирова, В. М. Уфимцев // Проблемы экологии и охраны окружающей среды. — Екатеринбург : УПИ, 1996. — С. 15, 16.

16. **Бирюков, В. В.** Эффективные направления крупномасштабного использования золошлаковых отходов / В. В. Бирюков, С. Е. Метелев, В. В. Сиротюк, В. Р. Шевцов // Сибирский торгово-экономический журнал. — 2008. — № 7. — С. 66–70.

17. **Сайбулатов, С. Ж.** Ресурсосберегающая технология керамического кирпича на основе зол ТЭС / *С. Ж. Сайбулатов.* — М. : Стройиздат, 1990. — 248 с.

18. **Комков, А. А.** Пирометаллургическая технология как эффективный способ утилизации золошлаковых отходов и безотходного сжигания различных типов твердого топлива / А. А. Комков, А. В. Баласанов, Л. И. Дитятовский [и др.] // Уголь. — 2013. — № 9 (1050). — С. 65-70.

19. **Колмогорцев, Б. В.** К вопросу переработки и утилизации золошлаковых отходов / *Б. В. Колмогорцев* // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. — 2013. — № 3. — С. 2–16.

20. **Волокитин, Г. Г.** Технология получения минеральных волокон путем утилизации золошлаковых отходов и отходов горючих сланцев / Г. Г. Волокитин, Н. К. Скрипникова, О. Г. Волокитин, С. Волланд // Стекло и керамика. — 2011. — № 8. — С. 3–5.

21. **Денисов, В. В.** Использование золошлаковых отходов в мелиоративном и водохозяйственном строительстве / В. В. Денисов, А. М. Васильев // Мелиорация и водное хозяйство. — 2013. — № 3. — С. 44-46.

22. **Целыковский, Ю. К.** Организация при угольных ТЭС производства безобжигового зольного песка эффективное направление расширения использования золошлаковых отходов ТЭС России / Ю. К. Целыковский, Л. Ю. Ерихемзон // Энергетик. — 2013. — № 8. —С. 26-28.

23. **Васильев, А. М.** Перспективные направления утилизации крупнотоннажных отходов энергетических предприятий и углеобогатительных фабрик / *А. М. Васильев, В. В. Денисов* // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Серия технические науки. — 2012. — № 2. — С. 105-108.

24. **Седых, В. И.** Выплавка чугуна из золошлаковых отходов ТЭС и отходов алюминиевого производства / В. И. Седых, С. А. Соболев, В. В. Власова // Вестник Иркутского государственного технического университета. — 2007. — Т. 29, № 1. — С. 6–9.

25. Пат. 2225475 РФ. Способ улавливания с поверхности водоема плавающих полых зольных микросфер и устройство для его осуществления / Струков А. С., Еремин К. В.; опубл. 10.03.04.

26. Самороков, В. Э. Использование микросфер в композиционных материалах / В. Э. Самороков, Е. В.

Зелинская // Вестник Иркутского государственного технического университета. — 2012. — Т. 68, № 9. — С. 201–205.

27. **Деева, А. С.** Исследование применимости отходов топливно-энергетического комплекса при производстве цемента / А. С. Деева, Е. С. Чиканова // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Серия технические науки. — 2013. — № 2 (171). —С. 86–89.

28. **Жуков**, *С. В.* Зола в дорожном строительстве / *С. В. Жуков*, *М. А. Ращупкина* // Ориентированные фундаментальные исследования — основа модернизации и инновационного развития архитектурностроительного и дорожно-транспортного комплексов России : материалы Международной 66-й научнопрактической конференции ФГБОУ ВПО СибАДИ. — Омск : Сибирская государственная автомобильнодорожная академия, 2012. — С. 214-216.

29. **Борисенко, Л. Ф.** Перспективы использования золы угольных тепловых электростанций / Л. Ф. Борисенко, Л. М. Делицын, А. С. Власов. — М. : ЗАО «Геоинформмарк», 2001. — 68 с.

30. Пат. 2200708 РФ, МПК⁷ С 01 F 7/38. Способ получения глинозема / Лупин В. В., Козлов Б. В. — № 2000117701/12 ; заявл. 04.07.2000 ; опубл. 20.03.03.

31. **Пат. 2389682 РФ.** Способ восстановления кремнезема и глинозема из летучей угольной золы / Квин Ц., Гу С. — № 2007144573/15 ; заявл. 16.08.07 ; опубл. 27.07.09.

32. Пат. 2261841 РФ, МПК⁷ С 01 В 33/18. Способ гидрохимического получения высокодисперсного диоксида кремния из техногенного кремнийсодержащего сырья / Борбат В. Ф., Адеева Л. Н., Михайлов Ю. Л., Чариков Э. О., Пашков Г. Л., Аншиц А. Г. — 2004109475/15; заявл. 29.03.04; опубл. 10.10.05.

33. Пат. 98113521 РФ, МПК⁷ С 01 F 7/38. Способ выделения глинозема и кремнезема / Нехари Ш., Горин Ч., Лин И., Беркович А. — № 98113521/12; заявл. 15.07.98; опубл. 20.06.2000.

34. Hoy-xay: угольная зола навсегда решит проблему источников глинозема для Китая [Электронный pecypc] Ukrbascompany: 10.02.2011/ Режим доступа : http://ukrbascompany.at.ua/news/10_02_2011_nou_ khau_ugolnaja_zola_navsegda_reshit_problemu_ istochnikov_glinozema_dlja_kitaja/2011-02-10-729.

35. Китай добился успеха в производстве глинозема из угольной золы [Электронный ресурс], информационно-аналитический центр «МИНЕ-РАЛ», 2014 : режим доступа : http://www.mineral.ru/ News/35022.html.

36. **Кулявцев, И. Ю.** Разработка составов строительных композитов различного функционального назначения с использованием абразивных и полимерных отходов : дис. ... канд. техн. наук / И. Ю. Кулявцев. — Волгоград, 2007.

37. **Бутовский, М. Э.** Отходы абразивного производства и их утилизация / *М. Э. Бутовский* // Станки и инструменты. — 2009. — № 12. — С. 29–33.

38. **Ушеров, А. И.** Брикеты из активизированных отходов производства вторичного алюминия для металлургического использования / А. И. Ушеров, В. И. Шишкин, И. В. Шишкин // Энерго- и ресурсосбережение в производстве цемента и других вяжущих материалов : сб. докл. междунар. конф. — Белгород : БелГТАСМ, 1997. — Ч. 1. — С. 162, 163. 39. Пат. 2092589 РФ, МПК⁶ С 22 В 1/243. Способ производства брикетов из алюмосодержащего материала / Ушеров А. И., Ишметьев Е. Н., Шишкин В. И., Шишкин И. В., Глызин А. В., Головатин Н. Г., Мальцев А. А., Никитин Ю. С. — № 94017328/02; заявл. 11.05.94; опубл. 10.10.97, Бюл. № 28.

40. *Саркисов, П. Д.* Отходы различных производств — сырье для получения строительных материалов / *П. Д. Саркисов* // Экология и промышленность России. — 2001. — № 3. — С. 4-7.

41. **Абдрахимова, Е. С.** Использование отходов цветной металлургии в производстве керамических материалов / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2005. — № 12. — С. 35-42.

42. **Чусовитина, Т. В.** Отходы металлургической промышленности — сырье для производства огнеупоров / *Т. В. Чусовитина, И. И. Овчинников, Н. А. Сизова* [и др.] // Огнеупоры. — 1992. — № 2. — С. 23–25.

43. Пат. 2163227 РФ, МПК⁷ С 04 В 35/64, С 04 В 35/10, Е 21 В 43/267. Способ изготовления керамических из-

делий из алюминиевых шлаков / Плинер С. Ю., Шмотьев С. Ф. — № 2000117955/03 ; заявл. 11.07.00 ; опубл. 20.02.01, Бюл. № 7.

44. **Перепелицын, В. А.** Минеральный состав и применение высокоглиноземистого техногенного сырья / В. А. Перепелицын, В. А. Коротеев, В. М. Рытвин, В. Г. Григорьев // Труды Института геологии и геохимии им. акад. А. Н. Заварицкого. — 2011. — № 158. — С. 173-178.

45. Industrial Minerals. — 1995–2002, Mineral Commodity Summaries, U.S. Department of the interior, U.S. geological Survey. — 2000–2003.

46. Заявка 2012105220/04 РФ, МПК⁷ С 01 С 1/00. Способ производства гидросульфата аммония / Доронин А. В. ; заявл. 14.02.12 ; опубл. 20.08.13. ■

> Получено 28.02.14 © И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, А. В. Доронин, Е. Ю. Козловских, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Национальная академия наук Беларуси Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии Институт порошковой металлургии European Powder Metallurgy Association

Одиннадцатая международная научно-техническая конференция:

«НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ: ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ, КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ, СВАРКА»

28-30 мая 2014 г.

Секции конференции:

 Металлические порошковые материалы. Композиционные порошковые материалы: триботехнические, электротехнические, пористые и специальные. Технологии и моделирование процессов их получения и применения.

 Наноматериалы и нанотехнологии. Сверхтвердые и керамические материалы. г. Минск, Беларусь

3. Инженерия поверхности. Защитные покрытия: материалы, технология и оборудование для нанесения.

4. Новые технологии и оборудование сварочного производства. Соединение и деструкция материалов. Нетрадиционные металлургические технологии

🖂 220005, Беларусь, г. Минск, ул. Платонова, 41, Институт порошковой металлургии

- 🖀 (017) 293-98-12 Комякова Ольга Витальевна;
- 🖀 (017) 293-98-46 Полешук Надежда Александровна, Маслакова Екатерина Александровна (доклады)
- 💻 факс (017) 292-82-42, e-mail: info50@mail.ru

А. А. Бочегов¹ (Ш), к. т. н. А. В. Ермаков¹, к. т. н. С. В. Никифоров², к. ф.-м. н. И. В. Вандышева³

¹ ЗАО «Уральские инновационные технологии», г. Екатеринбург, Россия

² ООО «Драгоценные металлы Урала», г. Екатеринбург, Россия

³ ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.762.1:66.041.455 ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ЦИКЛА ИЗГОТОВЛЕНИЯ МУФЕЛЯ ПЕЧИ ДЛЯ ВАКУУМНО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ГРАНУЛИРОВАННОГО ПОРОШКА МОКС-ТОПЛИВА

Рассмотрена возможность изготовления тонкостенных керамических изделий методом плазменного напыления с обеспечением требований 14-го квалитета по отклонению размеров и формы без применения механической обработки после обжига.

Ключевые слова: корундовая плазмокерамика, технология плазменного напыления, обжиг тонкостенных изделий, квалитет по отклонению размеров и формы.

ри организации любого технологического процесса одна из главных проблем — подбор конструкционных материалов для технологического оборудования. Основными материалами, используемыми для изготовления коррозионностойких узлов оборудования пирохимической технологии переработки отработанного ядерного топлива с использованием солевых расплавов, являются углеродные и керамические композиты [1]. Несмотря на то что углеродные материалы имеют определенные преимущества перед другими в процессах переработки оксидного топлива, в качестве материала муфеля печи для вакуумно-термической обработки гранулированного порошка смешанного уранплутониевого оксидного топлива были выбраны корундовая керамика и композиты на ее основе. Такое решение было принято после неудачных попыток изготовить муфель из графитовых композитов и тугоплавких металлов (сплавов на основе ниобия и циркония). Только корундовая керамика отвечает всем требованиям, предъявляемым к материалам муфеля:

 жаропрочность и жаростойкость, рабочие температуры до 1400 °С;

стойкость к термоциклированию, предварительные испытания: не менее 3 теплосмен 20
 1200 – 20 °С со скоростью не менее 10 °С/мин;

– достаточная вакуумплотность, класс герметичности IV по ПНАЭГ-7-019-89.



Для изготовления муфеля из керамики, эскиз которого представлен на рис. 1, была выбрана технология плазменного напыления, так как, по нашему мнению, это единственная технология, дающая возможность изготовить тонкостенное изделие с обеспечением выполнения требований 14-го квалитета по отклонению размеров и формы изделия.

Последовательность технологических операций изготовления заготовки изделия:

– на удаляемую оправку, точно повторяющую внутреннюю форму изделия (с учетом усадки керамики при обжиге), покрытую разделительным слоем, напыляется слой керамического материала необходимой толщины. Скорость вращения оправки и перемещения плазмотрона вдоль оси оправки подбирается так, чтобы толщина монослоя керамики была не более 10–30 мкм;



Рис. 1. Эскиз муфеля со схемой контроля геометрических параметров изделия

- при необходимости возможно армирование керамики — введение в ее толщу одного или нескольких слоев тугоплавких металлов (например, нихрома, никеля и др.). При этом для улучшения когезии выполняются переходные слои с плавным изменением количества металлической фазы от 0 до 100 % перед напылением армирующего слоя и от 100 до 0 % при завершении. Общая толщина армирующего слоя не должна превышать 500 мкм [2];

 после набора необходимой толщины стенки изделия процесс напыления прекращают, изделие на оправке остужают сжатым воздухом до температуры не выше 90-100 °С и снимают с оправки;

– далее проводится механическая обработка изделия: резка, точение, сверление отверстий, шлифовка и полировка. Это становится возможным потому, что в процессе плазменного напыления корунда, как следствие закономерностей процесса, получается изделие из оксида алюминия, находящегося в γ-фазе, отличающейся пониженными плотностью и механической прочностью [3];

– для перевода материала изделий в устойчивую α -фазу и повышения механической прочности изделие подвергается обжигу. Минимальная температура 1200 °С в течение 2 ч, при этом обеспечиваются практически полный переход материала в α -фазу, объемная усадка 3,5–5,3 %, улучшение механических свойств. Пористость плазмокерамики после обжига остается достаточно высокой, не менее 8–12 %.

Для получения керамики с пониженной пористостью температуру обжига изделий без металлического армирующего слоя рекомендуется повысить до 1600-1650 °С, продолжительность процесса увеличить до 10-12 ч. Однако высокотемпературный обжиг, особенно для крупногабаритных тонкостенных изделий, связан с неизбежными поводками и увеличенной усадкой, изменяющими требуемую геометрию изделия. Чтобы избежать проблем, вызванных применением высокотемпературного обжига, но получить требуемую вакуумплотность муфеля при использовании стандартного обжига при 1200 °С, применено армирование керамики жаропрочным никелевым сплавом. Армирующий металлический слой расположили в середине толщины стенки муфеля из плазмокерамики (рис. 2).

Контроль геометрических размеров муфеля до и после обжига, а также после термоциклирования проводили по схеме, приведенной на рис. 1. Замеры выполняли в шести сечениях (I–VI) по трем образующим (A, B, C). Результаты измерений геометрических параметров приведены в табл. 1, 2.

Результаты, приведенные в табл. 1, 2, показывают, что после напыления во всех сечениях муфель имел форму правильного круга, откло-



Рис. 2. Микроструктура армированной керамики. × 200

нение величин диаметров по разным образующим (отклонение от круглости) не превышало 0,04 %, или 0,05-0,12 мм. После проведения термообработки, состоящей из штатного обжига и контрольного 4-кратного термоциклирования, отклонение от круглости увеличилось и находится в пределах 0,11-0,21 %, или 0,2-0,57 мм (см. табл. 2), что соответствует числовым значениям допусков 13-14-го квалитетов. Избежать более существенного формоизменения позволило применение специальной схемы размещения изделия в обжиговой печи (рис. 3).

Следует отметить, что опытные образцы муфелей, обжигаемые без применения схемы рис. 3, показали значительное изменение формы, отклонение от круглости достигало 1,2 %, или 0,89–3,35 мм (см. табл. 1), что соответствует числовым значениям допусков только 17-го квалитета. Такая деформация происходила при горизонтальном размещении изделия на поду печи под действием собственной массы при температурах выше 900 °С. Установка дополнительных опор для муфеля позволила перераспределить нагрузку более равномерно и уменьшить деформацию готового изделия. Опоры подбирали из неликвидов производства плазмокорунда, что



Рис. 3. Схема размещения муфеля в обжиговой печи

14

	Сечение						
Показателит	Ι	II	III	IV	V	VI	
До обжига:							
максимальное положительное отклонение, %	0,04	0,02	0,05	0,04	0,02	0,05	
средний размер диаметра, мм	230,20	224,41	224,18	223,76	167,18	165,36	
максимальное отрицательное отклонение, %	0,06	0,07	0,05	0,07	0,06	0,03	
После обжига:							
максимальное положительное отклонение, %	0,42	0,97	1,27	0,59	0,46	0,53	
средний размер диаметра, мм	227,67	222,42	221,83	221,53	165,18	163,34	
максимальное отрицательное отклонение, %	0,53	0,96	2,08	0,35	0,43	0,47	
Отклонение от круглости в измеряемом сечении готового изделия* ² , мм	0,95	1,93	3,35	0,94	0,89	1,0	

Таблица 1. Геометрические размеры муфеля до и после обжига, выполненного без применения оснастки для обжига

*2 Представляет собой разность максимального и минимального диаметров.

Таблица 2. Геометрические размеры муфеля до и после обжига, выполненного с применением оснастки для обжига

Показалоди*	Сечение					
показатели	Ι	II	III	IV	V	VI
До обжига:						
максимальное положительное отклонение, %	0,03	0,04	0,02	0,06	0,04	0,03
средний размер диаметра, мм	230,22	224,44	224,13	223,81	167,14	165,35
максимальное отрицательное отклонение, %	0,07	0,04	0,03	0,06	0,03	0,05
После обжига:						
максимальное положительное отклонение, %	0,27	0,30	0,27	0,09	0,16	0,13
средний размер диаметра, мм	227,73	222,36	221,92	221,61	165,25	163,42
максимальное отрицательное отклонение, %	0,19	0,27	0,20	0,11	0,13	0,21
Отклонение от круглости в измеряемом сечении готового изделия, мм	0,46	0,57	0,47	0,20	0,29	0,34
* Длина изделия до обжига 1020,0 мм, после об	жига 1010,	,2 мм.				

обеспечивало требуемую химическую чистоту материалов и не приводило к нежелательному взаимодействию при обжиге.

Таким образом, использование технологии плазменного напыления позволяет изготавливать тонкостенные изделия с обеспечени-

Библиографический список

1. Бычков, А. В. Каков «оптимум» для ЗТЦ? / А. В. Бычков // Росэнергоатом РЭА (http://old. rosenergoatom.info/2009-11-01-17-32-02/81-lr-).

2. Пат. на полезную модель 91314 РФ, МПК⁹ В 32 В 18/00, F 27 В 14/10. Слоистый жаростойкий конструкционный материал для изделий объемной формы, преимущественно тиглей (варианты) / Ермаков А. В., Никифоров С. В., Бочегов А. А. ; заявитель и патентообладатель ЗАО «Уральские Инновационые ем требований 14-го квалитета по отклонению размеров и формы, не применяя механическую обработку после обжига. Использование несложных приспособлений при размещении тонкостенного изделия в печи для обжига позволяет уменьшить поля допуска в 6 раз.

Технологии». — № 2009130206/22 ; заявл. 05.09.09 ; опубл. 10.02.10, Бюл. № 4.

3. Кайнарский, И. С. Корундовые огнеупоры и керамика / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева, И. Г. *Орлова.* — М. : Металлургия, 1981. — 168 с. ■

> Получено 08.11.13 © А. А. Бочегов, А. В. Ермаков, С. В. Никифоров, И. В. Вандышева, 2014 г.

Д. т. н. С. Я. Давыдов (🖂), В. С. Шварев

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

УДК 666.76:66.042.264

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛЕНТ ОБЩЕПРОМЫШЛЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ ТРУБЧАТЫХ ЛЕНТОЧНЫХ КОНВЕЙЕРОВ

Представлены изображения, описание и методика расчета основных параметров конструкции зарубежных систем трубчатых ленточных конвейеров (ТЛК). Перечислены отличительные особенности предлагаемого и зарубежных ТЛК. Даны принципиально важные ограничения параметров ТЛК. Перечислены преимущества и недостатки ТЛК в сравнении с ленточными конвейерами.

Ключевые слова: трубчатый ленточный конвейер, криволинейная трасса, диаметр трубы, переворот холостой ветви ленты, обхватывающая лента, ширина зазора.

В последние годы в различных отраслях промышленности, в том числе в горной, все более широко применяются трубчатые ленточные конвейеры (ТЛК). Этот тип конвейера успешно применяется для транспортирования угля, дробленой руды, гипса, щебенки, песка, химических материалов, пастообразных материалов и т. д. [1–3].

Особенность известных ТЛК состоит в том, что конвейерная лента сворачивается в трубу, а ее края образуют в верхней части трубчатой поверхности зону перекрытия (края ленты перекрывают друг друга внахлест), в которой находится транспортируемый материал (рис. 1) [2]. Величина зоны перекрытия зависит от типа ленты, насыпной плотности и крупности кусков транспортируемого материала и шага установки роликоопор.

Величина зоны перекрытия краев ленты Δ, мм, определяется из соотношения

 $\Delta = 0.5 d_{\rm Tp}.$

16



Рис. 1. Ленты трубчатых конвейеров: a — резинотканевая; b — резинотросовая



Известно, что при транспортировании сыпучих материалов полезного ископаемого до места переработки или отгрузки потребителю приходится преодолевать значительные расстояния, которые нередко сопровождаются искривлениями трассы конвейера как в вертикальной, так и в горизонтальной плоскости (рис. 2). Варианты исполнения роликоопор показаны на рис. 3.



Рис. 2. Линейная часть трубчатого ленточного конвейера



Рис. 3. Варианты исполнения роликоопор: *а* — шестигранное; *б* — кольцевое

	Место установки конвейера*							
Показатели	Беларусь-калий (проект)	CI	ША	Тур	ция	Германия	Куба	Чили
Длина конвейера, м	10215	19100	4000	8500	5500	1800	4750	4261
Мощность, кВт	3300	5×560	Нет данных	4×450	Нет	данных	4×190	3×750
Скорость движения ленты, м/с	2,5	7,1	То же	4,5	4,5	Нет данных	2,95	7
Производительность, т/ч	1700	1100	2000	1000	1000	800	800	8650
Транспортируемый груз	Сильвинитовая руда		Лиг	НИТ		Калийная соль	Никелевая руда	Медная руда
Число поворотов трассы в плане	5	6	3	2	3	1	1	1
Радиус криволинейных участков, м:								
R_1	500	3050	800	4000	4000	1000	3000	2500
R_2	500	2440	800	4000	4000	—	_	_
R_3	1800	2600	800	—	4000	—	—	—
R_4	1750	2100	—	—	—	—	—	—
R_5	3000	2060	—	—	—	—	—	—
R_6	—	3050	—	—	—	—	—	—
* Число установленных конвейеров 1.								

Таблица 1. Характеристики ленточных конвейеров с криволинейной трассой в плане

В табл. 1 [2] приведены технические характеристики ленточных конвейеров, работающих в горной промышленности в различных странах мира и имеющих криволинейные пространствен-

Таблица 2. Список наиболее протяженных трубчатых конвейеров

Длина, км	Место установки	Фирма- производитель	Производитель- ность, т/ч
2,1	Homestake Mining, USA	Krupp Robins	300
2,3	Huainan Coal Mining M. P., China	Krupp Robins	800
2,4	Melaka Refinery, Malaysia	Petronas Nova Spa	340
2,5	AES Barbers Point, Inc., USA	Krupp Robins	1100
2,8	Jordan, Phosphate, India	Koch	1250
3,4	Utah, Fuel Company, USA	Krupp Robins	1250
3,4	Indo Gulf Copper Smelter, India	Conveyor Kit	1800
5,0	Fluor Daniel – Lagoven, USA	Krupp Robins	300
8,2	Cementos Lima, Peru	Koch	550 (уголь), 690 (цемент)

ные участки трассы. Такие конвейеры транспортируют различные по насыпной плотности грузы (от никелевой руды — тяжелый материал — до лигнита — относительно легкий материал). Длина конвейеров колеблется от 1800 до 19100 м, их производительность — от 800 до 8650 т/ч. При этом количество искривлений трассы от 1 до 6 с радиусами кривизны от 500 до 4000 м.

Возможность поворота трассы ленточных конвейеров (рис. 4) позволяет существенно упростить технологическую схему транспорта, сократить число перегрузочных пунктов, снизить объем подготовительных капитальных горных работ. Особенно актуальна проблема создания и применения в шахтных условиях криволинейных в плане ленточных конвейеров.



Рис. 4. Ленточный конвейер фирмы «BEUMER» (Германия) в провинции Сычуань, Китай

Список наиболее протяженных трубчатых конвейеров, эксплуатируемых во всем мире в горной промышленности [2], приведен в табл. 2.

Техническая характеристика ленточного конвейера, показанного на рис. 4, приведена ниже:

Производительность конвейера, т/ч	1500
Транспортируемый материал	Известняк
Общая длина, м	12600
Ширина ленты, м	1,2
Скорость ленты, м/с	4,0
Разница высот между погрузкой и раз- грузкой, м	100
Мощность привода*, кВт	6×500
Число горизонтальных поворотов	8
Минимальный радиус горизонтальных поворотов, м	1000
Число вертикальных поворотов	28
Минимальный радиус вертикальных поворотов, м:	
выпуклые участки	50
вогнутые участки	1000
Угол наклона участков, град	До +15

* 3 — на загрузке, 3 — на разгрузке.

Для Рефтинской ГРЭС в районе г. Екатеринбурга фирмой «ContiTech», Германия, для перемещения горячей угольной золы (+ 90 °C) спроектирован ТЛК [1] на расстояние 4300 м. Скорость транспортирования груза 5,2 м/с, наружный диаметр трубчатой ленты 570 мм. Привод — двигатели переменного тока — 4 × 800 кВт в головной части и 2 × 800 кВт в хвостовой части конвейера. Минимально реализованный радиус поворота на участке транспортировки 420 м.

Допустимый радиус кривизны в плане осевой линии трассы ленточного конвейера определяется прежде всего устойчивым движением ленты (отсутствием бокового схода) при отсутствии груза на ленте криволинейного участка и для такой схемы загрузки конвейера по длине, когда на этом участке возникают максимально возможные натяжения.

Допустимый радиус кривизны *R*, м, в плане трассы ленточного конвейера может быть определен по формуле [2]

$$R = \frac{S(1 - f\sin\gamma)}{q_{\pi}(\sin\gamma + 1)},$$

где *S* — натяжение ленты на участке кривизны в плане трассы конвейера, H; *f* — коэффициент трения ленты по роликоопорам, установленным на криволинейном участке трассы; *q*_л — линейная нагрузка на ленту, H/м; γ — угол наклона в вертикальной плоскости роликоопоры, установленной на криволинейном участке трассы конвейера, град. Диаметр ленты трубчатого конвейера $d_{\rm тр}$ является одним из основных конструктивных параметров ТЛК. Величина максимального размера куска транспортируемого груза $a_{1({\rm max})}$, мм, находится в зависимости от $d_{\rm тр}$, мм (табл. 3) [2], и связана с ним соотношением

 $a_{1(\max)} = 0, 3d_{\text{TP}}.$

От величины диаметра трубчатой ленты $d_{\rm тp}$ зависят следующие конструктивные параметры конвейера:

 длины переходных участков, на которых происходит сворачивание ленты в трубу и ее разворачивание, определяемые из соотношений:

для резинотканевых лент $d_{\rm rp} \cdot (25 \div 35)$ мм;

для резинотросовых лент $d_{\rm тp}$ ·45 мм;

 радиусы криволинейных участков конвейеров в плане и профиле, а также радиусы криволинейных участков при пространственной трассе конвейера:

для резинотканевых лент $d_{\rm rp}$ ·(300÷900) мм;

для резинотросовых лент d_{rp} ·(700÷1100) мм;

 - геометрические параметры линейных секций, диаметры роликоопор.

Факторы, влияющие на эксплуатационные характеристики ленточных конвейеров с пространственной криволинейной трассой:

1. Применение современных высокопрочных резинотканевых лент (в том числе на арамидной основе), по прочностным свойствам не уступающих резинотросовым, но имеющих меньше массу и продольный модуль упругости.

2. Установка в местах сопряжения прямолинейных и криволинейных участков трассы проме-

Таблица 3. Основные параметры трубчатого конвейера в зависимости от диаметра трубы

Диаметр трубы, мм	Ширина ленты, мм	Сечение материала на дви- жущейся ленте, м ^{2*}	Рекомен- дуемая скорость ленты, м/с	Произво- дитель- ность, т/ч	Макси- мальный размер куска, мм	
150	550	0,045	2,0	176	50	
170	650	0,081	2,2	338	56	
220	800	0,126	2,33	564	70	
280	1000	0,182	2,5	884	90	
330	1200	0,247	2,9	1371	110	
390	1400	0,323	3,4	2073	130	
450	1600	0,505	3,8	3632	150	
550	1800	0,727	4,2	5796	180	
640	2000	0,989	4,6	8659	215	
700	2400	1,458	5	13903	230	
* Плошаль сечения груза на трубчатой ленте со-						

* площадь сечения груза на трубчатой ленте составляет 75 % от теоретически возможной площади окружности заданного диаметра. жуточных приводов, приводящих к уменьшению натяжения ленты, а следовательно, к уменьшению радиусов кривизны трассы конвейера.

3. Установка на криволинейных, пространственных участках трассы специальных роликоопор, позволяющих сохранять стабильное движение ленты на этих участках (исключить сход ленты с поддерживающих роликоопор).

4. Специальный расчет пусковых и тормозных режимов конвейеров, исключающий возможность потери устойчивости ленты с грузом на криволинейных пространственных участках, а также исключение образования гофр в ленте в переходный период работы привода конвейера.

В известных ТЛК используются специальные гибкие в поперечном сечении ленты, изготовляемые за рубежом. Зажатый грузонесущей и обхватывающей лентами транспортируемый материал в предлагаемой авторами публикаций [4-7] конструкции ТЛК образует пробку движущегося насыпного груза, что позволяет увеличить угол наклона конвейера. Транспортирование пылеобразующих материалов в герметичном состоянии дает возможность исключить их потери по трассе, уменьшить запыленность и загазованность рабочих участков. Конвейер можно прокладывать по горизонтальным криволинейным участкам с различным углом поворота.



Рис. 5. Устройство для переворота холостой ветви ленты: *а* — головная часть конвейера; *б* — холостая часть конвейера; *10* — отклоняющий барабан; *12* верхняя кромка свернутой ленты; *13* — кронштейн ролика; *14* — шарнирное соединение; *15* — консоль стойки; *16* — шарнирное соединение; *17* — кронштейн рамы. Остальные обозначения — в тексте

При использовании ТЛК на крутонаклонных трассах удержание транспортируемого насыпного груза на ленте осуществляется за счет сил трения его о ленту и подпора нижележащих слоев.

Радиус загиба грузонесущей ленты в полузамкнутое сечение примерно на 30 % больше по сравнению с загибом этой же ленты внахлест, что отражается на значительном уменьшении нагрузок от скручивающего ленту момента.

Загиб отечественной конвейерной ленты вокруг продольных волокон прокладок (поперек поперечных волокон утка) в полузамкнутое сечение (трубчатое сечение с зазором между кромками ленты) был изучен и использован в устройствах для ее переворота с помощью прижимных роликов 2 и 11 (рис. 5) [8].

В предлагаемом устройстве переворот лент 1 для ленточных конвейеров [9, 10] обеспечивается прижимным роликом 2 в сочетании с ограничительными роликами 3 и 4 и отклоняющим барабаном (роликом) 5, установленными на раме конвейера 6. Ролики 7 опорно-центрирующих узлов 8 и 9 предназначены для придания трубчатого или С-образного сечения ленте. Установкой роликов под углом наклона ү достигается оптимальная работа устройства без сдвигающих сил, что позволяет увеличить срок службы роликов и лент.

Зависимости длины L_0 изгиба с переворотом ленты и диаметра D трубчатого конвейера от ширины B ленты показаны на рис. 6.

При сворачивании ленты в трубу рабочей и холостой ветвей наименьший радиус трубы $R_{\rm T}$ рассчитывается с учетом зависимости [11, 12]:

$$R_{\rm T} = \frac{Eh_{\rm c}}{2\sigma_{\rm H}},\tag{1}$$

где $R_{\rm r}$ — радиус изгиба ленты до полузамкнутого состояния, $R_{\rm r} = (B + b_{\rm r}) / (2\pi); E$ — модуль упругости материала ленты; $h_{\rm c} = ih$, где i — число прокладок; h — толщина прокладки; $\sigma_{\rm u}$ — допускаемое напряжение на растяжение материала прокладки. Ширина зазора $b_{\rm r}$ между кромками скрученной прорезиненной ленты определяется шириной B для ее грузовой ветви:

$$b_{\Gamma} \geq \frac{Eh_{c}\pi}{\sigma_{H}} - B.$$
⁽²⁾



Рис. 6. Зависимость длины *L*₀ изгиба с переворотом ленты (1) и диаметра *D* трубчатого ленточного конвейера (2) от ширины *B* ленты

Для выбора определенной конструкции применительно к конкретным условиям на рис. 7 представлены разработанные и испытанные варианты переворота резинотканевой ленты на предприятиях России.

Для уменьшения поперечных размеров холостая ветвь ленты конвейера также должна иметь полузамкнутое сечение с кромками, направленными вверх, по всей трассе [11–16]. Для этого у головного барабана холостая ветвь ленты конвейера специальными роликами переворачивается загрязненной стороной внутрь до полузамкнутого сечения с возвратом в исходное положение перед концевым барабаном. Схема разработанного конвейера с обхватывающей лентой и изгибом с переворотом нижней ветви ленты показана на рис. 8.

В рассматриваемом случае изгиб порожней ленты произойдет на угол φ , который можно найти из соотношения (рис. 9) [11, 17]:

$$\frac{B}{2\pi} = \frac{\frac{3}{4}B - \frac{b_{\pi}}{2}}{\varphi},$$
(3)

где b_{π} — ширина зазора между кромками скрученной прорезиненной порожней ветви ленты.



ненной ленты: *а* — узлы переворота ленты; *б* — варианты установки прижимного ролика: *I* — ОАО БАЗ-СУАЛ; *II* — ОАО «Гайский ГОК»; *III* — ОАО «Жезказганский ГОК»; *IV* — ОАО «Норильский ГМК»; *V* — ООО «Верхнетагильский комбинат строительных конструкций», ОАО «НОСТА»; *1* — конвейерная лента; *2*, *3* — поперечная рама; *4* — ролики; *5* — ограничительный ролик; *6* — отклоняющий барабан; *7* — прижимной ролик; *8* — рама конвейера

Тогда угол α подъема винтовой линии при изгибе холостой ветви ленты в трубчатом ленточном конвейере может быть рассчитан по соотношению [11, 17]:

$$tg\alpha = \frac{\frac{3B}{4} - \frac{b_{\pi}}{2}}{L_{\pi}} = \frac{3B - 2b_{\pi}}{4L_{\pi}},$$
 (4)

где L_{π} — расстояние между отклоняющим барабаном 7 и направляющим роликом 11 (см. рис. 8), осуществляющим разворот ленты.

Из соотношения (4) находим длину изгиба холостой ветви ленты по винтовой линии до полузамкнутого расположения ее кромок, обращенных верх:

$$L_{\Pi} = \frac{3B - 2b_{\Pi}}{4tg\alpha}.$$
(5)

После подстановки в формулу (5) значения $B = 2\pi R_{\tau} - b_{\pi}$ имеем



Рис. 8. Схема разработанного конвейера с обхватывающей лентой: 1 — участок загрузки; 2 — транспортерная лента; 3 — опорно-центрирующее устройство; 4 — обхватывающая лента; 5 — барабаны обхватывающей ленты; 6 — участок разгрузки; 7 — отклоняющий барабан; 8 — роликоопора для переворота ленты; 9 — трубчатый переворот ленты; 10 — зазор между кромками ленты; 11 — ролик для разворота ленты



Рис. 9. Сечение порожней ветви ленты на участке ее разворота на рис. 8: 1 — холостая ветвь ленты; 5 — отклоняющий барабан

20

$$L_{\pi} = \frac{6\pi R_{\pi} - 5b_{\pi}}{4\text{tg}\alpha},\tag{6}$$

а после подстановки значения $R_{\scriptscriptstyle \rm T}$ из уравнения (1) имеем

$$L_{\Pi} = \frac{3\pi E \frac{h_{\rm c}}{\sigma_{\rm H}} - 5b_{\Pi}}{4 \text{tg}\alpha}.$$
(7)

Отсюда можно определить ширину зазора между кромками порожней ветви ленты при ее развороте до полузамкнутого состояния:

$$b_{\pi} \geq \frac{3\pi E \frac{h_{c}}{\sigma_{\mu}} - 4L_{\pi} \text{tg}\alpha}{5} .$$
(8)

Этот зазор удерживается по всей длине конвейера.

Опытная установка ТЛК по отработке и выбору конструктивных параметров с узлом изгиба с переворотом ленты для конкретных условий предприятий показана на рис. 10.

Сравнительная оценка основных параметров устройства для переворота ленты разработанного ТЛК с зазором между кромками ленты и ТЛК с кромками внахлест [18] приведена в табл. 4.

Трубчатый конвейер [11, 19] для перемещения пылеобразных насыпных грузов и подачи их в емкость с полной изоляцией грузовой ветви ленты от внешней среды представлен на рис. 11.

Установка содержит подающий орган 1 из гибкой транспортерной ленты, загрузочный бункер 2 и разгрузочную камеру 3. На линейной части в местах расположения поддерживающих роликоопор 4, ролики 5 которых установлены по кольцу вокруг ленты и параллельно плоскости рам 6, транспортерная лента свернута в трубу 7.



Рис. 10. Опытная установка ТЛК для отработки конструктивных параметров

Таблица 4. Основные параметры устройства для изгиба с переворотом ленты

Ширина ленты, м	Диаметр трубы*, м	Длина изгиба*, м	Длина пе- реходного участка*, м	Высота до перекры- тия <i>h</i> , м	
0,65	0,22/0,20	6,2/20,0	2,7/5,2	0,45	
0,80	0,28/0,25	8,0/23,0	3,0/6,4	0,50	
1,00	0,35/0,30	10,5/25,0	3,5/7,6	0,60	
1,20	0,42/0,35	13,2/30,0	4,3/8,8	0,70	
1,40	0,48/0,40	16,1/35,0	4,7/10,2	0,80	
* С расположением кромок с зазором (числитель) и внахлест (знаменатель).					

В местах установки направляющих роликоопор 8 стык (разъем) 9 кромок транспортерной ленты расположен сбоку и по винту. В данном случае ролики 5 наклонены к плоскости рамы 6 под углом α, который соответствует углу наклона стыка 9 и равен, например, для резинотканевых лент 5-6°. Входное отверстие 10 камеры 3 снабжено кольцевой уплотняющей шторкой 11, охватывающей подающий орган 1.



Рис. 11. Установка для транспортирования насыпного груза: *а* — общий вид установки; *б* — участок ввода в разгрузочную емкость конвейера

Для исключения перепада давления в камере 3 ввод в трубку 12 и патрубки 13 отсоса запыленного газа из полости 14 сообщаются через воздуходувку (не показано) обводным трубопроводом 15.

Установка работает следующим образом. После загрузки из бункера 2 транспортерная лента проходит через рамы 6. Поддерживающие роликоопоры 4, установленные по кольцу и параллельно плоскости рам 6, сворачивают транспортерную ленту в трубу 7. В таком виде лента проходит по трассе до участка разгрузки. Пылеобразующий насыпной груз, заключенный в трубу, изолирован от внешней среды, и его потери по трассе исключены. Особенно это важно для пылящей самовоспламеняющейся угольной пыли. На участке разгрузки труба транспортерной ленты с помощью роликов 5, наклоненных к рамам 6 под углом α, равным 5-6°, поворачивается вокруг оси. При проходе через отверстие 10 камеры 3 труба из ленты обжимается кольцевой уплотняющей шторкой 11. В камере 3 труба ленты с помощью выравнивающих роликов 16 раскрывается, и транспортируемый материал высыпается.

Подающий орган после прохождения через ролики 16 выходит в развернутом виде из герметичной камеры 3 через уплотнения 17 выходного отверстия 18. Затянутая лентой пыль из камеры 3 попадает в полость 14, откуда отсасывается через патрубок 13. Запыленный газ по обводному трубопроводу 15 подается в трубку 12. При проходе из отверстий 19 запыленный газ создает газовую прослойку между стенками подающего органа 1 и трубки 12, что уменьшает сопротивление при протягивании ленты в виде трубы через отверстие 10.

После поворота на барабане 20 порожняковая ветвь ленты возвращается к участку загрузки. Обратный разворот транспортерной ленты с помощью направляющих роликоопор 8 должен быть предусмотрен на порожняковой ветви (не показано). В предлагаемый конвейер можно превратить практически любой ленточный конвейер, установленный на предприятии, путем небольшой модернизации.

При использовании предлагаемого трубчатого ленточного конвейера с устройством для переворота холостой ветви ленты для транспортирования агрессивных пылеобразующих насыпных грузов (рудных концентратов, агломератов, пылеобразующих рудных грузов и др.) исключаются потери насыпного груза по трассе, уменьшается запыленность рабочих участков. Обладая малым расходом электроэнергии и способностью транспортировать большие потоки пылеобразующего насыпного груза (свыше 200 м³/ч) на дальние расстояния, конвейер является современной альтернативой пневматическому транспорту.

Расчет технических параметров трубчатого ленточного конвейера производится с учетом

известных методик [20-22] в такой последовательности [11, 17, 23].

С учетом значения диаметра *D*_г грузовой ветви ленты

$$D_{\Gamma} = \frac{E h_{c}}{\sigma_{\mu}}$$
(9)

массовая производительность конвейера $Q_{\text{т.к.}}$, т/ч, определится следующим образом:

$$Q_{\text{T.K}} = 3,6 \cdot 0,785((B + b_{\text{r}})/\pi)^2 K_3 \nu_{\pi} \rho, \qquad (10)$$

где *B* — ширина ленты, м; *b*_г — ширина зазора между кромками скрученной прорезиненной ленты для грузовой ее ветви, м; *K*₃ — коэффициент заполнения; *v*_л — скорость движения ленты, м/с; ρ — насыпная плотность груза, кг/м³.

После подстановки *b*_г из зависимости (2) и соответствующих преобразований имеем

$$Q_{\rm T.K} = 2,826 \left(\frac{Eh_{\rm c}}{\sigma_{\rm H}}\right)^2 K_{\rm s} v_{\rm H} \rho.$$
(11)

Суммы сопротивлений грузовой и порожней ветвей конвейерной ленты для полузамкнутого трубчатого ленточного конвейера, Н:

$$W_{\rm r} = g(q_{\rm r} + q_{\rm n} + q_{\rm p,r} + 2q_{\rm n,o})\Delta L + g(q_{\rm r} + q_{\rm n} + 2q_{\rm n,o})H; (12)$$

$$W_{\rm m} = g(q_{\rm m} + q_{\rm p.m})\Delta L - q_{\rm m}Hg + 2q_{\rm mep}gL_{\rm m}, \tag{13}$$

где $q_{\rm T}$ — линейная масса груза, кг/м; $q_{\rm n}$ — линейная масса ленты, кг/м; $q_{\rm p,r}$, $q_{\rm p,n}$ — линейная масса роликов опор грузовой и порожней ветвей ленты, кг/м; $q_{\rm n.o}$ — линейная масса обхватывающей ленты, кг/м; Δ — коэффициент сопротивления, $\Delta = 0,04$; L — расстояние между осями концевых барабанов конвейера, м; H — разность высот, м; $q_{\rm nep}$ — масса устройства изгиба с переворотом ленты, кг/м; $L_{\rm n}$ — длина участка изгиба конвейерной ленты до полузамкнутого расположения ее кромок, обращенных вверх, м.

По сравнению с обычными ленточными конвейерами ТЛК имеют неоспоримые преимущества, которые заключаются в следующем:

 – значительное уменьшение габаритов конвейера по ширине;

 отсутствие вредных воздействий на окружающую среду при транспортировании экологически опасных (агрессивных, пылящих и выделяющих вредные вещества) грузов;

 транспортируемый материал, находящийся в трубе, защищен от загрязнения;

 возможность пространственной конфигурации трассы конвейера с перегибами в горизонтальной и вертикальной плоскости одновременно;

 возможность транспортирования груза под углом 30° к горизонту без применения специальной ленты;

 улучшение условий движения ленты по ставу (исключение бокового схода ленты) за счет ее трубчатой формы;

22

 возможность при необходимости транспортирования груза одновременно на верхней и нижней ветвях контура ленты конвейера;

 исключение загрязнения поддерживающих роликов на ветвях конвейера;

- отсутствие износа бортов ленты.

Библиографический список

1. **Нойманн, Т.** Трубчатые конвейерные ленты ContiTech — превосходное транспортное решение! / *Т. Нойманн //* Уголь. — 2013. — № 3. — С. 76, 77.

2. Галкин, В. И. Особенности эксплуатации трубчатых ленточных конвейеров и ленточных конвейеров с пространственной трассой / В. И. Галкин. — М. : КрокусЭкспо, 2012. — С. 1–27 (miningworld-russia. primexpo.ru/media/47/pdf/).

3. **Давыдов, С. Я.** Использование отечественных лент в трубчатом ленточном конвейере / С. Я. Давыдов // Международная научно-практическая конференция «Современные тенденции развития технологий производства конвейерных лент в России», 22–23 ноября 2012 г., г. Екатеринбург. — С. 17–23.

4. **Давыдов, С. Я.** Трубчатый ленточный конвейер с переворотом холостой ветви ленты / С. Я. Давыдов, И. Д. Кащеев, С. Н. Сычев, С. А. Ляпцев // Новые огнеупоры. — 2010. — № 7. — С. 10–15.

Davydov, S. Tubular belt conveyer with turnover of the return run of the belt / S. Ya. Davydov, I. D. Kashcheev, S. N. Sychev, S. A. Lyaptsev // Refractories and Industrial Ceramics. – 2010. – Vol. 51, № 4. – P. 250–255.

5. **Давыдов, С. Я.** Конвейерные поезда для транспортировки насыпных грузов / С. Я. Давыдов, И. Д. Кащеев // Новые огнеупоры. — 2011. — № 1. — С. 20-26.

Davydov, S. Ya. Conveyer trains for transporting loose materials / S. Ya. Davydov, I. D. Kashcheev // Refractories and Industrial Ceramics. -2011. -Vol. 52, № 1. -P. 12–17.

6. **Давыдов, С. Я.** Энергосберегающий трубчатый ленточный конвейер / С. Я. Давыдов, И. Д. Кащеев, С. В. Малагамба // Новые огнеупоры. — 2004. — № 8. — С. 33—35.

7. **Давыдов, С. Я.** Трубчатый ленточный конвейер с переворотом холостой ветви ленты / С. Я. Давыдов, И. Д. Кащеев, С. Н. Сычев, С. А. Ляпцев // Новые огнеупоры. — 2010. — № 7. — С. 10-15.

8. **Пат. 2019476 РФ.** Ленточный конвейер / Давыдов С. Я., Демидов А. Е., Федоров А. Ф., Кабанов В. И. — № 4860663 ; заявл. 29.05.90 ; опубл. 15.09.94 , Бюл. № 17.

9. *Давыдов, С. Я.* Новое энергосберегающее печное, транспортное и складское оборудование в производстве цемента : учебное пособие / *С. Я. Давыдов.* — Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. — 170 с.

10. **Вебер, Г. Э.** Уменьшение пылеобразования на конвейерном транспорте / *Г. Э. Вебер, С. Я. Давы- дов, О. Ф. Валеев* // Изв. вузов. Горный журнал. — 2004. — № 2. — С. 65-70.

11. Давыдов, С. Я. Энергосберегающее оборудование для транспортировки сыпучих материалов: исследо-

К недостаткам трубчатого конвейера относятся высокая стоимость, более сложные монтаж и предпусковая отладка, более дорогая лента по сравнению с используемой для классических конвейеров, более сложная навеска ленты на конвейер.

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

12. **Феодосьев, В. И.** Сопротивление материалов : учебник для вузов / *В. И. Феодосьев.* — М. : Наука, 1986. — 512 с.

13. **Вебер, Г. Э.** Лекции по теоретической механике : учебное пособие / *Г. Э. Вебер, С. А. Ляпцев.* — Екатеринбург : УГГГА, 1998. — 272 с.

14. Давыдов С. Я. Использование отечественных конвейерных лент в трубчатом ленточном конвейере / С. Я. Давыдов, И. Д. Кащеев, Г. Э. Вебер, Е. Н. Артеменко // Новые огнеупоры. — 2008. — № 3. — С. 34.

15. **Давыдов, С. Я.** Ленточный конвейер для транспортирования пылеобразующих материалов / С. Я. Давыдов, О. Ф. Валеев, И. Д. Кащеев, С. В. Малагамба // Новые огнеупоры. — 2003. — № 2. — С. 17-21.

16. Пат. 2264966 РФ. Ленточный конвейер / Давыдов С. Я., Волков Д. Н., Кобелев В. А., Шунин Р. В. — № 2000116731 ; заявл. 01.06.04 ; опубл. 27.11.05, Бюл. № 33.

17. **Давыдов, С. Я.** Трубчатый ленточный конвейер для пылеобразующих материалов / С. Я. Давыдов, Г. Э. Вебер, Е. В. Мастерова // Изв. вузов. Горный журнал. — 2006. — № 2. — С. 98–101.

18. *Галкин В. И.* Особенности эксплуатации трубчатых ленточных конвейеров / *В. И. Галкин //* Горное оборудование и электромеханика. — 2008. — № 1. — С. 7-12.

19. А. с. 1569307 SU. Установка для транспортирования сыпучего материала / С. Я. Давыдов, С. П. Детков, А. М. Мальцев, А. М. Галкин. — № 4466641 ; заявл. 26.07.88 ; опубл. 07.06.90, Бюл. № 21.

20. Шахмейстер, Л. Г. Теория и расчет ленточных конвейеров / Л. Г. Шахмейстер, В. Г. Дмитриев. — М. : Машиностроение, 1987. — 336 с.

21. **Пертен, Ю. А.** Крутонаклонные конвейеры / Ю. А. Пертен. — Л. : Машиностроение, 1977. — 210 с.

22. **Волков, Р. А.** Конвейеры : справочник / Р. А. Волков, А. Н. Гнутов, В. К. Дьячков [и др.] ; под общ. ред. Ю. А. Пертена. — Л. : Машиностроение, 1984. — 367 с.

23. **Давыдов, С. Я.** Определение длины изгиба с переворотом скрученной прорезиненной конвейерной ленты до С-образного расположения ее кромок, обращенных вверх / С. Я. Давыдов, И. Д. Кащеев, А. Ю. Селезнева // Новые огнеупоры. — 2010. — № 4. — С. 31–32.

Получено 24.12.13 © С. Я. Давыдов, В. С. Шварев, 2014 г.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

К. т. н. А. Р. Мурзакова (🖂), Е. А. Гончаренко, Э. А. Хайдаршин

ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г. Уфа, Россия

УДК 666.777.017:620.173.25

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОФИЛИРОВАННЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОЙ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ

Рассмотрено влияние состава и структуры на технологические свойства профилированных изделий, полученных из наноструктурированной многофункциональной композиционной керамики методом экструзии.

Ключевые слова: наноструктурированная многофункциональная композиционная керамика, профилированные изделия, экструзия.

Известны способы производства изделий из керамики, композиционной керамики, наноструктурированной композиционной керамики (НКК). Технологические свойства изделий зависят от способов производства и методов их формования.

Разработана технология производства изделий из наноструктурированной композиционной керамики методами сухого и полусухого прессования, пластического формования. Одна из особенностей наноструктурированных бежобжиговых композиций — способность образовывать твердофазные структуры при относительно невысоких температурах с сохранением прочностных характеристик при нагревании до высоких температур в процессе эксплуатации [1]. Последующая термообработка заготовки при температурах значительно более низких, чем требуется для аналогичной керамики без применения наносвязок, приводит к приобретению изделием требуемых свойств. Изменение прочности керамической композиции показывает, что она приобретается после термообработки при 300°С и выше в результате химического взаимодействия заполнителя с наносвязующим компонентом.

Целью данной работы является разработка технологии изготовления профилированных изделий на основе наноструктурированной компо-

> ⊠ A. P. Мурзакова E-mail: mursalina@bk.ru

зиционной керамики методом экструзии, а также определение влияния основных параметров на свойства изделий.

Формование керамических труб и других профильных изделий проводили на вакуумном поршневом экструдере ECT-Piston Press (Германия) с максимальным давлением прессования до 300 МПа (рис. 1). В соответствии с технологией экструзии изделий на основе наноструктурированной композиционной керамики сначала смешивали жидкие связующие с порошковой частью (оксидами металлов) до получения гомогенной пластичной массы. В зависимости от тех-



Рис. 1. Вакуум-пресс ECT-Piston Press (Германия)

нических условий на профилированное изделие к полученной массе добавляли различные виды керамических заполнителей. Далее отформованные изделия сушили при комнатной температуре в течение 12–24 ч; в сушилках при 100–150 °С 12 ч; при 350–400 °С 5 ч, затем изделия обжигали при 700 °С.

Были изготовлены композиции на основе НКК из электрокорунда и химических связующих для формования изделий методом экструзии под давлением до 250 МПа. Состав масс следующий: электрокорунд от 10 до 0,1 мкм 70 мас. %, алюмосиликатный нанопорошок <200 мкм 15 мас. %, наносвязка (неорганическое связующее) в количестве до 10 % (табл. 1).

Таблица 1. Составы для изготовления изделий методом экструзии, %

Состав		Фракция					
	крупная	средняя	мелкая	тонкая	кое сухое связующее		
1	30	40	10	10	12		
2	30	35	15	15	10		
3	30	35	17	15	8		
4	30	35	18	15	4		

Исследовано влияние влажности на формуемость профилированных изделий. На рис. 2 представлена влажность, при которой наблюдается наилучшая формуемость для составов 1–4 (см. табл. 1). Так, для масс состава 1 наилучшая формуемость наблюдается при влажности 25 %, состава 2 оптимальная влажность 23 %, для составов 3 и 4 — 20 и 17 % соответственно. Для дальнейших исследований пластичную массу составов 1–4 (см. табл. 1) готовили с оптимальной влажностью.

Существует возможность оптимизации технологии получения корундовых материалов на неорганических связующих с заданными свойствами по данным о деформации под нагрузкой при температурах до 1550 °C [2, 3]. В процес-



Рис. 2. Влияние влажности *W* на формуемость трубчатых изделий

се изготовления профилированных изделий из НКК методом экструзии изучали влияние дисперсности исходного порошка на деформацию композиции. Исходные порошки мололи в шаровой мельнице в течение различных интервалов времени, затем определяли удельную поверхность порошков. В результате с использованием оптического метода или лазерного анализатора, а также расчетным путем для каждого из них найдены значения размеров зерен. Выбраны данные о средних значениях размеров зерен порошков и изучена зависимость деформации композиции, в состав которой входят порошки дисперсностью 6-10, 2-4, менее 1 и 12 мкм. Деформация образцов под нагрузкой 0,2 МПа (Т : Ж = 2:1, t_{обр} = 800 °C) в зависимости от размера зерен заполнителя меняется таким образом, что при уменьшении размера зерна от 10 до 1 мкм и менее она увеличивается, а температура начала деформации практически не меняется и составляет около 1100 °С; с увеличением размера зерна до 12 мкм температура начала деформации снижается до 950 °С, дальнейший нагрев до 1200 °С приводит к увеличению деформации образцов примерно в 1,8 раза по сравнению с образцами состава, в котором дисперсность порошков 6-10 мкм. Влияние дисперсности порошка на деформацию под нагрузкой исследовано при 1200 °С. С уменьшением размера частиц от 10 до 1 мкм деформация и скорость деформации (ползучесть) увеличиваются.

При плотнейшей упаковке зернистых заполнителей межкристаллитное скольжение со временем приводит благодаря заклиниванию зерен или их рекристаллизации к созданию деформационно-устойчивого каркаса. При этом проскальзывание будет затруднено, и дальнейшая ползучесть идет в режиме диффузионновязкого течения.

Вследствие этого с увеличением размера зерен от <1 до 10 мкм деформация и скорость ползучести уменьшаются, а далее при размерах зерен более 10 мкм возрастают из-за диффузионно-вязкого течения материала в первом случае и уменьшения межзеренного контакта и образования больших пор во втором. Были определены оптимальный зерновой и фракционный составы испытуемых масс.

Изучена зависимость высокотемпературной деформации образцов составов 1-4 для изготовления профилированных изделий. Наибольшее влияние на деформацию под стандартной нагрузкой 0,2 МПа при 1550 °C оказывает содержание неорганического связующего, заметно влияет также температура термообработки, меньше влияние давления прессования от 50 до 250 МПа; еще меньше влияние продолжительности выдержки при термообработке образцов в пределах 12-16 ч.

Исследована зависимость деформации под нагрузкой от содержания неорганического сухого связующего в интервале от 2 до 10 мас. % при температуре термообработки 1350 °С с выдержкой при этой температуре в течение 10 ч; скорость подъема температуры 0,2-0,5 град/мин до 70 °С, 1-1,5 град/мин от 70 до 300 °C, 3,5 град/мин свыше 300 °С. Величины деформации под нагрузкой 0,2 МПа при 1550 °С, определенные экспериментально для корундовых масс с содержанием сухого неорганического связующего от 4 до 12 мас. %, оказались одинаковыми в пределах погрешности экспериментов (±10 %). Установлено, что с ростом содержания связующего от 4 до 12 % корундовые составы приобретают возрастающую сопротивляемость механическим напряжениям при высоких температурах. Полученные уравнения регрессии дают возможность производить расчеты составов из НКК с заданными свойствами с учетом данных по деформации под нагрузкой при 1550 °С.



Рис. 3. Влияние состава на длительную прочность

Приведены результаты изучения прочности при сжатии в нагретом состоянии (при 1200 и 1400 °C) образцов полученных составов в зависимости от содержания сухого неорганического связующего. Для испытаний на сжатие в нагретом состоянии образцы предварительно нагревали в печи до 900 °C, затем их поочередно переносили в печь с температурой 1400 °C. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Библиографический список

26

1. **Мурзакова, А. Р.** Технология эффективных многофункциональных керамических композиционных материалов / А. Р. Мурзакова, У. Ш. Шаяхметов, И. М. Валеев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2012. — № 1/2. — С. 37–39.

2. **Мурзакова, А. Р.** Исследование высокотемпературной деформации и ползучести композиционных материалов на основе корундового и пирофиллитового сырья / А. Р. Мурзакова, У. Ш. Шаяхметов, В. С. Бакунов // Новые огнеупоры. — 2012. — № 8. — С. 20-24.

Murzakova, A. R. Study of high-temperature deformation and creep of composite materials based

Таблица 2. Зависимость прочност	и σ _{сж} от содержа-
ния неорганического связующег	о и температуры

Содержание неорганического сухого связующего, мас. %	σ _{сж} при 20 °С, МПа	σ _{сж} при 1400 °C, МПа
4	13,1	2,8
8	17,3	7,6
10	21,2	11,4
12	28,8	13,8

Видно, что предел прочности при сжатии возрастает до максимальных значений при увеличении содержания в композиции сухого неорганического связующего, при этом деформация значительно снижается. Увеличение ее свыше 12 % не приводит к заметному изменению прочности. С повышением температуры испытаний от 1200 до 1400 °С предел прочности при сжатии снижается с 20 до 13 МПа. Наименьшая деформация при максимальном содержании сухого неорганического связующего в количестве 12 мас. % наблюдается у образцов всех составов.

Изучена длительная прочность образцов трубчатой формы при оптимальной влажности пластичной массы, применяемой для их формования (рис. 3). Для состава 1 она составила 99 %, 2 — 98 %, 3 — 95 % и 4 — 84 %.

Таким образом, по результатам происследований деформационноведенных механических свойств масс разработанных составов для получения профилированных изделий методом экструзии на вакуумном поршень-прессе наиболее оптимальными технологическими характеристиками обладают массы составов 1 и 2. Из масс этих составов получены трубчатые изделия со следующими характеристиками: предел прочности при сжатии не менее 30 МПа, дополнительная линейная усадка при 1200 °C не более 0,5 %, термостойкость (800 °С - вода) не менее 10 циклов, температура применения 1300-1600 °С.

on corundum and pyrophyllite raw material / A. R. Murzakova, U. Sh. Shayakhmetov, V. S. Bakunov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, № 4. — P. 242–245.

3. Шаяхметов, У. Ш. Особенности высокотемпературной ползучести безобжиговых керамических материалов / У. Ш. Шаяхметов, А. Г. Мустафин. — М.: Химия, 2005. — 224 с. ■

> Получено 10.10.13 © А. Р. Мурзакова, Е. А. Гончаренко, Э. А. Хайдаршин, 2014 г.

Д. т. н. Т. В. Вакалова (🖾), к. т. н. В. В. Кравченко, к. т. н. В. В. Горбатенко

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, Россия

УДК 666.762.1.001.5 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МУЛЛИТА В СМЕСЯХ КВАРЦПИРОФИЛЛИТОВОЙ ПОРОДЫ СО ФТОРИРУЮЩИМ КОМПОНЕНТОМ

Установлено, что фтораммонийная обработка при 650 °C кварцпирофиллитовой (45 % пирофиллита и 53 % кварца) породы меняет традиционную схему синтеза муллита из метапирофиллита на синтез муллита из фторированного пирофиллита через стадии образования промежуточных продуктов в виде трифторида алюминия и топаза. Оптимальным соотношением кварцпирофиллитовой породы и гидродифторида алюминия является 1 : 1,6, что обеспечивает при 1300 °C повышение выхода игольчатого муллита (с размером частиц 20–30 мкм в длину и 3-5 мкм в поперечнике) с 12 до 68 мас. % и содержание остаточного кварца не более 15–18 мас. %.

Ключевые слова: пирофиллит, гидродифторид аммония, фторирование, термообработка, синтез, фазообразование, муллит, топаз, корунд.

В настоящее время алюмосиликатная керамика с муллитовой кристаллической фазой находит широкое применение в различных отраслях науки и техники. Высокий уровень функциональных свойств алюмосиликатных керамических материалов определяется не только общим содержанием муллита, но и его структурноморфологическим состоянием (призматической или игольчатой формой частиц).

Основная трудность при получении муллита из природного алюмосиликатного сырья — необходимость изыскания новых эффективных низкотемпературных способов синтеза муллита с целью получения муллитовой керамики с пониженным содержанием стеклофазы и формированием муллита неизометрического габитуса. В совокупности это обусловит улучшение эксплуатационных свойств такой керамики: химической стойкости, термостойкости, огнеупорности, механической прочности при обычной и высоких температурах.

Промышленный способ получения алюмосиликатной керамики из природного сырья с максимально возможным выходом муллита предполагает добавку глиноземсодержащего компонента для связывания кремнезема, выделяющегося при термодеструкции породообразующего минерала (пирофиллита, каолинита и др.), во вторичный муллит. Другим перспектив-

> ⊠ T. B. Вакалова E-mail: vakalova@mail.ru

ным направлением повышения доли синтезируемого муллита может быть обогащение продукта обжига природного алюмосиликатного сырья с выделением кремнеземистой составляющей непосредственно в процессе синтеза муллита. Кремнеземистая составляющая может быть выделена как в виде свободного кварца, всегда имеющегося в природном сырье, так и в виде структурной составляющей алюмосиликатного минерала.

В этом отношении представляет интерес использование способа разложения силикатов под действием фтор-иона [1-3]. При этом наиболее удобным фторирующим агентом для вскрытия силикатных материалов являются фториды аммония, представляющие в нормальных условиях неагрессивные кристаллические вещества, которые при нагревании взаимодействуют с диоксидом кремния с образованием гексафторосиликата аммония по реакции

 $SiO_2 + 3NH_4F \cdot HF = (NH_4)_2SiF_6 + 2H_2O + NH_3.$ (1)

Способность к сублимации при 320 °С образующегося гексафторосиликата аммония позволяет эффективно удалять его (и, соответственно, избыточный диоксид кремния) из алюмосиликатной матрицы, обеспечивая тем самым возможность повышения выхода муллита. В настоящей работе в качестве природного алюмосиликатного сырьевого компонента использовали пирофиллитсодержащую породу месторождения Куль-Юрт-Тау (Республика Башкортостан).

Структурно-фазовые изменения пирофиллита при обжиге достаточно освещены в специализированной литературе [4-6], хотя приводимые данные о температурных интервалах существования образующихся фаз довольно противоречивы. Общепризнан тот факт, что продуктами диссоциации пирофиллита являются муллит и кремнезем, образование которого негативно влияет на свойства алюмосиликатной керамики на основе пирофиллита.

Проведенные исследования физикохимических и технологических свойств пирофиллитовой породы месторождения Куль-Юрт-Тау показали, что по химическому составу (табл. 1) в зависимости от содержания Al₂O₃ в прокаленном состоянии данная порода (согласно классификации на глинистое сырье) относится к группе кислого алюмосиликатного сырья (содержание Al₂O₃ в прокаленном состоянии менее 15 мас. %) с низким содержание м красящих оксидов (суммарное содержание Fe₂O₃ и TiO₂ в прокаленном состоянии менее 0,5 мас. %).

По минеральному составу исследуемая пирофиллитовая порода представляет собой кварцпирофиллитовую разновидность с преобладающим содержанием кварца (53,3 мас. %) над пирофиллитом (45,5 мас. %). Причем породообразующий минерал (пирофиллит) находится в агрегированном состоянии, главным образом во фракциях 0,25–0,063 мм. Это подтверждает сведения о том, что в природе пирофиллит встречается в виде пластинчато-лучистых скоплений, в то время как кварцевый компонент породы — в



Рис. 1. Электронный микроснимок пирофиллитовой породы. ×5000

крупных фракциях с размером частиц от 1 до 0,25 мм и частично во фракции 0,25-0,06 мм.

Применение электронной просвечивающей микроскопии показало, что исследуемая порода сложена пластинчатыми изометрическими частицами размером от 2 до 10 мкм (рис. 1).

Данные дифференциально-сканирующего калориметрического (ДСК) анализа (рис. 2) исследуемой пирофиллитовой породы указывают на многостадийность процесса его дегидратации. В частности, удаление химически связанной воды из структуры пирофиллита начинается при 450-460 °C, что обусловлено потерей воды



Рис. 2. Кривые термического анализа пирофиллитовой породы месторождения Куль-Юрт-Тау

Cooroguno	Содержание оксидов, %						Am 0/			
Состояние	SiO_2	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	ΔШпрк, %
Воздушно-сухое	83,76	12,85	0,13	0,33	0,08	0,12	0,17	Сл.	0,16	2,40
Прокаленное	85,82	13,17	0,13	0,34	0,08	0,12	0,17	Сл.	0,16	-

более мелкими и дефектными частицами минерала. Дегидратация основной массы пирофиллита протекает в температурном интервале от 500 до 800 °C. Такой широкий интервал дегидратации пирофиллита в отличие от этого показателя каолинита и других природных алюмосиликатов обусловлен более жесткой связью между собой группировок [SiO₄] и [Al(O, OH)₆] в структуре пирофиллита, обеспечивающей неравноценность положения (ОН)-групп относительно атомов алюминия в структуре минерала. Присутствие на кривой ДТА пирофиллитовой породы эндотермического эффекта при 572 °С обусловлено полиморфизмом кварцевой составляющей, присутствующей, как было установлено, в этой породе в значительном количестве (более 50 %).

Исследование рентгеновским методом и ИКспектроскопией процессов фазообразования при обжиге пирофиллитовой породы в температурном интервале 600-1300 °C показало, что в процессе нагрева исследуемой кварцпирофиллитовой породы формирование основной кристаллической фазы (муллита) начинается при 1200 °C. К 1300 °C его количество достигает лишь 12.3 % от теоретически возможного, причем синтез муллита протекает через образование при 650 °С промежуточной фазы в форме метапирофиллита. Присутствующая в исходной породе кварцевая составляющая в температурном интервале 1000-1300 °С лишь частично остается в форме остаточного кварца, а в основной массе трансформируется в метастабильный кристобалит с соответствующими объемными изменениями.

Таким образом, повышенное содержание свободного кварца (54 мас. %) в составе пирофиллитовой породы месторождения Куль-Юрт-Тау ограничивает возможности использования ее в исходном состоянии для получения высококачественной алюмосиликатной керамики и обусловливает необходимость повышения в ней доли пирофиллита, например за счет удаления кремнезема в процессе фтораммонийной обработки.

Брутто-реакцию получения муллита из пирофиллита с использованием в качестве фторирующего агента гидродифторида аммония (ГДФА) можно представить в следующем виде:

 $3(Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O) + 30(NH_4F \cdot HF) \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 10(NH_4)_2SiF_6 + 23H_2O + 10NH_3.$ (2)

Для выяснения возможности и сущности процесса низкотемпературного взаимодействия между пирофиллитом и гидродифторидом аммония проводили исследования физикохимических процессов, протекающих в смесях пирофиллитовой породы (табл. 2) с недостатком ГДФА (составы P1 и P2) и со стехиометрическим соотношением по муллиту (состав P3).

Дериватографические исследования смесей пирофиллитовой породы с ГДФА показали, что

Comp	Соотношение	Содержание ком в смеси, ма	ипонентов ас. %	
COCIGB	пирофиллит : ГДФА	пирофиллитовая порода	ГДФА	
<i>P</i> 0	1 : 0 — без фторида	100	0	
P1	1:1	50,00	50,00	
P2	1:1,3 фторида	43,48	56,52	
P3	1 : 1,6 — стехиометрия	38,46	61,54	

Таблица 2. Компонентный состав смесей пирофиллитовой породы с ГДФА

присутствие гидродифторида аммония в составе шихты влияет на поведение пирофиллита при нагревании, изменяя температурный интервал процесса дегидратации минерала и разрушения его кристаллической решетки.

В частности, в отличие от исходной пирофиллитовой породы (*P*0) на кривых ДТА ее смесей с гидродифторидом аммония (рис. 3) присутствуют интенсивные эндотермические эффекты, отражающие процессы взаимодействия составляющих пирофиллитовой породы с гидродифторидом аммония.

Первый эндотермический эффект при температурах 72-86 °С связан с взаимодействием гидродифторида аммония с физически связанной водой и выделением аммиака. Два последующих эндотермических эффекта с минимумами при 123-133 и 178-191 °С вызваны плавлением и испарением избыточного или непрореагировавшего ГДФА соответственно. Эндотермический эффект при 282-295 °С на кривых ДТА обусловлен



Рис. 3. Кривые ДТА смесей пирофиллитовой породы и ГДФА в зависимости от их соотношения. На кривых указана температура, °С

сублимацией образовавшегося гексафторосиликата аммония при взаимодействии гидродифторида аммония с кремнеземом, что хорошо прослеживается на ТГ-кривых, свидетельствующих о суммарных потерях массы до 70-75 %.

Процесс фтораммонийной обработки пирофиллитовой породы осуществляли путем нагрева смесей тонкоизмельченной породы с соответствующей навеской гидродифторида аммония при 650 °C с выдержкой 1 ч. Температура фторирования выбрана исходя из необходимости полного удаления образующегося по реакции (1) гексафторосиликата аммония из продуктов фторирования пирофиллитовой породы. Затем образцы из термофторированных смесей обжигали в интервале 800-1300 °C.

Сопоставление результатов дериватографии с рентгеновскими исследованиями и ИКспектроскопией позволяет с уверенностью утверждать, что присутствие гидродифторида аммония не только вносит изменения в процесс термодеструкции пирофиллита, но и в корне меняет схему синтеза муллита из пирофиллита.

В частности выявлено, что процесс синтеза муллита в продукте фторирования пирофиллита проходит через стадии образования промежуточных продуктов в форме трифторида алюминия и топаза. Причем состав и количество промежуточных продуктов термофторирования пирофиллитовой породы зависят от количества вводимого фторагента (рис. 4). Установлено, что продуктами фторирования при 650 °С минеральных составляющих кварцпирофиллитовой породы как в исследуемых смесях с недостатком ГДФА (составы Р1 и Р2 с соотношением породы к ГДФА, равным 1 : 1 и 1 : 1,3), так и в смеси стехиометрического состава РЗ с соотношением пирофиллит : ГДФА = 1 : 1,6 являются трифторид алюминия, метапирофиллит в смеси с остаточным (непрореагировавшим) кварцем (рис. 4). Причем уменьшение интенсивности рефлексов кварца во фторированном продукте по сравнению с их интенсивностью в термообработанной при 650 °С исходной породе без ГДФА указывает на значительное взаимодействие ГДФА с грубодисперсной кварцевой составляющей кварцпирофиллитовой породы с образованием гексафторсиликата аммония по реакции (1).

Прокаливание продуктов фторирования смеси состава *P*1 при температуре от 800 до 1000 °C обусловливает появление рефлексов новой фазы — топаза и сохранение рефлексов метапирофиллита. Это свидетельствует о том, что данного содержания гидродифторида аммония в смеси с исследуемой кварцпирофиллитовой породой состава *P*1 (пирофиллит : ГДФА = 1 : 1) недостаточно для полного разрушения решетки пирофиллита при указанных условиях ведения процесса (фторирование при 650 °C и последующее прокаливание при 800-1000 °C). В смеси состава P2 (пирофиллит : ГДФА = = 1 : 1,3) более высокое содержание ГДФА обусловливает более активное разрушение решетки пирофиллита при фторировании, и после прокаливания при 800 °C в качестве продуктов прокаливания фторированной смеси присутствуют только топаз и кварц при полном отсутствии метапирофиллита. Эти продукты сохраняются при прокаливании до 1000 °C.

Прокаливание при 800 °С фторированной смеси *P*3 позволило, судя по интенсивности рентгеновских рефлексов, уменьшить содержание остаточного кварца практически в 2 раза по сравнению с исходной породой и обеспечить синтез топаза в значительном количестве при полном разложении метапирофиллита, который в исходной (нефторированной) породе сохраняется вплоть до 1100 °С.



Рис. 4. Изменение интенсивности рентгеновских рефлексов кристаллических фаз в образцах низкотемпературного обжига (800–1000 °C) из фторированных при 650 °C смесей пирофиллитовой породы и ГДФА

30



Рис. 5. Электронный микроснимок фторированной при 650 °C смеси состава *Р*3 после прокаливания при 800 °C. × 3000

По данным растровой просвечивающей электронной микроскопии (рис. 5), образующиеся частицы (по нашим данным, топаза) имеют удлиненно-призматическую форму с длиной кристаллов до 10 мкм.

Повышение температуры прокаливания фторированной смеси состава P3 до 900 °C обеспечивает снижение содержание кварца практически в 3 раза, частичное разложение топаза и формирование муллита. Подобный результат обусловлен достаточным содержанием ГДФА для того, чтобы полностью разрушить кристаллическую решетку пирофиллита и при относительно низких температурах (900 °C) способствовать формированию структуры муллита из пирофиллита (через стадию формирования топаза), в то время как в нефторированном пирофиллите муллит рентгенографически начинает диагностироваться (в следах) только с 1200 °C.

Повышение температуры нагрева с 900 до 1000 °С существенно не изменило дифракционную картину фторированной смеси стехиометрического состава *Р*3. Наблюдается увеличение интенсивности рефлексов муллита и полное исчезновение рефлексов топаза с сохранением рефлексов остаточного кварца. Образующийся муллит имеет ярко выраженную игольчатую структуру (рис. 6) с размером иглы 10–20 мкм. Иглы, переплетаясь между собой, образуют армирующий кристаллический сросток, что может в перспективе способствовать получению высокопрочных огнеупорных материалов.

Дальнейшее повышение температуры прокаливания фторированной смеси состава *P*3 до 1300 °С приводит к появлению муллита в качестве основной фазы, сохранению некоторого содержания кварца, присутствию в следах кристобалита и формированию некоторого количества корунда



Рис. 6. Электронные микроснимки фторированной при 650 °C смеси *Р*3 после прокаливания при температуре 1000 и 1300 °C

(рис. 7). Иглы муллита вырастают до размера 20-30 мкм в длину и 3-5 мкм в диаметре (см. рис. 6).

Что касается смесей с недостатком ГДФА составов P1 и P2, то относительно малоинтенсивные рефлексы муллита появляются на дифрактограммах только после прокаливания при



Рис. 7. Изменение интенсивности рентгеновских рефлексов кристаллических фаз в образцах высокотемпературного (1100–1300 °C) обжига из фторированных при 650 °C смесей пирофиллитовой породы и ГДФА

1100 °С при сохранении интенсивных рефлексов кварца (см. рис. 7).

Повышение температуры прокаливания всех фторированных смесей до 1200–1300 °С приводит к появлению в качестве нового продукта реакции кристобалита в метастабильной форме. Причем уменьшение интенсивности рефлексов кремнеземистой составляющей фторированных смесей (как в форме остаточного кварца, так и в форме образующегося метакристобалита) в зависимости от увеличения содержания доли фторагента в смеси свидетельствует об активном протекании процесса обескремнивания кварцпирофиллитовой породы при указанных условиях.

Заключение

Таким образом, в ходе проведенной работы установлено, что фтораммонийная обработка кварцпирофиллитовой породы при 650 °C меняет традиционную схему синтеза муллита из пирофиллита через этап образования метапирофиллита на синтез муллита из фторированного

Библиографический список

1. **Мельниченко, Е. И.** Процессы обескремнивания при переработке и обогащении минерального сырья гидродифторидом аммония / Е. И. Мельниченко, Г. Ф. Крысенко, Д. Г. Эпов [и др.] // ЖПХ. — 1996. — Т. 69. — Вып. 8. — С. 1248–1251.

2. **Буйновский, А. С.** Фторидная технология получения муллитовых изделий из кварц-топаза / А. С. Буйновский, А. Н. Дьяченко, В. М. Погребенков // Стекло и керамика. — 2006. — № 12. — С. 23–25.

3. **Погребенкова, В. В.** Особенности процессов фазообразования муллитокорундовых материалов в смесях каолина со фторирующим компонентом / В. В. Погребенкова, Т. В. Вакалова, В. В. Горбатенко [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 6. — С. 39–44. пирофиллита через стадии образования промежуточных продуктов в виде трифторида алюминия и топаза.

Выявлено, что фторирование кварцпирофиллитовой породы обеспечивает снижение температуры полной диссоциации структуры пирофиллита (метапирофиллита) с 1100 до 800 °С и температуры синтеза игольчатого муллита с 1200 до 900 °С. Оптимальным соотношением кварцпирофиллитовой породы к гидродифториду аммония является 1 : 1,6. Такое соотношение обеспечивает при 1300 °С повышение выхода игольчатого муллита (с размером частиц 20-30 мкм в длину и 3-5 мкм в поперечнике) с 12 до 68 мас. % и содержание остаточного кварца не более 15-18 мас. . Иглы, переплетаясь между собой, образуют армирующий кристаллический сросток, что в перспективе будет способствовать получению высокопрочных керамических материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ «Наука» № 1235.

4. Шаяхметов, У. Ш. Пирофиллит и материалы на его основе / У. Ш. Шаяхметов, А. Г. Мустафин, Р. А. Амиров. — М. : Наука, 2007. — 168 с.

5. *Садуакасов, А. С.* Исследование термических превращений пирофиллита / *А. С. Садуакасов, Х. Ж. Усипбекова* // Тр. хим.-металлург. ин-та АН Каз. ССР. — 1970. — № 15. — С. 149-167.

6. **Павликов, В. В.** Фазовые превращения при обжиге пирофиллита / В. В. Павликов, В. А. Юрченко, Е. П. Гармаш // Геология, минералогия и технология пирофиллитового сырья. — Свердловск : УрО АН СССР, 1991. — С. 153–160. ■

Получено 27.01.14 © Т. В. Вакалова, В. В. Кравченко, В. В. Горбатенко, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



32

 15th CHINA (GUANGZHOU) INT'L EXHIBITION

 ON METAL AND METALLURGY — 15-я китайская международная

 выставка металлов и металлургии
 16–18 июня 2014 г.

 специализация:
 г. Гуанчжоу, Китай

 - Металлы и металлургия
 Китай

- Оборудование производства и обработки толстолистового металла, труб, проволоки и др.
- Нержавеющие стали, метизы, пружины
- Обработка листового металла, прессового и штамповочного оборудования
- Отливки и литье + технологический симпозиум
- Промышленные печи
- Термообработка
- Оборудование автоматизации металлургического производства

http://www.julang.com.cn/english/index.asp

Д. т. н. **А. В. Хмелёв** (🖂)

Рижский технический университет, Институт силикатных материалов, г. Рига, Латвия

УДК 666.762.14+666.762.52]:66.046.44

ПОЛУЧЕНИЕ МУЛЛИТОЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВЫМ СПОСОБОМ

Показаны результаты развития кристаллических фаз, кажущейся плотности, степени спекания, твердости по Виккерсу, предела прочности при сжатии, линейной корреляции между степенью спекания и механическими свойствами (твердостью по Виккерсу и пределом прочности при сжатии) муллитоциркониевой керамики, полученной в ходе плазменно-искрового спекания с добавкой Y₂O₃ в температурном диапазоне 1250–1450 °С без глины и с добавкой глины.

Добавка глины в спекаемой исходной смеси компонентов способствует интенсивной муллитизации, а добавка Y₂O₃ — интенсивному образованию твердого раствора кубического ZrO₂ в полученных образцах в температурном диапазоне (1250–1450 °C). Добавка глины в спекаемой исходной смеси компонентов способствует получению образцов с наибольшими значениями кажущейся плотности и степени спекания. Это обусловливает бо́льшие значения твердости по Виккерсу и предела прочности при сжатии таких образцов по сравнению с показателями образцов, полученных только с добавкой Y₂O₃. Линейная корреляция между степенью спекания и механическими свойствами наиболее выражена для образцов, полученных из спеченной смеси компонентов без добавки глины.

Ключевые слова: муллитоциркониевая керамика, плазменно-искровое спекание, свойства, добавки Y₂O₃ и глины.

ри получении муллитовой и муллитоциркониевой керамики традиционным методом (обжигом в печах) применяют один из широко распространенных и наиболее простых способов спекания [1-3]. Таким способом полученная керамика характеризуется неравномерностью спекания и недостаточно высокими показателями физико-механических свойств [2, 3]. Это связано с формированием в ходе спекания исходных смесей порошков градиента температур, с неравномерностью и неполнотой их спекания, развитием процесса рекристаллизации (роста зерен) в получаемом керамическом материале [3, 4]. Для достижения наиболее полного спекания исходных порошков [2-4] необходимо увеличение длительности процесса и создание более высокотемпературного режима 1400-1500 °С.

Для решения этих задач применяются более современные виды спекания, начиная от микроволнового вплоть до горячего, горячего изотактического и плазменно-искрового спекания [5, 6]. В ходе двух последних методов процессы уплотнения и спекания исходных порошков происходят одновременно, развивается интенсивная пластическая деформация (вязкое течение) под действием приложенной внешней нагрузки (пуансона) на спекаемый исходный порошок [7, 8]. Это способствует более активной диффузии вещества в поры, более

> ⊠ A. B. Хмелёв E-mail: aleksejs_hmelovs@ktf.rtu.lv

равномерному спеканию частиц исходных порошков и получению достаточно плотных керамических образцов с минимальной пористостью [9, 10].

Однако данным видам спекания присущи некоторые недостатки: возможность получения образцов только простых форм, значительная энергозатратность в ходе спекания, высокая себестоимость графитовой пресс-формы и пуансона, а также получаемого керамического материала, что ограничивает широкое применение этих методов спекания на практике [5, 7, 10].

Механизм спекания частиц при плазменноискровом методе [11] состоит из нескольких этапов (рис. 1). Применяемое для этого вида спекания оборудование представлено на рис. 2.



Рис. 1. Механизм спекания частиц при плазменноискровом методе: *а* — микроплазменный разряд в порошке; *б* — выделение теплоты Джоуля и срастание частиц прессуемого порошка



Рис. 2. Оборудование, используемое для плазменноискрового спекания (модель SPS, Summimoto, 825E, Япония)

Процессы, происходящие в ходе плазменноискрового спекания:

 пропускание электрического разряда через частицы прессуемого порошка, мгновенный разогрев частиц исходного порошка;

 формирование и равномерное распределение микроплазменного разряда через весь объем прессуемого порошка, выделение теплоты Джоуля;

 плавление частиц прессуемого порошка, их срастание с образованием перемычки между частицами и равномерное распространение теплоты Джоуля от одной частицы к другой через перемычки между ними;

 получение монолитного керамического материала.

Цель данный работы — получение муллитоциркониевой керамики из оксидных порошков (Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂) с добавкой Y₂O₃ без глины и с добавкой глины методом плазменно-искрового спекания в температурном диапазоне 1250–1450 °C, изучение влияния температуры спекания и используемых добавок на развитие кристаллических фаз, кажущейся плотности, степени спекания, твердости по Виккерсу, предела прочности при сжатии образцов, определение линейной корреляции между степенью спекания и механическими свойствами (твердостью по Виккерсу и пределом прочности при сжатии) образцов.

Используемые исходные компоненты для получения муллитоциркониевой керамики и их характеристика приведены в табл. 1. Глина, используемая в спекаемой исходной смеси компонентов, характеризуется средними химическим и минеральным составами. Химический состав, мас. %: SiO₂ 50,5, Al₂O₃ 20,8, Fe₂O₃ 7,5, TiO₂ 1,2, СаО 1,9, MgO 3,6, K₂O/Na₂O 6,0/1,8, другие компоненты 6,7. Минеральный состав, мас. %: иллит $Al_{2-x}(OH)_2[(Si,Al)_2O_5]_2 \cdot K_{0,5}(H_2O)_n$ 60, кварц SiO₂ 18, кальцит СаСО₃ 3,5, гётит α -FeOOH 7, каолинит — $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$ 4,8, вода, органические примеси 6,7. Для приготовления муллитоциркониевой керамики исходные компоненты вводили в шихту в количестве, указанном в табл. 2.

Схема приготовления исходных шихт компонентов, спекания смесей компонентов, получения образцов и изучения их свойств показана на рис. 3.

Состав кристаллических фаз в спеченных образцах определяли рентгенодифракционным методом (модель PANAlytical X'Pert PRO) с Cu K_{α} -излучением, интервалом сканирования $2\theta = 10 \div 70^{\circ}$, скоростью вращения гониометра 2 °/мин.

Кажущуюся плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания (метод Архимеда) и рассчитывали по формуле

$\rho_{\text{каж}} = m_0/m_1,$

где $\rho_{\text{каж}}$ — кажущаяся плотность, г/см³; m_0 — масса сухого образца, г; m_1 — масса образца, насыщенного водой в водной среде ($T = 20 \pm 2$ °C, $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ г/см³).

Степень спекания образцов рассчитывали по формуле

$$K = (\rho_{\text{каж}} / \rho_{\text{ист}}) \cdot 100,$$

где *К* — степень спекания, %; р_{каж} — кажущаяся плотность, г/см³; р_{ист} — истинная плотность, г/см³, р_{ист} = 3,56 г/см³.

Твердость образцов по Виккерсу определяли методом вдавливания в испытуемый керамический образец правильной четырехгранной ал-

Таблица 1. Исходные компоненты и их характеристика

-		
Исходнные компоненты	Асходнные Фирма, омпоненты производитель	
γ -Al ₂ O ₃	Aldrich, Бельгия	98,7
SiO_2	Merck, Германия	97,5
$ZrO_{2 \text{MOH}}$	Aldrich, Бельгия	99,5
Y_2O_3	Acros Organics, Бельгия	99,5
Глина	Месторождение Лиепас, Латвия	58,5

Таблица 2. Количественный состав исходной шихты компонентов, мас. %

		Содержание в исходной шихте				
Состав	γ -Al ₂ O ₃	SiO_2	ZrO _{2мон}	Y_2O_3	Иллитовая глина	
а	62,30	28,00	5,20	4,50	-	
б	57,30	25,85	4,70	4,15	8,00	

34


Рис. 3. Схема приготовления смесей компонентов, их спекания и получения керамических образцов, определения их свойств

мазной пирамиды с углом 136° между противоположными гранями при времени выдержки 10-15 с. В качестве экспериментальной установки для определения твердости по Виккерсу применяли оборудование модели MicroDuromat 3500. Твердость по Виккерсу вычисляли делением нагрузки *P* на площадь поверхности полученного пирамидального отпечатка по формуле

 $HV = P/S = 1,8544P/d^2$,

где HV — твердость по Виккерсу, ГПа (кгс/мм²); P — нагрузка, приложенная на поверхность испытуемого образца алмазной пирамидой, кгс, нагрузка составляла 50 H (5 кгс); S — площадь поверхности полученного пирамидального отпечатка, мм²; d — длина диагонали, измеренная на площади поверхности полученного пирамидального отпечатка, мм.

Площадь поверхности полученного пирамидального отпечатка рассчитывали по формуле

 $S = d^2/2\sin(136^\circ/2) = d^2/1,8544.$

Предел прочности при сжатии образцов определяли с использованием оборудования TONI Technik. Применяли керамические образцы цилиндрической формы высотой ~ 5 см и диаметром 30 мм с предварительно отшлифованными (плоскопараллельными) поверхностями. Скорость нагрузки на образец в ходе испытания составляла 0,5 Н/(мм²·с). Развитие кристаллических фаз в спеченных при различных температурах образцах без глины и с добавкой глины показано на рис. 4.

Повышение температуры спекания образцов от 1250 до 1450 °C способствует интенсивной муллитизации и образованию интенсивных дифракционных максимумов твердого раствора кубического ZrO₂ (см. рис. 4, состав *a*). В то же вре-



Рис. 4. Состав кристаллических фаз в спеченных образцах в температурном диапазоне 1250–1450 °С: a — без глины; δ — с глиной; М — муллит 3Al₂O₃·2SiO₂; Z_t — тетрагональный ZrO₂; $Z_{\rm ку\delta}$ — твердый раствор кубического ZrO₂

мя полученные в аналогичном температурном диапазоне образцы, содержащие добавку глины, характеризуются более интенсивной муллитизацией и практически неизменной интенсивностью образования твердого раствора кубического ZrO₂ (см. рис. 4, состав б).

На развитие муллита и твердого раствора кубического ZrO₂ влияют как технологические особенности данного процесса спекания (вакуум, пластическая деформация), так и добавка Y₂O₃, стимулирующая активную муллитизацию [12] и формирование твердого раствора кубического ZrO₂ в результате активного процесса диффузии между частицами (см. рис. 4, состав *a*). В результате кристаллические фазы начинают формироваться при более низкой температуре спекания.

Эффект от добавки глины, действующей при спекании в качестве плавня, в образцах (см. рис. 4, состав б) на интенсивность муллитизации, повидимому, сказывается через образование более или менее легкоплавких эвтектик с одним или несколькими исходными компонентами спекаемой шихты по схеме, представленной на рис. 5.

В результате это способствует началу муллитизации при пониженной температуре спекания (1250 °C) и способствует образованию дополнительного количества муллитовой фазы, что отражается на более интенсивных дифракционных максимумах муллита. При этом интенсивность дифракционных максимумов твердого раствора кубического ZrO₂ обеспечивается добавкой Y2O3. Стоит отметить, что образование кубического ZrO₂ при спекании в данных условиях смесей компонентов (составы а, б) согласно диаграммам состояния равновесия двухфазной системы ZrO₂-Y₂O₃ (по Брауну и Оделлу, Фан Фукану и Келлеру) [13] происходит двумя путями: прямой диффузией катионов иттрия в кристаллическую решетку ZrO₂ с дальнейшим ее преобразованием в кубическую и через образование



Рис. 5. Механизм образования легкоплавких эвтектик при спекании исходной смеси компонентов с добавкой иллитовой глины

и распад твердого раствора пироцирконата иттрия Y₂Zr₂O₇.

Образцы, полученные при различных температурах, характеризуются разными значениями кажущейся плотности и степени спекания (рис. 6).

Повышение температуры спекания исходной смеси компонентов без добавки глины (состав *a*) в диапазоне 1250-1350 °C способствует значительному и стремительному росту кажущейся плотности и степени спекания получаемых образцов. Это объясняется одновременным действием нескольких факторов. В начальной стации прессуемая и спекаемая исходная смесь компонентов характеризуется развитой пористостью, что способствует интенсивному заполнению пор диффундирующим в них веществом. Происходит более активный переход исходной смеси компонентов в вязкотекучее состояние под действием пластической деформации, усиливающее диффузию вещества, и влияние добавки Y2O3, стимулирующей спекание [12, 14]. При температуре спекания от 1350 до 1450 °C интенсивность спекания существенно замедляется, что указывает на получение достаточно плотных керамических образцов.

Интенсивность спекания исходной смеси компонентов в присутствии глины (состав б) при росте температуры аналогичная составу смеси компонентов, не содержащих глину (состав *a*). Разница лишь в больших значениях кажущейся плотности и степени спекания керамических образцов, по-



Рис. 6. Развитие кажущейся плотности и степени спекания образцов составов *а* и б (указаны на кривых) в зависимости от температуры спекания (1250–1450 °C)

лученных при спекании смеси, содержащей добавку глины. Роль добавки глины в ходе спекания исходной смеси компонентов сводится к образованию расплавов на основе легкоплавких эвтектик (см. рис. 5). Это существенно увеличивает площадь поверхности контакта между реагирующими частицами компонентов. Также с повышением температуры спекания уменьшается вязкость образующихся расплавов. В результате возрастает скорость диффузии компонентов между частицами и вещества через образующиеся расплавы (см. рис. 5). При более высоких температурах спекания (1350-1450 °C) интенсивность спекания снижается. Это связано с потреблением образующихся расплавов на спекание и процесс муллитизации (см. рис. 5). В результате на конечной стадии спекания смеси компонентов развивается диффузионный механизм переноса вещества.

Увеличение кажущейся плотности и степени спекания образцов влияет на развитие твердости по Виккерсу и предел прочности при сжатии (рис. 7).

Керамические образцы, спеченные из исходной смеси компонентов без добавки глины (состав *a*) в температурном диапазоне 1250–1350 °С, показывают стремительный рост значений твердости по Виккерсу и предела прочности при сжатии, характеризуясь наиболее высокими значениями для образцов, полученных при 1400 и 1450 °С. Это связано с добавкой Y₂O₃ в спекаемой исходной смеси компонентов, которая способствует образованию твердого раствора кубического ZrO₂, его содержание в спеченных образцах увеличивается с ростом температуры спекания (рис. 4, состав *a*).

В то же время керамические образцы, полученные при спекании исходной смеси компонентов с добавкой глины (состав б), характеризуются наибольшими значениями твердости по Виккерсу и предела прочности при сжатии. В первую очередь это объясняется влиянием самой добавки глины, образующей расплавы (см. рис. 5), способствующие развитию в определенной мере жидкофазного спекания. Это обусловливает более полное спекание частии, что отражается на высоких значениях степени спекания (см. рис. 6, состав б) полученных образцов. Также сказывается образование в полученных образцах твердого раствора кубического ZrO₂, содержание которого практически аналогично (см. рис. 4, состав б) его содержанию в образцах без глины.

Исходя из полученных данных степени спекания, твердости по Виккерсу и прочности на сжатие образцов, ниже указаны результаты их линейной корреляции (рис. 8).

Полученные данные линейной корреляции между степенью спекания и механическими свойствами керамических образцов различны.



Рис. 7. Развитие твердости по Виккерсу HV(A) и предел прочности при сжатии σ_{cx} (Б) образцов, полученных в температурном диапазоне 1250–1450 °C. Состав образцов указан на кривых

Рис. 8. Данные линейной корреляции между степенью спекания, *HV* и пределом прочности при сжатии σ_{сж} образцов составов *a* (♦) и б (▲)

Главным образом это определяется наличием глины в спекаемой исходной смеси компонентов. Образцы, полученные при спекании только смеси оксидных порошков (состав а), характеризуются большей корреляцией между степенью спекания и механическими свойствами в отличие от образцов, полученных при спекании аналогичных смесей порошков с добавкой глины (состав б). В последнем случае это связано с влиянием примесей, входяших в состав используемой глины, уменьшением вязкости образующихся расплавов (см. рис. 5), их потреблением в ходе спекания частиц и образованием муллитовой фазы с ростом температуры спекания. Спекание исходной смеси компонентов без глины определяется лишь взаимодействием реагирующих между собой частиц.

Заключение

Повышение температуры спекания в диапазоне 1250-1450 °С, добавка глины в спекаемой

Библиографический список

1. *Ebadzadeh, T.* Formation of mullite from precursor powders: sintering, microstructure and mechanical properties / *T. Ebadzadeh* // Mat. Sci. Eng. A. — 2003. — Vol. 355, № 1/2. — P. 56–61.

2. **Behmanesh**, **N**. Role of mechanical activation of precursors in solid state processing nanostructured mullite phase / *N*. Behmanesh, S. Heshmati-Manesh, A. Ataie // J. All. Comp. — 2008. — Vol. 450, № 1/2. — P. 421–425.

3. *Bijwas, N. C.* Comparative study of zirconia-mullite and alumina-zirconia composites / *N. C. Bijwas, S. P. Chaudhuri* // Chem. Mat. Sci. — 2003. — Vol. 22, № 1. — P. 37–41.

4. *Park, H. C.* Preparation of zirconia-mullite composites by an infiltration route / *H. C. Park, T. Y. Yang, S. Y. Yoon* // Mat. Sci. Eng. A. — 2005. — Vol. 405, № 1/2. — P. 2333–2338.

5. *Rahaman, M. N.* Ceramic processing and sintering — 2nd edition / *M. N. Rahaman.* — USA. 2003. — P. 818–819, 824–828, 830–837.

6. *Khor, K. A.* Spark plasma reaction sintering of ZrO₂mullite composites from plasma spheroidized zircon/ alumina powders / *K. A. Khor, L. G. Yu, Y. Li, Z. L. Dong* // Mat. Sci. Eng. A. — Struct. Mat. Prop. Microst. : Proc. — 2003. — Vol. 339, № 1/2. — P. 286–296.

7. **Горшков, В. С.** Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В. С. Горшков, В. Г. Савельев, Н. Ф. Фёдоров. — М. : Высшая школа, 1988. — С. 344-346.

исходной смеси компонентов стимулируют интенсивную кристаллизацию муллитовой фазы в образцах, а добавка Y₂O₃ в спекаемой исходной смеси компонентов — развитие твердого раствора кубического ZrO₂ в образцах.

Керамические образцы, полученные при спекании исходной смеси компонентов при температуре от 1250 до 1450 °C с добавкой глины, характеризуются наибольшими значениями кажущейся плотности и степени спекания. Одновременно такие образцы характеризуются более высокими значениями твердости по Виккерсу и предела прочности при сжатии по сравнению с этими показателями образцов, полученных аналогичным способом с добавкой У₂О₃. В то же время линейная корреляция между степенью спекания и механическими свойствами (твердостью по Виккерсу и пределом прочности при сжатии) в меньшей степени выражена для образцов. полученных при спекании исходной смеси компонентов с добавкой глины.

8. *Lian, G.* Superfast densification of oxide ceramics by spark plasma sintering / *G. Lian, H. Jin-Sheng, M. Hiroki, D. Sebastian* // J. Inorg. Mat. — 1998. — Vol. 13, № 1. — P. 18–22.

9. **Rocha-Rongel**, *E*. Zirconia-mullite composites consolidated by spark plasma reaction sintering from zircon and alumina / *E*. *Rocha-Rongel*, *H*. *Miyamoto* // J. Amer. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 88, № 5. — P. 1150–1157.

10. **Yugeswaran, S.** Transferred arc plasma processing of mullite-zirconia composite from natural bauxite and zircon sand / *S. Yugeswaran, V. Selvarajan, P. Dhanasekaran, L. Lusvarghi* // Vacuum. — 2009. — Vol. 83, № 2. — P. 353–359.

11. http://www. Substech.com/spark plasma sintering/ scheme/htm.

12. *Kong, L. B.* Anizotropic grain growth of mullite in high-energy ball milling powders doped with transation metal oxides / *L. B. Kong, T. S. Zhang, J. Ma, F. Boey* // J. Eur. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 23, № 13. — P. 2247–2256.

13. **Торопов, Н. А.** Диаграммы состояния силикатных систем : справочник / *Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, Р. В. Лапин.* Т. 1. — М. : Наука, 1979. — С. 437–439.

14. *Kong, L. B.* Mullite phase formation in oxide mixtures in the presence of Y₂O₃, La₂O₃ and CeO₂ / *L. B. Kong, T. S. Zhang, F. Boey, R. F. Zhang //* J. All. Comp. – 2004. – Vol. 372, № 1/2. – P. 290–299.

Получено 11.02.14 © А. В. Хмелёв, 2014 г.

Э. Эндрюс¹ (🖂), С. К. Й. Гаву², М. Аппия¹, А. Индоме¹, А. Фудзи¹, Дж. Абака¹

- ¹ Отделение материаловедения, Университет Кваме Нкрума науки и технологии, Кумази, Гана
- ² Отделение геологического инжиниринга, Университет Кваме Нкрума науки и технологии, Кумази, Гана⁻

УДК 666.762.1.017:620.173

ПРОЧНОСТЬ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ЛИТОМАРЖИКОВОЙ ГЛИНЫ ПОСЛЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Для улучшения пластичности литомаржиковой глины использовали три вида глин — Мфензи (Mfensi), Афари (Afari) и Фосу (Fosu) в качестве связующих. Образцы из литомаржиковой глины и глинистого связующего изготавливали путем их смешивания в соотношении 4:1, формования, сушки и обжига при 1350 °C в течение 2 ч. Были определены величины таких показателей, как линейная усадка при обжиге, кажущаяся плотность, открытая пористость, гидратационная способность и предел прочности при сжатии. Предел прочности при изгибе обожженных изделий был замерен до и после циклического температурного воздействия с целью оценки термостойкости. Результаты показали, что свойства обожженных изделий в большой мере зависят от химического состава глинистых связующих веществ. Глина Мфензи характеризовалась хорошим сочетанием свойств: низкой гидратационной способностью, высокими показателями предела прочности при сжатии и термостойкости.

Ключевые слова: литомаржиковая (структурная) глина, огнеупор, предел прочности при сжатии, предел прочности при изгибе, циклическое температурное воздействие.

ВВЕДЕНИЕ

Литомаржиковая (структурная) глина образовалась в результате неполного процесса бокситизации. Она встречается при добыче бокситов на месторождении Авазо (Awaso) в провинции Ашанти (Ashanti) в Гане [1] и состоит из глинозема (31-45 %), кремнезема (27-52 %) и небольших количеств примесей в виде оксида железа Fe₂O₃, оксидов калия K₂O и натрия Na₂O. По химическому составу литомаржикитовой глины ясно, что ее можно использовать в качестве огнеупорного материала. Однако у нее имеется такой недостаток, как низкая пластичность, поэтому для того, чтобы можно было изготовить огнеупорную массу, необходимо добавить соответствующее количество подходящего связующего. Хорошее сочетание свойств получено при применении в качестве связующего 20 мас. % глины Мфензи [2]. Сообщается также об оптимизации синтеза при производстве огнеупорных масс из литомаржиковой глины при применении в качестве

> ⊠ Э. Эндрюс E-mail: anthonydrews@gmail.com

связующего 20 мас. % глины Мфензи [3]. При анализе на рентгеновском дифрактометре изделий, обожженных при 1400 °С с выдержкой 1 ч, обнаружилось наличие муллита, кристобалита и кварца в качестве основных кристаллических фаз с небольшим содержанием корунда [2, 3]. Огнеупорные изделия, изготовленные из литомаржиковой глины, содержат большое количество кремнезема, что оказывает отрицательное влияние на их огнеупорность и механические свойства. Поэтому продолжаются исследования с целью разработки альтернативных связующих, которые оказывают минимальное отрицательное воздействие на огнеупорность изделий, изготовленных из литомаржиковой глины.

Для эксплуатации в футеровках печей металлургической промышленности требуются огнеупорные изделия с высокой термостойкостью. Воздействие термоударов на футеровку приводит к потере жесткости, механической прочности и общему ухудшению состояния материала [4, 5]. Повреждение огнеупоров в результате термоударов приводит к возрастанию прямых и косвенных расходов на обслуживание тепловых агрегатов. Термостойкость огнеупоров на основе литомаржиковой глины еще не исследовалась. Химический состав связующего материала может оказывать воздействие на физические и механические свойства огнеупоров на основе литомаржиковой глины после циклического температурного воздействия. Информации о поведении огнеупоров из литомаржиковой глины в условиях термоударов нет, но ее можно получить экспериментальным путем. Одним из популярных простых испытаний на определение термостойкости огнеупорных изделий является метод погружения в воду [6-9]. После проведения эксперимента обычно производится визуальное обследование трешин, ведется отсчет количества циклов до появления повреждения. определяются остаточные показатели механических свойств. Цель данной работы состоит в том, чтобы определить влияние различных глинистых связующих на некоторые физические и механические свойства огнеупоров на основе литомаржиковой глины. Результаты представлены в виде анализа влияния химического состава связующих материалов.

методология

Материалы

В качестве основного сырья была взята литомаржиковая глина, добытая в Гане на месторождении Авазо (Awaso) в провинции Ашанти (Ashanti). В качестве глинистых связующих использовали глины Афари (Afari). Фосу (Fosu) и Мфензи (Mfensi). Образцы глин до обработки высушивали в печи при 105 °С в течение 24 ч и затем измельчали в вибрационной мельнице в течение 30 мин. На рентгеновском флуоресцентном спектромере (XRF-Spectro X-LAB 2000) был определен химический состав глин. Результаты представлены в таблице. Во всех образцах глин глинозем и кремнезем составляли более 70 % от общего химического состава. Примеси в сырье: Fe₂O₃, Na₂O, MqO, MnO, TiO₂, CaO и K₂O. В глине Афари обнаружилось самое высокое содержание глинозема и Fe₂O₃, в глине Фосу — самое высокое содержание SiO₂ по сравнению с количеством этих вешеств в других глинистых связующих.

Гранулометрический анализ проводили с помощью прибора Mastersizer 2000 фирмы «Malvern». Результаты представлены на рис. 1. Средний размер зерна d_{50} литомаржиковой глины, глин Афари, Фосу и Мфензи составил 18,51, 44,95, 39,81 и 34,67 мкм соответственно. Самые мелкие частицы и самый узкий разброс размеров зерна обнаружен у литомаржиковой глины, а вот связующие содержали крупное зерно с широким разбросом размеров частиц. Меньше всего крупных частиц содержится в глине Мфензи.

Минеральный состав глин исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра Siemens D5000, работающего при 40 кВ и 40 мА на Cu K_α-излучении. Образцы сканировали при 10-50° (20) с длиной шага 0,02°. На рис. 2 представлены графики, полученные при исследовании материалов методом рентгеновской дифракции. Пики, полученные при исследовании литомаржиковой глины, свидетельствуют о наличии двух основных кристаллических фаз: каолина и гиббсита, причем у пиков каолина



Рис. 1. Зерновой состав исходных глинистых материалов. Глина: 1 — литомаржиковая; 2 — Афари; 3 — Фосу; 4 — Мфензи



Рис. 2. Дифрактограммы литомаржиковой глины (*a*), глин Афари (*b*), Фосу (*c*) и Мфензи (*d*)

(имический состав сырья, мас. %											
Глина	Al_2O_3	SiO_2	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	CaO	K ₂ O	MnO	$\Delta m_{\Pi p \kappa}$	
Литомаржиковая	39,6	41,8	1,5	0,5	0	1,3	0,3	0,5	0,5	14,0	
Афари	26,6	48,9	6,7	1,7	1,6	0,8	0,2	0,1	0	12,0	
Фосу	17,8	72,5	0,6	0,1	0,3	1,0	0,2	2,3	0	5,2	
Мфензи	23,4	58,6	3,63	2,1	1,4	0,9	0,1	1,3	0	8,0	

40

более высокая относительная интенсивность, чем у гиббсита. У глины Мфензи в качестве основной кристаллической фазы обнаружен кварц, а также небольшое количество каолина. В глинах Афари и Фосу имеются относительно низкие концентрации кварца и каолина.

Сканирующий электронный микроскоп FE-JOEL 7200 был применен для определения морфологии порошков. Результаты представлены на рис. 3. Литомаржиковая глина (рис. 3, *a*) представляет собой смесь пластинчатых по форме частиц, в то время как глинистые связующие



Рис. 3. Микроструктура (SEM) исходных глинистых порошков: *а* — литомаржиковая глина; *б* — Афари; *в* — Фосу; *г* — Мфензи

(рис. 3, δ -г) состоят из частиц в форме треугольников. В более ранних работах сообщается, что частицы в форме пластинок способствуют спеканию глиняной керамики, поскольку в их присутствии структурная консолидация происходит при относительно низких температурах (примерно 500 °C) [10]. Однако не все каолиновые глины пластичны [11] и не все они просто поддаются спеканию, что можно наблюдать по каолину в литомаржиковой глине. Хорошо кристаллизованный каолин и относительно большой средний размер зерна являются причающаяся в бокситовых месторождениях Авазо, непластична [11].

Коэффициент пластичности литомаржиковой глины, исследуемой в данной работе, и коэффициент пластичности глинистых связующих определяли согласно ASTM D 4318–10. Коэффициент пластичности литомаржиковой глины, глины Афари, Фосу и Мфензи составляет 9,02, 37,98, 20,55 и 25,02 соответственно. Этот коэффициент для всех видов глин, за исключением офлитомаржиковой глины (oflithomargic clay), находится в пределах рекомендованного для огнеупорных материалов диапазона пластичности (10–6) [11]. Следовательно, литомаржиковую глину можно использовать для производства огнеупорных масс при условии добавления подходящего связующего в правильной пропорции.

Ход эксперимента

Путем влажного перемешивания были приготовлены три состава (80 мас. % литомаржиковой гли-

ны и 20 мас. % глиняной связки). Образцы были названы по типу связующего: LA (lithomargic-Afari), LF (lithomargic-Fosu) и LM (lithomargic-Mfensi). Из смесей были сформованы тридцать образцовкубиков (по десять с каждым связующим) с размером ребра 50 мм. Образцы изготовлены путем полусухого прессования и сушки для определения кажущейся плотности, открытой пористости, гидратационной способности и предела прочности при сжатии. Дополнительно были изготовлены 36 образцов (по 12 с каждым связующим) размерами 150 × 20 × 20 мм для определения предела прочности при изгибе и проведения испытаний по циклическому температурному воздействию. Сформованные образцы обжигали в муфельной печи при 1350 °C с выдержкой 2 ч. Параметры уплотнения были определены по показателям линейной усадки при обжиге (ASTM C326-09), открытой пористости и кажущейся плотности, которые были определены с помощью метода вытеснения водой (метод Архимеда) по ASTM C134. Фазовый состав обожженных изделий определяли с помощью рентгеновского дифрактометра (XRD). Тестировали 5 образцов каждого состава, затем рассчитывали среднюю величину.

Термостойкость образцов определяли с помощью метода погружения в воду по ASTM (C1171). Образцы нагревали в печи со скоростью 10 °С/мин до 1200 °С. Изделия выдерживали при этой температуре в течение 1 ч, чтобы достичь теплового равновесия внутри образца. Затем образцы охлаждали в течение 15 мин в 5 л воды, имеющей комнатную температуру (25 °С). Регистрировали количество циклов N до разрушения каждого образца. После испытания образцы высушивали, а затем определяли предел прочности при изгибе, рассчитывали потери прочности в процентах. Предел прочности при изгибе определяли у трех образцов и рассчитывали среднюю величину.

Результаты и обсуждение

На рис. 4 представлены результаты анализа образцов методом рентгеновской дифракции. Обнаружены крсталлические фазы муллита, кристобалита, кварца и свободного диоксида кремния. Можно заметить, что относительная интенсивность фазы кварца имеет наибольшую величину в образце LF, затем следует образец LM, за ним — LA. Это объясняется относительно высоким содержанием SiO₂ в глинистом связующем Фосу. В глине Мфензи меньше SiO₂, а в Афари — меньше, чем в глине Мензи. Кроме того, кристобалит не обнаружен в образце LF, в котором в качестве связующего использовали глину Фосу. Кристобалит является побочным продуктом образования муллита при высокой температуре синтеза согласно реакции

$$3(Al_2O_3 \cdot SiO_2) \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + SiO_2.$$
(1)

По химическому составу (см. таблицу) видно, что глина Фосу содержит наименьшее количество Al₂O₃. Это сдерживает образование муллита и мешает образованию кристобалита. В глине Фосу наблюдается также самое низкое содержание примесных оксидов (4,5 %), которые действуют как флюсы и способствуют муллитилизации. Образующийся в ходе реакции (1) свободный кремнезем может вступать в реакцию с избытком Al₂O₃ с образованием муллитовых фаз. В глине Афари содержится больше Al₂O₃, поэтому образуется больше муллитовых фаз (например, в образце LA). Это сдерживает концентрацию кристобалитовых фаз.

На рис. 5 показано влияние типа связующего на линейную усадку во время обжига и на кажущуюся плотность обожженных изделий. Самое большое уплотнение наблюдается при добавке глинистого связующего Мфензи (8,13 %), затем идут глинистые связующие Афари (8,1 %) и Фосу



Рис. 4. Рентгенограммы обожженных изделий: М — муллит, С — кристобалит, Q — кварц; S — диоксид кремния

(5,61 %). Самая низкая усадка наблюдается у образца LF. Это, с одной стороны, объясняется относительно низкой пластичностью глины Фосу (20,55) по сравнению с глинами Афари и Мфензи. С другой стороны, в глине Фосу содержится самое низкое количество примесных оксидов, что способствует уплотнению, так как в этом случае снижается температура, при которой образуется муллит. В образцах LA и LM наблюдается высокая степень уплотнения вследствие большого содержания флюсов. Благодаря им образуются муллитовая и кристобалитовая фазы, которые усиливают витрификацию (превращение в стекло) и удаляют поры в результате сжатия объема.

Образец LM продемонстрировал самый большой показатель кажущейся плотности (1,64 г/см³). За ним следуют образцы LA (1,63 г/см³) и LF (1,61 г/см³). Это объясняется разницей уплотнения, вызванной уменьшением пористости в результате фазовых трансформаций все большего количества огнеупорных фаз. Кроме того, образцы LA и LM имеют больше муллитовых фаз, чем образец LF. Муллит (3,17 г/см³) обладает большей плотностью, чем кварц (2,65 г/см³), т. е. чем выше концентрация муллитовых фаз, тем плотнее материал [12].

Показатель открытой пористости (рис. 6) оказался самым большим для образца LF (2,8 %). За ним следует образец LM (2,6 %) и затем — LA (2,5 %). Относительно высокий показатель открытой пористости, обнаруженный у образца LF,



Рис. 5. Влияние типа связующего на линейную усадку ()) при обжиге и кажущуюся плотность () обожженных изделий





42

объясняется уменьшением степени уплотнения и, следовательно, относительно большим количеством пор в образцах, что подтверждается высоким показателем гидратации (7,9 %). Образцы LA и LM продемонстрировали сильное уплотнение в результате образования муллита, что привело к образованию стекловидного SiO₂, который заполнил поры, т. е. показатель гидратации снизился в этих образцах по мере увеличения усадки и уменьшения пористости.

На рис. 7 показано влияние типа связующего на пределы прочности при сжатии и изгибе обожженных изделий. Показатель предела прочности при сжатии значительно выше в образце LM (16,14 МПа), чем в образцах LA (12,11 МПа) и LF (8,14 МПа). Пористость образца LA велика. Поры являются точками концентрации напряжений, в которых образуются трещины. В результате снижается прочность изделий при комнатной температуре, когда объемная доля пористости увеличивается. На рис. 7 представлен предел прочности при изгибе образцов до циклического теплового воздействия. По результатам видно, что у образца LF самый высокий предел прочности при изгибе (4,4 МПа). Затем следуют образцы LA (4,21 МПа) и LM (3,55 МПа).

На рис. 8 представлен график остаточной прочности (предела прочности при изгибе) в зависимости от числа циклов быстрого охлаждения исследованных образцов. По мере увеличения числа циклов охлаждения предел прочности при изгибе обожженных изделий уменьшается. Образцы LA и LF потеряли более 50 % величины этого показателя уже после первого погружения, образец LM только 15 %. Но после второго погружения в воду он потерял уже около 75 % своей прочности. Образец LF, который изначально обладал самым большим средним пределом прочности при изгибе после циклического термического воздействия, имел самую низкую остаточную прочность. Он потерял около 95 % своей исходной прочности после четвертого погружения в воду. Образец LM, который обладал изначально самым низким показателем предела прочности при изгибе, после циклического термического воздействия имел самую



Рис. 7. Влияние типа связующего на пределы прочности при сжатии () и изгибе (□) обожженных изделий



Рис. 8. Влияние типа связующего на остаточную прочность после нескольких циклов погружения в воду

высокую остаточную прочность. После четвертого погружения образец LM сохранил примерно 21 % исходной прочности. Причина высокой термостойкости образца LM заключается в содержании большего количества огнеупорных муллитовых фаз по сравнению с другими составами. С одной стороны, муллит известен тем, что обладает очень низким показателем теплового расширения примерно до 1000 °С. С другой стороны, муллит обладает игольчатой структурой, способной остановить распространение трещин, что увеличивает термостойкость огнеупоров на основе муллита. Сообщается, что огнеупоры с низким пределом прочности при изгибе обладают высокой термостойкостью благодаря низкой устойчивости к распространению трещин [13]. Термостойкость образца LF оказалась низкой из-за большого содержания кварца в обожженных изделиях и вследствие относительно низкого содержания флюсов, предотвращающих образование твердого раствора. Образование твердого раствора способствует связыванию частиц во время обжига, что, в свою очередь, улучшает термостойкость. Однако слишком большое количество стекловидной фазы нежелательно, так как она хрупка и более чувствительна к термоудару.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физические и механические свойства огнеупоров на основе литомаржиковой глины зависят от химического состава связующего. Результаты исследования показали, что глина Фосу, которая содержит слишком много кварца, не подходит для использования в качестве связующего, так как обладает слишком высокой гидратационной способностью, слишком низким пределом прочности при сжатии и низкой термостойкостью. Глина Афари содержит относительно мало диоксида кремния и много флюсующих материалов, поэтому обладает низкой гидратационной способностью, повышенным пределом прочности при сжатии, но низкой термостойкостью. В глине Мфензи хорошее сочетание свойств: низкая гидратационная способность, высокий предел прочности при сжатии и повышенная термостойкость. Линейная усадка этой глины после обжига составила 8,13 %, следовательно, ее можно использовать в качестве огнеупорного материала.

Библиографический список

1. *Momade, F. W. Y.* Geochemical and mineralogical characteristics of lithomargic clay types from Awaso bauxite deposit, Ghana: implications for possible industrial utilization / *F. W. Y. Momade, S. K. Y. Gawu //* J. Sci. and Techn. — 2009. — Vol. 29, \mathbb{N} 2. — P. 386–392.

2. *Andrews, A.* Development of fireclay aluminosilicate refractory from lithomargic clay deposits / *A. Andrews, J. Adam, S. K. Y. Gawu //* Ceramic International. — 2012. — Vol. 39. — P. 779–783.

3. *Andrews, A.* Synthesis optimization of fireclay refractories from lithomargic clay / *A. Andrews, J. Adam, S. K. Y. Gawu, P. A. Olubambi //* Ceramic Forum International. — 2013. — Vol. 90. — P. E1–E3.

4. *Walker, R. D.* Modern iron making methods / *R. D. Walker.* — London : Institute of Metals, 1986.

5. *Stam, G.* Thermo-mechanical modelling of mini pan with two brick types / *G. Stam.* — The Netherlands : Corus research and development, 1999.

6. *Swain, M. V.* Quasi-brittle behavior of ceramics and its relevance for thermal shock / *M. V. Swain* // Engineering Fracture Mechanics. — 1991. — Vol. 40, № 4/5. — P. 871–877.

7. *Muroh, Y.* The criterion of crack growth under thermal shock in sialon, in fracture mechanics of ceramics / *Y*.

Muroh, S. Arakawa ; eds. R. C. Bradt, D. P. H. Hasselman, D. Munz [et al.]. — New York : Plenum Press, 1996. — 495 p.

8. Anderson, T. Thermal cycling of indented ceramic materials / T. Anderson, D. J. Rowcliffe // J. of Europ. Ceram. Soc. — 1998. — Vol. 18. — P. 2065–2071.

9. **Bao, Y. W.** Thermal Shock Behaviour of Ti₃AlC₂ from between 200 °C and 1300 °C / *Y. W. Bao, X. H. Wang, H. B. Zhang, Y. C. Zhou* // J. of Europ. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 25. — P. 3367–3374.

10. *Monteiro, S. N.* The role of particle shape on the sintering of clay based ceramics / *S. N. Monteiro, C. M. F. Viera //* Materials Science Forum. — 2010. — Vol. 660–661. — P. 88–93.

11. **Bain**, **J**. **A**. A plasticity chart as an aid to the identification and assessment of industrial clays / J. A. Bain // Clay Minerals. — 1971. — Vol. 9. — P. 1–17.

12. *Shackelford, J. F.* Ceramics and glass materials / *J. F. Shackelford, R. H. Doremus.* — New York : Springer, 2008.

13. *Ntakaburimvo, N.* Influence of the firing temperature and mineralogy on the thermo-mechanical behavior of aluminosilicate refractory castables / *N. Ntakaburimvo, C. Allaire, J. Sebbani* // Canadian institute of mining (CIM) proceedings. — 2002 (Canada). ■

Получено 27.11.13 © Э. Эндрюс, С. К. Й. Гаву, М. Аппия, А. Индоме, А. Фудзи, Дж. Абака, 2014 г. Пер. — **С. Н. Клявлина** (ОАО «Комбинат «Магнезит»)

Д. т. н. Е. И. Суздальцев, Е. В. Миронова 🖂

ГНЦ РФ ОАО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология», г. Обнинск Калужской обл., Россия

УДК 666.968.9

ВЛИЯНИЕ ПЛОЩАДИ СКЛЕЙКИ НА ПРОЧНОСТЬ КЛЕЕВОГО СОЕДИНЕНИЯ ПРИ СДВИГЕ

Представлен анализ прочности образцов системы металл – герметик – керамика при сдвиге с различной площадью клеевого соединения.

Ключевые слова: прочность при сдвиге, площадь соединения, герметик.

введение

паспортизации изделий, представляющих собой сборку керамической оболочки с металлическим шпангоутом посредством кремнийорганического герметика типа Виксинт У-2-28НТ, проводят испытания склеек керамических призм с металлическими пластинами*, при этом площади

> ⊠ E. B. Миронова E-mail: mironova kv@mail.ru

клеевых соединений в изделиях и контрольных образцах значительно различаются.

Если условно принять, что площадь клеевого соединения в изделии равна площади боковой поверхности цилиндра, а площадь клеевого соединения образца — это площадь прямоугольника с

^{*} Суздальцев, Е. И. Влияние толщины клеевого шва и шероховатости металлической подложки на прочностные свойства клеевого соединения металл – керамика / Е. И. Суздальцев, Е. В. Миронова, П. Ю. Якушкин [и др.]. — М. : ООО «Наука и технологии» // Все материалы : энциклопедический справочник. — 2013. — № 8. — С. 50–58.

известными сторонами, то для различных изделий отношение данных площадей может составлять от 1/100 до 1/400.

При этом площадь боковой поверхности цилиндра вычисляется по формуле

$$S=2\pi rh,$$
 (1)

где *г* — радиус торца изделия, *h* — высота клеевого соединения.

Существенная разница в площадях ставит вопрос о соизмеримости величин прочности клеевого соединения системы металл – герметик – керамика в образцах для испытаний и в конкретных изделиях.

В связи с вышеизложенным целью данной работы стало определение влияния площади склейки на прочность клеевого соединения.

ХОД РАБОТЫ

Для исследования были изготовлены три партии металлических пластин размерами 20 × 60 (стандартные), 20 × 75 и 20 × 90 мм, а также три партии керамических призм размерами 20 × 15 (стандартные), 20 × 30 и 20 × 45 мм. Далее образцы из металла и керамики были склеены герметиком У-2-28HT соответственно упоминанию размеров.

Испытания на прочность клеевого соединения при сдвиге проводили с использованием специальных приспособлений и разрывной машины P-0,5. При этом нагрузка на образцы в каждой из партий была приложена вдоль клеевого соединения различной длины.

Перед испытаниями на образцах определили фактическую толщину клеевого шва по формуле

$$h_{\rm шва} = h_{\rm сборки} - h_{\rm кер} - h_{\rm мет}, \tag{2}$$

где $h_{\rm шва}$, $h_{\rm сборки}$, $h_{\rm кер}$ и $h_{\rm мет}$ — толщины клеевого шва, образца в сборке, керамического образца и металлического образца соответственно. Средняя толщина клеевого шва в каждой из партий составила от 0,30 до 0,42 мм.

Для вычисления площади клеевого соединения использовали формулу

$$S = (a_1 + a_2)/2 (b_{\text{kep}} + b_{\text{Met}} - B) \cdot 100, \qquad (3)$$

где a_1, a_2 — длина клеевого соединения; $b_{\text{кер}}$ и $b_{\text{мет}}$ — ширина керамического и металлического образца соответственно вблизи соединения; B — ширина склеенного образца. Для нестандартных образцов размеры $b_{\text{кер}}, b_{\text{мет}}, B$ измеряли в двух точках и для вычисления площади использовали средние значения. Схема снятия замеров с образцов для определения площади склейки изображена на рис. 1.

Прочность клеевого соединения вычисляли по формуле

$$\tau_{\rm CZB} = P/S, \tag{4}$$

где *P* — разрушающая нагрузка; *S* — площадь клеевого соединения. На первый взгляд, формула



Рис. 1. Схема снятия линейных размеров образца для определения площади клеевого соединения

уже указывает на то, что значение прочности не должно зависеть от площади склейки.

При проведении измерений обнаружили, что в ряде образцов нестандартного размера можно наблюдать небольшие смещения и перекосы, что в общем на прочность значительного влияния не оказало. Все полученные результаты достаточно близки, коэффициент вариации не превышал 5 %.

На рис. 2 представлена зависимость разрушающей нагрузки от площади клеевого соединения, проявляющая нелинейный, непропорциональный характер. Зависимость прочности клеевого соединения также носит нелинейный характер (рис. 3).

Разрушения всех испытанных образцов независимо от площади клеевого соединения носили когезионный характер, т. е. разрушение произошло по герметику (рис. 4).

Внешние силы, действующие на клеевую сборку, вызывают возникновение адгезионных и когезионных напряжений. На рис. 5 изображено распределение нагрузки в клеевом соединении при различном способе разрушения. При воздействии перпендикулярно направленных сил сжатия или растяжения все клеевое соединение подвергается равномерной нагрузке. Нагрузка на сдвиг распре-



Рис. 2. Зависимость разрушающей нагрузки *P* от площади клеевого соединения



Рис. 3. Зависимость прочности клеевого соединения при сдвиге от его площади



Рис. 4. Поверхность разрушения образцов после испытаний на сдвиг

деляется вдоль клеевого соединения неравномерно, что обычно влечет концентрацию напряжений на краях, в середине сборки нагрузка значительно меньше. В случае расщепляющей нагрузки высокая концентрация напряжений возникает вдоль узкой линии пограничного слоя клея.

Следовательно, увеличение длины соединения не ведет к пропорциональному его усилению в случае испытаний образцов на сдвиг. Кроме того, при склейке образцов для определения прочности клеевого соединения при сдвиге очень важно, чтобы образцы не имели перекосов и склеенные поверхности керамики и металла были параллельны друг другу. Толщина клеевого шва должна быть одинаковой по всей зоне склейки.

В условиях проведенного эксперимента при имеющихся технических возможностях достаточно трудно получить идеально склеенные образцы, поэтому практически полученное значение т_{слв} всегда отличается от теоретически возможного, заложенного в требованиях на изделия. При паспортизации изделий необходимо учитывать геометрию клеевого соединения, а также равномерность и параллельность прилагаемых к клеевому шву нагрузок. Но особенно важно определить, каким образом соотносится прочность клеевого соединения образцов и прочность клеевого соединения в изделиях с учетом разницы геометрических размеров и формы зон склеек.

Результат, получаемый при испытании образца на прочность клеевого соединения, дает сведения лишь об уровне прочности клеевого соединения именно этого образца, но не о прочности соединения в изделии в связи со значительными различиями в геометрии и форме клеевого шва. Образец-спутник, используемый для паспортизации изделий, может лишь свидетельствовать о самом себе и качестве подготовки герметика.

Неравномерное распределение компонентов герметика в объеме может отразиться на образцах в виде нескольких заниженных значений прочности при сдвиге, а в клеевом соединении изделия это может никак не проявиться, поскольку герметик при нанесении на керамическую



Рис. 5. Распределение нагрузки при различном типе разрушения клеевого соединения

оболочку и металлический шпангоут получит дополнительное усреднение и перераспределение компонентов. Если приготовление герметика выполнено по ошибочной рецептуре или качество используемого сырья низкое, может возникнуть ситуация, при которой клеевое соединение в изделии окажется непрочным, но при этом на образцах-спутниках это может не отразиться ввиду их малой площади и контакта достаточно большой краевой зоны с воздухом (например, изза испарения каких-либо продуктов реакции).

Таким образом, для паспортизации изделий используемый метод пригоден весьма условно, и возникает необходимость разработки неразрушающего метода контроля качества вулканизации герметика именно в клеевом шве самого изделия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Прочность клеевого соединения нелинейно зависит от площади склейки, при этом в прочность клеевого соединения краевые напряжения вносят больший вклад, чем внутренние.

Прочность клеевого соединения существенно зависит от геометрии клеевого шва, что также необходимо учитывать при паспортизации изделий.

Для паспортизации осесимметричных изделий с различной площадью соединения используемый метод определения прочности клеевого соединения на плоских образцах с малой площадью склейки пригоден весьма условно, в связи с чем требуется разработка неразрушающего метода контроля качества вулканизации герметика именно в клеевом шве самого изделия. ■

> Получено 15.11.13 © Е.И.Суздальцев, Е.В.Миронова, 2014 г.

К. х. н. О. Ю. Курапова^{1, 2}, д. х. н. В. Г. Конаков^{1, 2} (⊠), к. х. н. С. Н. Голубев², к. х. н. В. М. Ушаков²

1 Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

² ООО Научно-технический центр «Стекло и керамика», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.52.001.5

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕТОДИКИ СИНТЕЗА, ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И ДИСПЕРСНОСТИ ПОРОШКОВ-ПРЕКУРСОРОВ КЕРАМИКИ ИТОГОВОГО СОСТАВА 9CaO-91ZrO₂

Исследовано фазообразование в прекурорах керамики итогового состава 9CaO-91ZrO₂ с температурой, полученного двумя различными способами — механокерамическим способом и золь-гель синтезом с последующей лиофильной сушкой. Показано, что золь-гель синтез с последующей лиофильной сушкой является преимущественным перед обычно используемыми методами синтеза. Фазообразование с температурой происходит в соответствии с эмпирическим правилом ступеней Оствальда. Использование золь-гель синтеза способствует образованию метастабильного флюоритоподобного твердого раствора при температуре более низкой, чем это следует из данных равновесной фазовой диаграммы CaO-ZrO₂.

Ключевые слова: диоксид циркония, золь-гель синтез, механокерамический синтез, лиофильная сушка, наноразмерный прекурсор, правило ступеней Оствальда.

Более шестидесяти лет керамика на основе стабилизированного диоксида циркония была и остается востребованным огнеупорным материалом. Это объясняется как ее высокими термической и химической стабильностью и механической прочностью [1], так и наличием анионной проводимости при высоких температурах [2]. Однако все чаще для решения различных прикладных задач (например, плавления титановых композитов) требуется создание новых керамических материалов с заданными характеристиками [3].

Известно [3–5], что варьирование физикохимических свойств получаемых материалов возможно при корректном выборе методов синтеза и обработки порошков-прекурсоров, используемых в процессе их изготовления. Так, например, при производстве огнеупоров традиционно используется твердофазный метод, который не позволяет менять параметры синтеза в широких пределах и таким образом разрабатывать новые материалы с улучшенными свойствами. Использование планетарной мельницы позволяет добиться общей гомогенизации смеси за счет уменьшения среднего размера агломератов в порошке после помола, а также увеличения активности реагентов (механоактивации) за

> ⊠ В. Г. Конаков E-mail: glasscer@yandex.ru

счет частичного разложения исходных солей и гидроксидов [5].

В настоящее время все большее внимание уделяют конденсационным методам, и в частности золь-гель синтезу с последующей обработкой полученных гелей различными методами [6, 7]. Обратное соосаждение из разбавленного раствора солей [6] способствует получению смеси гидроксидов высокой дисперсности. Дальнейшая термообработка геля при условии сохранения частиц дисперсной фазы в наноразмерном состоянии влечет за собой значительное смещение фазовых границ в низкотемпературную область относительно равновесной фазовой диаграммы, а также существенно влияет на механизм и кинетику фазообразования в системе [8].

Сохранение исходной дисперсности возможно за счет использования методов «мягкой химии» при последующей обработке гелей, полученных золь-гель синтезом. В первую очередь к ним относятся криохимические методы, в частности лиофильная сушка [9]. В этом случае удаление дисперсионной среды (воды) происходит напрямую из твердой фазы в газ, что сводит к минимуму количество контактов между частицами дисперсной фазы. Цель настоящей работы — сравнительное исследование прекурсоров, отвечающих итоговому составу керамики 9CaO-91ZrO₂*, полученных механокерамическим методом и методом золь-гель синтеза с использованием лиофильной сушки осажденного геля, для выявления взаимосвязи между мето-

^{*} Здесь и далее состав указан в мол. %.

дами синтеза, фазообразованием и дисперсностью полученных прекурсоров в зависимости от их термообработки.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для установления времени и температуры, необходимых для достижения равновесных фазовых соотношений, итоговый состав 9CaO-91ZrO₂ был получен двумя различными методами золь-гель синтезом в варианте обратного соосаждения из раствора солей и механокерамическим синтезом, включающим помол исходных оксидов в планетарной мельнице. Для наглядности последовательность этапов синтеза представлена в виде схемы на рис. 1.

Для механокерамического синтеза СаО был получен непосредственно перед экспериментом прокаливанием Ca(NO₃)₂ квалификации ч. д. а. в силитовой печи в течение 1 ч. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученного порошка показал наличие только кубического оксида кальция. Далее оксиды кальция и циркония (квалификации х. ч.) в соотношении, необходимом для получения итогового состава керамики 9CaO-91ZrO₂, подвергали обработке в планетарной мельнице Pulverisette 6 с частотой вращения 350 об/мин в течение 1 ч.

Золь-гель синтез проводили в варианте обратного соосаждения из 0,1 М раствора исходных солей Ca(NO₃)₂ и ZrO(NO₃)₂. Осадителем служил одномолярный раствор гидроксида ам-



Рис. 1. Синтез прекурсоров керамики итогового состава 9CaO-91ZrO $_2$

мония. Осадок многократно промывали до нейтральной реакции среды и фильтровали с помощью водоструйного насоса. Полученный гель тонким слоем наносили на поверхность чашек Петри и замораживали при –50 °С под коллектором лиофилизатора. Замороженный гель в течение 14 ч подвергали лиофильной сушке при давлении 0,018 Торр и температуре 20 °С). Прекурсоры, полученные разными методами, подвергли параллельному прокаливанию при 400, 950, 1100 и 1300 °С в течение 3 ч.

После синтеза прекурсоры исследовали методом синхронного термического анализа (СТА) на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 449 F1 Jupiter в атмосфере азота в интервале 20-800 °С со скоростью нагрева 10 град/мин. Рентгенофазовый анализ порошков проводился на дифрактометре XRD-6000 SHIMADZU с использованием Си K_q-излучения (*l* = 0,154 нм) при комнатной температуре. Для идентификации веществ и сингоний использовали картотеку порошкограмм, приложенную к программному обеспечению дифрактометра [10]. Распределение агломератов по размерам получали методом PSD-анализа (particle size distribution) с помощью лазерного седиментографа Horiba LA-950. Дисперсность прекурсоров *D* определяли из среднего размера агломератов по формуле

$$D = 1/d_{\rm cp},\tag{1}$$

где $d_{\rm cp}$ — средний размер агломератов, нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для выяснения температур фазовых переходов прекурсоры, полученные механокерамическим синтезом (прекурсор 1) и золь-гель синтезом с последующей лиофильной сушкой геля (прекурсор 2), были исследованы методом СТА. В случае механокерамического синтеза была получена стандартная зависимость изменения теплоемкости от температуры. На рис. 2 представлены данные ДСК и ТГ прекурсора 2 после синтеза. Можно видеть, что эндотермический пик, отвечающий дегидратации, находится в области 130 °С. Дегидратация образцапрекурсора 2 после лиофильной сушки происходит постепенно и сопровождается непрерывной потерей массы (кривая ТГ), что характерно для всех циркониевых прекурсоров [11].

На кривой ДСК рис. 2 два экзотермических эффекта — в области 360 и 490 °С соответствуют кристаллизации. В статье [12] доказано, что экзотермический пик в области 360 °С отвечает кинетически заторможенному образованию ку-

48



Рис. 2. Данные СТА прекурсора 2 (лиофильная сушка геля, полученного золь-гель синтезом): ТГ — термогравиметрическая кривая; ДСК — дифференциальная кривая тепловыделения

бического твердого раствора на основе диоксида циркония. Это обусловлено процессами массопереноса при криохимической дегидратации геля, происходящей в неравновесных условиях.

Однако подводимой теплоты оказывается недостаточно для завершения процесса кристаллизации в области 360 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к формированию флюоритоподобного твердого раствора на основе диоксида циркония, о чем свидетельствует экзотермический эффект в области 490 °С. Таким образом, по сравнению с равновесной фазовой диаграммой состояния системы CaO-ZrO₂ (рис. 3) в случае золь-гель синтеза с последующей лиофилизацией геля температура образования



Рис. 3. Диаграмма состояния системы ZrO₂-CaO по статье [8]: Мол_{ss} — моноклинный твердый раствор; Tet_{ss} — тетрагональный твердый раствор; Cub_{ss} — кубический твердый раствор

флюоритоподобного твердого раствора на основе диоксида циркония существенно сдвинута в низкотемпературную область.

Необходимо отметить, что данные равновесной диаграммы могут служить лишь приблизительным ориентиром для установления фазовых границ, поскольку все имеющиеся на сегодняшний день экспериментальные фазовые диаграммы системы CaO-ZrO2 получены при использовании керамического метода отжига-закалки. Такой метод синтеза подразумевает помол исходных реагентов (солей или оксидов) в агатовой ступке или шаровой мельнице с последующей твердофазной реакцией. Поскольку прохождение твердофазных реакций кинетически заторможено, термообработка исследуемых порошков занимает время до нескольких месяцев. Достижение равновесия на фазовых границах требует до нескольких десятков циклов отжига-закалки. К тому же в области ≤ 950 °С данные всех фазовых диаграмм являются расчетными. Во многом это связано со сложностью достижения равновесия при низких температурах и, следовательно, невозможностью точного определения параметров решетки [13].

По результатам СТА, небольшие количества порошков 1 и 2 прокалили при 400, 950, 1100 и 1300 °С в течение 3 ч. Каждый из полученных образцов был исследован методом РФА и PSDанализа. Распределение агломератов по размерам в прекурсорах 1 и 2 после синтеза представлено на рис. 4.

В обоих случаях порошки наноразмерные. Помол в планетарной мельнице способствует получению прекурсора со средним размером агло-



Рис. 4. Распределение агломератов по размерам в прекурсорах 1 и 2 после синтеза: ---- помол оксидов в планетарной мельнице; ---- золь-гель синтез с последующей лиофильной сушкой

мератов 260 нм. В порошке 2 средний размер агломератов 860 нм, что, по всей видимости, связано с наличием структурно-связанной воды (гидроксогрупп) в структуре прекурсора после лиофильной сушки. При этом прекурсор 2 характеризуется более узким распределением агломератов по размерам, что свидетельствует о близких размерах агломератов в порошке.

Из распределений агломератов по размерам по формуле (1) была определена дисперсность *D* полученных образцов, которая представлена в таблице вместе с фазовыми соотношениями, полученными из данных РФА. Для сравнения приведены данные равновесной фазовой диаграммы CaO–ZrO₂, полученной методом отжига-закалки, со средним размером агломератов 10 мкм [8].

Фазовые соотношения для образцов, полученных керамическим синтезом и зольгель синтезом с последующей криохимической обработкой (см. таблицу), при их последовательном прокаливании существенно различаются. В случае керамического синтеза фазообразование в прекурсорах происходит практически в соответствии с фазовой диаграммой системы CaO-ZrO₂, а именно ниже 900 °C, и основная фаза моноклинный диоксид циркония.

Интересно отметить, что при механокерамическом синтезе на дифрактограмме смеси исходных оксидов наблюдается усиление рефлексов при 20 = 17, 35 и 75°, отвечающих чистому бадделеиту (отмечены стрелками на рис. 5), что, по всей видимости, связано с текстурированием получаемой шихты. Дальнейшая механоактивация в планетарной мельнице способствует росту интенсивности этих рефлексов.

Поскольку протекание твердофазной реакции затруднено с точки зрения как термодинамики, так и кинетики, появление небольших ко-

Фазовые соотношения в прекурсорах в зависимости от дисперсности и выбранного метода синтеза*

Темпе- ратура,	Золь-гель синт лиофильная сушк	ез + ха геля	Керамический си включающий ст активации в плане мельнице	Данные фазовой диаграммы				
U	фазовые соотношения	D , нм $^{-1}$	фазовые соотношения	D , нм $^{-1}$	по [8]			
_	А	1,62	M+K-CaO	3,85	M + CaZr ₄ O ₉			
400	K	1,33	M-ZrO ₂ + K-CaO	2,7	$M + CaZr_4O_9$			
950	K	2,63	M + K	2,04	T + CaZr ₄ O ₉			
1100	К+Т (искажения)	2,38	M + K	1,66	T + CaZr ₄ O ₉			
1300	K:M:T=75:15:10	2,00	K:M:T=35:60:5	1,33	T + K			
[*] A — аморфный диоксид циркония, М — моноклинный диоксид циркония, Т — тетрагональный твердый раствор на основе ZrO ₂ , К — фиооритополобный твердый раствор на основе ZrO ₂								

личеств флюоритоподобного твердого раствора наблюдается только в области 900 °С. Формирование новой фазы происходит по гетерогенному механизму, что предполагает разрыв имеющихся связей и образование новых. Согласно модели Яндера [14], зародыши новой фазы появляются сначала на поверхности контактирующих фаз. Рост зародышей приводит к образованию слоя продукта реакции, толшина которого зависит от времени взаимодействия. Увеличение площади контакта вследствие предварительного помола исходных реагентов в планетарной мельнице, сопровождающегося дополнительной механоактивацией, облегчает зародышеобразование, чем и объясняется небольшой сдвиг фазовых границ в низкотемпературную область по сравнению с равновесной фазовой диаграммой [8, 13]. Возрастание доли кубического твердого раствора сопровождается спеканием порошков, о чем свидетельствует снижение дисперсности прекурсора 1 с возрастанием температуры.



Рис. 5. Дифрактограммы: *а* — смеси исходных оксидов; *б* — прекурсора 2 после механоактивации; стрелками отмечено усиление рефлексов, отвечающих чистому бадделеиту

При использовании золь-гель синтеза получение прекурсоров основано на предварительном смешивании реагентов в жидкой фазе и последующей химической реакции соосаждения, приводящей к образованию аморфного геля высокой дисперсности. Дальнейшее сублимационное удаление дисперсионной среды не затрагивает структурно-связанную воду в геле, что подтверждается сравнением потери массы образцом, полученной из данных ТГ (см. рис. 2), с теоретической, рассчитанной из предположения, что вся вода в прекурсоре содержится в виде гидроксида в соответствии с реакцией [15]:

$$Zr(OH)_4 \rightarrow ZrO(OH)_2 + H_2O.$$

Потери массы в этом случае составляют 25,1 и 24,8 мас. % соответственно. Это приводит к получению прекурсора с трехмерным пористым каркасом, состоящим из слабосвязанных между собой агломератов.

По данным РФА прекурсор 2 после золь-гель синтеза является аморфным (рис. 6), однако наличие слабовыраженного рефлекса при 20 = 30° позволяет судить о зарождении кристаллической фазы. Действительно, по данным [16], размер первичных кристаллитов в порошках после золь-гель синтеза 3-5 нм.

Согласно кинетической теории Зельдовича [17], в отсутствие примесей повышение температуры прокаливания ведет к увеличению количества флуктуаций в системе и статистическому возникновению зародышей новой фазы. Нуклеация происходит гомогенно, и требуется более низкая температура, чтобы часть зародышей успевала достичь размеров, начиная с которых они растут необратимо, превращаясь в центры кристаллизации. Начало образования метастабильного флюоритоподобного твердого раствора в этом случае наблюдается уже при 380 °С, что примерно на 500 °С ниже, чем при механокерамическом синтезе, и на 700 °С ниже данных равновесной фазовой диаграммы (см. таблицу).

Фазообразование в прекурсоре 2 с термообработкой подчиняется эмпирическому правилу сту-



Рис. 6. Дифрактограмма прекурсора 2 после синтеза

пеней Оствальда. Согласно этому правилу если в результате реакции возможно появление нескольких продуктов (нескольких полиморфных модификаций), то сначала появляется термодинамически менее стабильная фаза, скорость появления которой выше. Проходя через ряд метастабильных состояний, она превращается в конечном итоге в стабильную при данных температуре и давлении модификацию. Обоснование этого правила было сделано в работе [18] на основании качественного сопоставления скоростей выделения фаз и абсолютного значения энергии Гиббса ($|\Delta G_{0,\text{fp}}^0|$) их образования. Было показано, что чем больше $|\Delta G_{00p}^0|$ фазы, тем выше скорость ее образования. Увеличение дисперсности прекурсора 2 при термообработке приводит к возрастанию избыточной поверхностной энергии системы, что способствует расширению границ существования полученного метастабильного твердого раствора примерно вплоть до 1100 °С (см. таблицу). Сохранение воды в структуре прекурсора до высоких температур может служить дополнительным фактором стабилизации метастабильных фаз [11].

Дальнейшее повышение температуры ведет к разрушению метастабильного кубического твердого раствора в прекурсоре 2, сопровождаемому небольшим снижением дисперсности. Как можно видеть из рис. 7, при 1300 °С фазовые со-



Рис. 7. Дифрактограммы прекурсора 2 после золь-гель синтеза и последующей лиофильной сушки геля (*a*) и прекурсора 1 после механокерамического синтеза (*б*). Фаза: *m* — моноклинная; *с* — кубическая; *t* — тетрагональная

отношения в исследуемых прекурсорах становятся близки к равновесным.

Заключение

Исследовано фазообразование в прекурсорах керамики итогового состава 9CaO-91ZrO₂ в зависимости от температуры, полученных двумя различными способами — механокерамическим способом и золь-гель синтезом с последующей лиофильной сушкой. Показано, что золь-гель синтез с последующей лиофильной сушкой является преимущественным перед промышленно-

Библиографический список

1. **Stevens, R.** Zirconia and zirconia ceramics / *R. Stevens* // Magnesium Electron Ltd, 1986.

2. **Иванов-Павлов, Д. А.** Исследование взаимосвязи фазового состава керамик Y₂O₃-TiO₂-ZrO₂ и их электрохимических свойств / Д. А. Иванов-Павлов, В. Г. Конаков, С. Н. Голубев [и др.] // Вестник Санкт-Петербургского университета. — 2010. — Сер. 4, вып. 1. — С. 139–145.

3. *Chang, Yao-Wen.* Compositional dependence of phase formation mechanisms at the interface between titanium and calcia-stabilized zirconia at 1550 °C / Yao-Wen Chang, Chien-Cheng Lin // J. Amer. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 93, № 11. — P. 3893–3901.

4. *Konakov, V. G.* Influence of precursor dispersity and agglomeration on mechanical characteristics of 92ZrO₂-8Y₂O₃ ceramics / *V. G. Konakov, S. Seal, E. N. Solovieva* [et al.] // Rev. Adv. Mater. Sci. — 2006. — Vol. 13, № 1. — P. 71–76.

5. *Ye, G.* Mechanochemical activation low-temperature synthesis of $CaZrO_3 / G$. *Ye, T. Trocszynski //* J. Amer. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 90, \mathbb{N} 1. — P. 287–290.

6. **Вассерман, И. М.** Химическое осаждение из растворов / И. М. Вассерман. — Л. : Химия, Ленинградское отделение, 1980. — 208 с.

7. *Monin, A. V.* Features of phase transitions upon the thermal treatment of Al_2O_3 nanoparticles / *A. V. Monin, E.G.Zemtsova, N.B. Shveikina* [etal.]//Nanotechnologies in Russia. — 2012. — Vol. 7, Ne 3/4. — P. 152–155.

8. **Stubican, V. S.** Phase equilibria and ordering in the system ZrO_2 -CaO / V. S. Stubican, S. P. Ray // J. Amer. Ceram. Soc. - 1977. - Vol. 60, N 11/12. - P. 535-537.

9. **Deville, S.** Freeze-Casting of porous ceramics: a review of current achievements and issues / *S. Deville* // Adv. Eng. Math. — 2008. — Vol. 10, № 3. — P. 155–169.

используемыми методами синтеза. Использование золь-гель синтеза способсвует образованию метастабильного флюоритоподобного твердого раствора при температуре более низкой, чем это следует из данных равновесной фазовой диаграммы CaO-ZrO₂. Сохранение высокой дисперсности порошков путем использования сублимационной сушки способствует расширению области существования полученного метастабильного твердого раствора вплоть до 1100 °C в соответсвии с эмпирическим правилом ступеней Оствальда.

10. Картотека порошкограмм PDF (powder diffraction file). 11. **Синицкий, А. С.** Дегидратация гидрофильных оксидов ZrO₂ и Al₂O₃ при высоких температурах / А. С. Синицкий, В. А. Кецко, И. В. Пентин [и др.] // Журнал неорганической химии. — 2001. — Т. 48, вып. 3. — С. 484–488.

12. **Конаков, В. Г.** Предыстория получения наноразмерных прекурсоров на основе твердых растворов диоксида циркония и их термическая эволюция / В. Г. Конаков, Н. В. Борисова, С. Н. Голубев [и др.] // Вестник СПбГУ. — 2012. — Сер. 4, вып. 2. — С. 65-76.

13. *Yin, Y.* Phase diagrams and thermodynamics of the systems ZrO₂-CaO and ZrO₂-MgO / *Y. Yin, B. B. Argent* // J. Phase Equilibria. — 1993. — Vol. 14, № 4. — P. 439-445.

14. **Третьяков, Ю.** Д. Твердофазные реакции / Ю. Д. Третьяков. — М. : Химия, 1978. — 360 с.

15. **Barin, L.** Thermochemical properties of inorganic substances / L. Barin, O. Knacke // W. p. : Springer, 1973. — 921 p.

16. *Линсен, Б. Г.* Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / *Б. Г. Линсен.* — М. : Мир, 1973. — 648 с.

17. **Зельдович, Я. Б.** К теории реакции на пористом или порошкообразном материале / *Я. Б. Зельдович //* Журнал физической химии. — 1939. — Т. 13, № 2. — С. 161–168.

18. Бабушкин, В. И. Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян ; 4-е изд., перераб. и доп. — М. : Стройиздат, 1986. — 408 с. ■

> Получено 12.01.14 © О. Ю. Курапова, В. Г. Конаков, С. Н. Голубев, В. М. Ушаков, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ISSNOX4 — 4-й Международный симпозиум по сиалонам и бескислородной керамике

25—28 мая 2014 г. г. Сига, Япония

- Новые сиалоны, нитридные и карбидные фазы
- Производный полимер бескислородной керамики
- Обработка порошков
- Микроструктура

52

- Нано- и микрокомпозиты

- Пористая бескислородная керамика
- Функциональные сиалоны и бескислородная керамика
- Применение сиалонов

http://ceramics.ynu.ac.jp/ISSNOX4/index.html

Д. т. н. В. В. Кузин (🖂), д. т. н. С. Н. Григорьев, к. т. н. М. А. Волосова

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

УДК 621.778.1.073:666.3]:669.018.25 ТЕПЛОВЫЕ И ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ДЕТАЛИ ИЗ ОКСИДНО-КАРБИДНОЙ КЕРАМИКИ, КОНТАКТИРУЮЩЕЙ С ДЕТАЛЬЮ ИЗ НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА, ПРИ НАГРЕВЕ

Приведены результаты изучения тепловых и деформационных процессов в поверхностном слое детали из оксидно-карбидной керамики, контактирующей с деталью из никелевого сплава ЭП741НП, при нагреве. Установлено, что кривые, описывающие влияние времени нагрева на температуру и напряжение в разных контрольных точках конструкции системы TiC – MgO – Al₂O₃ – ЭП741НП, имеют три характеристических диапазона. Определены особенности тепловых и деформационных процессов в каждом из этих диапазонов и отмечена необходимость их учета при проектировании узлов оборудования, в состав которых входят керамические детали.

Ключевые слова: керамика, тепловые и деформационные процессы, напряженно-деформированное состояние, поверхностный слой, моделирование, никелевый сплав, проектирование.

введение

Тепловые условия эксплуатации технологического оборудования в разных областях промышленности имеют важное значение в обеспечении его надежности [1]. Температура при стационарном режиме и динамика переходных тепловых процессов в совокупности определяют характер деформации, износа и разрушения поверхностных слоев контактирующих деталей [2]. Часто именно эти процессы приводят к непрогнозируемым отказам отдельных узлов оборудования. Типичным примером выхода оборудования из работоспособного состояния являются случаи, когда одна из контактирующих деталей изготовлена из керамического материала [3].

Для выяснения природы этих отказов важно знать основные закономерности влияния нестационарных тепловых режимов на напряженнодеформированное состояние керамических деталей, которые наиболее чувствительны к резким и значительным перепадам температуры [4, 5]. Задача весьма сложная из-за значительного влияния большого числа факторов на характер тепловых и деформационных процессов в разных узлах конкретного оборудования [6].

> ⊠ В. В. Кузин E-mail: kyzena@post.ru

К одному из наиболее важных факторов следует отнести условия контакта деталей из материалов, характеризующихся существенными различиями в теплофизических свойствах и находящихся под действием теплового потока [7–9]. Однако решение этой задачи имеет важную инженерно-техническую значимость для проектирования технологического оборудования, а также прогнозирования его ресурса и возможных отказов.

Настоящая работа проведена с целью исследования тепловых и деформационных процессов в поверхностном слое детали из оксиднокарбидной керамики в разных условиях контакта с деталью из никелевого сплава ЭП741НП при нагреве.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для решения поставленной задачи сформировали и проанализировали систему «узел из деталей «втулка» и «подпятник», находящуюся в режиме нагрева. Фрагмент рассматриваемого узла толщиной Δ представлен на рис. 1, *а*. Деталь «втулка» Д1 выполнена из высокоплотной оксиднокарбидной керамики, деталь «подпятник» Д2 — из жаропрочного никелевого сплава. Узел имеет два варианта конструктивного исполнения. В первом случае деталь Д1 свободно (но без зазора) установлена в деталь Д2, из-за чего между ними отсутствует силовое взаимодействие. Во втором случае деталь Д1 запрессована в деталь Д2, что формирует силовой



Рис. 1. Микроструктурная модель узла (*a*) и расчетная схема (*б*)

контакт между этими деталями. Приняли допущение, что в этой системе действуют только упругие деформации и не протекают химические процессы, изменяющие структуру поверхностного слоя контактирующих деталей.

Базовые связи в этой системе определили следующим образом. Под действием эксплуатационных (тепловых переменных во времени) нагрузок керамическая деталь Д1 (см. рис. 1, *a*) нагревается до температуры *T*, деформируется (є) и в ее поверхностном слое формируются микро- и макронапряжения σ. Эти взаимосвязанные процессы определяют причины отказов керамической детали Д1 при эксплуатации. На эти связи влияют условия контактного взаимодействия между деталями узла, характер теплового нагружения, свойства материалов деталей Д1 и Д2. С использованием метода выделения элементарного фрагмента структуры керамики построили микроструктурную модель детали Д1 [10]. Модель формализует структурно-неоднородный материал, состоящий из совокупности следующих структурных элементов керамики: зерно (3), межзеренная фаза (МФ) и матрица (М). Каждый из этих структурных элементов характеризуется собственными свойствами как не зависящими от температуры (плотность ρ_3 , $\rho_{M\Phi}$ и ρ_M ; модуль упругости E_3 , $E_{M\Phi}$ и E_M ; температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) α_3 , $\alpha_{M\Phi}$ и α_M ; коэффициент Пуассона μ_3 , $\mu_{M\Phi}$ и μ_M), так и зависящими от температуры (теплопроводность λ_3 , $\lambda_{M\Phi}$ и λ_M ; теплоемкость c_3 , $c_{M\Phi}$ и c_M).

С учетом микроструктурной модели создали расчетную схему, показанную на рис. 1, б. При ее создании приняли следующие допушения: рассматривается плоская задача; керамика и никелевый сплав являются бездефектными материалами; отсутствуют пластические деформации в деталях. В соответствии с расчетной схемой структурно-неоднородный материал детали Д1, выполненной из TiC (зерно), MgO (межзеренная фаза) и Al₂O₃ (матрица), контактирует с однородным никелевым сплавом ЭП741НП детали Д2. Эту конструкцию было принято называть «система TiC - MqO - Al₂O₃ - ЭП741НП». Свойства элементов системы, не зависящие от температуры, представлены в табл. 1, свойства, зависящие от температуры, — в табл. 2. Полный список справочников и монографий, из которых позаимствованы значения этих свойств, приведен в работе [11].

К внешнему контуру детали Д2 (на всей длине контактных площадок $l_1 = l_2 = 0,05$ мм) прикладывали: не зависящую от времени рас-

Таблица 1. Свойства элементов системы, не зависящие от температуры

Соединение, сплав	Плотность ρ, г/см³	Модуль упругости <i>Е,</i> ГПа	Коэффи- циент Пуассона	ТКЛР (20–1500 °C), 10 ⁻⁶ град ⁻¹					
TiC	4,9	484	0,22	7,95					
MgO	3,4	315	0,18	13,4					
Al_2O_3	4,0	380	0,24	8,5					
ЭП741НП	8,35	193	0,33	13,7					

Таблица 2. Свойства элементов системы, зависящие от температуры

Соединение, сплав	Теплопроводность λ, Вт/(м·град)	Удельная теплоемкость С _р , кДж/(кг·град)
TiC	$\lambda = 23,2 \ e^{0,0002T}$	$C_p = 556,7 - 8 \cdot 10^{-2}T + + 4 \cdot 10^{-5}T^2 - 2 \cdot 10^7 T^{-2}$
MgO	$\lambda = 7871, 2/(T - 125) + + 3,6 \cdot 10^{-33} T^{10}$	$C_p = 1136,7 + + 125,2 \cdot 10^{-3}T - 218,5 \cdot 10^5 T^{-2}$
Al_2O_3	$\lambda = 2100 \ T^{-0.78}$	$C_p = 1093,6 + + 183,7 \cdot 10^{-3}T - 304,3 \cdot 10^5 T^{-2}$
ЭП741НП	$\lambda = 7,954 \ e^{0,0013T}$	$C_p = 380,21 \ e^{0,0006T}$

пределенную силовую нагрузку $P = 2 \cdot 10^8$ Па и зависящий от времени тепловой поток $Q = 4 \cdot 10^8$ Вт/м². В расчетах также учитывали конвективные потери тепла с коэффициентом теплообмена $h = 10^5$ Вт/(м²·град) на свободных от теплового потока участках внешнего контура детали Д2.

Для решения задачи нестационарной термоупругости использовали построенную математическую модель и автоматизированную систему термопрочностных расчетов керамических пластин RKS-ST v.1.0 [11, 12]. Расчеты выполнены для керамической детали Д1 со следующими параметрами: радиус зерна r = 3 мкм; толщина межзеренной фазы $\delta = 0,2$ мкм; $n_1 = 6$; $n_2 = 6$; $n_3 = 6$; $n_4 = 4$ (совокупность параметров n используется при автоматической генерации конечных элементов в расчетной схеме).

Сравнительный анализ температур и микронапряжений в керамической детали Д1 выполняли с использованием метода контрольных точек (КТ), которыми считали фиксированные конеч-



Рис. 2. Температурные поля в разных КТ конструкции системы TiC – MgO – Al₂O₃ – ЭП741НП через разное время нагрева т при $Q = 1,5 \cdot 10^8$ Вт/м²; $h = 10^5$ Вт/(м²-град)

ные элементы конструкции [13]. В качестве базовых использовали четыре КТ, две из которых расположены в зерне и по одной — в межзеренной фазе и матрице (см. рис. 1, б). Зависимости на рисунках, относящиеся к определенным КТ, имеют в обозначениях соответствующие индексы (например, для КТ1 - T^{1} и σ_{i}^{1}).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы изучили тепловое состояние системы TiC - MgO - Al₂O₃ - ЭП741НП в условиях неустановившейся термоупругости.

В качестве примера на рис. 2 приведены температурные поля в детали Д1 через 0,05 и 0,075 с после начала нагрева конструкции. Видно, что различия в температурах проявляются только в областях матрицы, непосредственно примыкающих к межзеренной фазе.

Влияние времени нагрева на изменение температуры в разных КТ этой конструкции представлено на рис. 3. Установлено, что процесс достаточно просто описывается с использованием трех характеристических диапазонов. В характеристическом диапазоне 1, длительность которого составляет $\tau = 0,05$ с, температура резко повышается от 0 до T_1 . В характеристическом диапазоне 2, длительность которого составляет 0,025 с, температура плавно возрастает от T_1 до T_2 . В характеристическом диапазоне 3, который начинается через 0,075 с после начала нагрева, температура стабилизируется, конструкция выходит на стационарный режим и ее тепловое состояние далее не изменяется.



Рис. З. Влияние времени нагрева т на температуру в разных КТ конструкции системы TiC – MgO – Al_2O_3 – $\Im\Pi741H\Pi$ при $Q = 1.5\cdot10^8$ Вт/м²; $h = 10^5$ Вт/(м²·град)

Установлено, что уровень температур и интенсивность прироста температуры в каждом последующем характеристическом диапазоне уменьшается по мере удаления КТ от границы керамика - никелевый сплав. Наибольшие температуры и скорость нагрева во всех характеристических диапазонах в КТ1, а наименьшие — в КТ4. Наибольшие температуры зафиксированы в КТ1, температура первоначально повышается до 1058 °C, затем — до 1113 °C и на этом уровне стабилизируется. В КТ2 температура первоначально повышается до 1008 °C, затем — до 1049 °C, после чего стабилизируется. В КТЗ, расположенной в межзеренной фазе, температура первоначально повышается до 1001 °С, затем — до 1040 °С и на этом уровне стабилизируется. В наиболее удаленной от поверхности приложения теплового потока КТ4. расположенной в матрице, температура до стабилизации первоначально повышается до 893 °С, затем — до 920 °С. Отношение температур *T*₂ / *T*₁ составляет 1,052, 1,041, 1,038 и 1,031 в КТ1, КТ2, КТ3 и КТ4 соответственно.

На втором этапе работы моделировали напряженно-деформированное состояние конструкции системы TiC - MgO - Al₂O₃ - ЭП741НП для варианта свободной (но без зазора) установки детали Д1 в деталь Д2. В этом случае конструкцию, которая характеризуется полным отсутствием напряжений в исходном состоянии, нагружали только тепловым потоком. Под действием симметричной тепловой нагрузки происходила упругая деформация конструкции в виде увеличения диаметра и «выдавливания» зерна (рис. 4).

В результате столь существенной деформации конструкции формировалась сложная картина напряжений при нагреве (рис. 5). Однако задача анализа характера изменения напряжений σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i ($\sigma_i = \sqrt{\sigma_{11}^2 - \sigma_{11}\sigma_{22} + \sigma_{22}^2 + 4\sigma_{12}^2}$) в разных КТ значительно упрощается в том случае, когда время нагрева условно разделено на три характеристических диапазона, выявленных при исследовании температуры.



Рис. 4. Схема деформации конструкции системы TiC – MgO – Al_2O_3 – ЭП741НП под действием симметричного теплового потока $Q = 1.5 \cdot 10^8$ Вт/м² при $h = 10^5$ Вт/(м²-град)

Общим признаком для всех кривых является резкое повышение температуры в характеристическом диапазоне 1, которое приводит к значительному увеличению напряжений σ₁₁, σ₂₂ и σ₁₂. В результате столь резкого роста этих напряжений также повышается интенсивность напряжений σ_i. В характеристическом диапазоне 2 зафиксирован разный характер изменения напряжений. Поэтому подробно проанализируем влияние времени нагрева на напряжения в разных КТ конструкции системы TiC – MgO – Al₂O₃ – ЭП741НП в этих характеристических диапазонах.

Установлено, что в КТ1 формируются наименьшие напряжения по отношению к этим показателям других КТ (рис. 5, *a*). В характеристическом диапазоне 1 напряжения σ_{11} , σ_{22} и σ_{12} увеличиваются от 0 до 173, 142 и уменьшаются до -69 МПа соответственно. По этой причине происходит увеличение интенсивности напряжений σ_i до 200 МПа. В диапазоне 2 показатели σ_{11} , σ_{22} и σ_{12} уменьшаются до 170, 138 и -66 МПа соответственно. В характеристическом диапазоне 3 показатели σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} выходят на стационарный режим при значениях 170, 138 и -66 МПа. Интенсивность напряжений σ_i в КТ1 через 0,09 с после начала нагрева достигает значения 196 МПа и стабилизируется на этом уровне.

Напряжения σ_{11} , σ_{22} и σ_{12} в КТ2 увеличиваются от 0 до 3 и уменьшаются до -27 и -224 МПа со-



Рис. 5. Влияние времени нагрева т на напряжения σ в КТ1—КТ4 конструкции системы TiC - MgO - Al₂O₃ - ЭП741НП при $Q = 4 \cdot 10^8$ Вт/м², $h = 10^5$ Вт/(м²-град)

ответственно в характеристическом диапазоне 1 (рис. 5, б). По этой причине происходит увеличение интенсивности напряжений σ_i до 389 МПа. В диапазоне 2 показатели σ_{11} , σ_{22} и σ_{12} уменьшаются до 2, -23 и -218 МПа соответственно, в диапазоне 3 они выходят на стационарный режим на этом же уровне. Интенсивность напряжений σ_i в КТ2 через 0,09 с после начала нагрева достигает значения 382 МПа и на этом уровне стабилизируется.

В КТЗ зафиксированы наибольшие напряжения по сравнению с достигнутыми в других КТ. В характеристическом диапазоне 1 напряжения σ_{11} , σ_{22} и σ_{12} уменьшаются от 0 до -176, -263 и -404 МПа соответственно (рис. 5, 6). В результате происходит увеличение интенсивности напряжений σ_i до 737 МПа. В диапазоне 2 показатели σ_{11} , σ_{22} и σ_{12} имеют значения -170, -255 и -396 МПа соответственно, в диапазоне 3 они выходят на стационарный режим на этом же уровне. Интенсивность напряжений σ_i в КТ2 через 0,09 с после начала нагрева уменьшается до 715 МПа и стабилизируется на этом уровне.

Наименее чувствительна к нагреву наиболее удаленная КТ4, стабилизация напряжений происходит уже через 0,05 с в характеристическом диапазоне 2. В этой КТ в характеристическом диапазоне 1 напряжения σ_{11} , σ_{22} и σ_{12} уменьшаются от 0 до -81, -128 и -298 МПа соответственно (рис. 5, *г*). Вследствие этого σ_i в КТ4 увеличивается до 527 МПа и на этом уровне стабилизируется.

На третьем этапе работы моделировали напряженно-деформированное состояние конструкции системы TiC - MgO - Al₂O₃ - ЭП741НП для случая детали Д1, запрессованной в деталь Д2. Конструкция характеризуется исходной деформацией и напряжениями, которые сформировались под действием силовых нагрузок технологического характера. Основные закономерности влияния силовых нагрузок на напряженно-деформированное состояние керамики достаточно подробно рассмотрены в работах [14-16]. Под действием комбинированного нагружения напряженно-деформированное состояние керамики претерпевает существенные и очень часто непредсказуемые изменения [17]. В этой связи детально проанализируем результаты численных экспериментов.

Под действием симметричной силовой нагрузки происходит деформация конструкции в виде уменьшения диаметра детали Д1 за счет «вдавливания» зерна. Значения напряжений σ'11, σ₂₂, σ₁₂ и σ_i, сформировавшихся в этом случае, приведены в табл. З. В результате существенной деформации исходной конструкции принципиально изменяется ее напряженное состояние при нагреве по сравнению со случаем свободной установки детали Д1 в детали Д2.

Общим признаком изменения формы всех кривых при совместном действии силовых и тепловых нагрузок является то, что нагрев приводит к существенному изменению значений напряжений σ₁₁, σ₂₂ и σ₁₂ в первом характеристическом диапазоне 1 (рис. 6). Однако значения напряжений в разных КТ конструкции системы TiC – MgO – Al₂O₃ – ЭП741НП изменяются неодинаково, поэтому проанализируем в характеристических диапазонах характер изменения напряжений последовательно в каждой КТ.

Установлено, что в КТ1 в характеристическом диапазоне 1 нормальные напряжения σ_{11} и σ_{22} увеличиваются от 64 до 230 и от 34 до 160 МПа соответственно, а касательные напряжения σ_{12} уменьшаются от 334 до 237 МПа (см. рис. 6, *a*). В результате значение интенсивности напряжений σ_i уменьшается от 581 до 468 МПа. В диапазоне 2 значения σ_{11} , σ_{22} и σ_i уменьшаются до 221, 153 и 457 МПа соответственно, а значение σ_{12} не изменяется и стабилизируется на уровне 237 МПа. В характеристическом диапазоне 3 показатели σ_{11} и σ_{22} также выходят на

Таблица 3. Значения напряжений под действием симметричной силовой нагрузки

•	le contra de la cont			le contra de la cont
KT	σ'11	σ_{22}	σ_{12}	σi
1	64	34	334	581
2	-17	-21	208	360
3	-56	-50	178	312
4	-41	-49	169	297



Рис. 6. Влияние времени нагрева т на напряжения о в КТ1— КТ4 конструкции системы TiC – MgO – Al₂O₃ – ЭП741НП при $P = 2 \cdot 10^8$ Па, $Q = 4 \cdot 10^8$ Вт/м², $h = 10^5$ Вт/(м²-град)

стационарный режим. Интенсивность напряжений σ_i в КТ1 через 0,09 с после начала нагрева достигает значения 457 МПа и стабилизируется на этом уровне.

В результате численных экспериментов установлено, что нагрев не влияет на нормальные напряжения σ_{11} в КТ2. Нормальные напряжения σ₂₂ уменьшаются от -21 до -49 МПа в характеристическом диапазоне 1, а касательные напряжения σ₁₂ уменьшаются от 208 до -48 МПа и стабилизируются на этом уровне (см. рис. 6, б). В результате значение интенсивности напряжений о; уменьшается от 360 до 101 МПа. В диапазоне 2 значения σ_{22} и σ_i достигают значений -50 и 94 МПа соответственно, а значение σ_{12} не изменяется и стабилизируется на уровне -48 МПа. В характеристическом диапазоне З показатель органие выходит на стационарный режим. Интенсивность напряжений о в КТ1 конструкции системы TiC - MgO - Al₂O₃ - ЭП741НП через 0,09 с после начала нагрева достигает значения 94 МПа и стабилизируется на этом уровне.

В КТЗ зафиксированы наибольшие напряжения по сравнению с этими показателями других КТ. В характеристическом диапазоне 1 напряжения σ_{11} , σ_{22} и σ_{12} уменьшаются от -56 до -227, от -50 до -313 МПа и от 178 до -252 соответственно (рис. 6, θ). В результате происходит увеличение σ_i от 312 до 518 МПа. В диапазоне 2 показатели σ_{11} , σ_{22} и σ_{12} увеличиваются до -218, -305 и -240 МПа соответственно, в диапазоне 3 они выходят на стационарный режим на этом же уровне. Интенсивность напряжений σ_i в КТЗ через 0,09 с после начала нагрева уменьшается до 509 МПа и стабилизируется на этом уровне.

Установлено, что в КТ4 время нагрева не изменяет σ_i , которое фиксируется на уровне 297–298 МПа. В характеристическом диапазоне 1 напряжения σ_{11} , σ_{22} и σ_{12} уменьшаются от -41 до -116, от -49 до -172 МПа и от 169 до -149 соответственно, причем σ_{22} и σ_{12} стабилизируются на этом уровне в диапазоне 2 (см. рис. 6, *г*). В диапазоне 2 напряжения σ_{11} увеличиваются до 118 МПа, в диапазоне 3 они выходят на стационарный режим на этом же уровне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Решение поставленной задачи обеспечила созданная оригинальная методика, в основе которой находятся микроструктурная модель, расчетная схема и математическая модель контактирующих деталей.

Установлено, что кривая, описывающая влияние времени нагрева на изменение температуры в разных КТ конструкции системы TiC - MgO -Al₂O₃ - ЭП741НП, имеет три характеристических диапазона. В характеристическом диапазоне 1 (τ = 0,05 c) температура резко увеличивается; в диапазоне 2 (τ = 0,025 с) температура плавно увеличивается и в диапазоне 3 (через τ = 0,075 с после начала нагрева) температура стабилизируется, конструкция выходит на стационарный тепловой режим. Наибольшие температуры и скорость нагрева во всех характеристических диапазонах зафиксированы в КТ1, а наименьшие — в КТ4.

Моделирование напряженно-деформированного состояния этой системы для случая свободной установки детали Д1 в деталь Д2 показало, что резкое повышение температуры в характеристическом диапазоне 1 приводит к значительному увеличению напряжений σ_{11} , σ_{22} и σ_{12} и интенсивности напряжений σ_i . Однако в характеристическом диапазоне 2 зафиксирован разнонаправленный характер изменения напряжений. Наименьшие напряжения формируются в КТ1, наибольшие — в КТ3. Наименее продолжительная стабилизация напряжений (через 0,05 с) происходит в наиболее удаленной КТ4.

Моделирование напряженно-деформированного состояния конструкции системы TiC - MgO - Al₂O₃ - ЭП741НП для случая детали Д1, запрессованной в деталь Д2 (действуют силовая нагрузка технологического характера и тепловой поток эксплуатационного характера) показало, что нагрев приводит к существенному и неоднозначному изменению напряжений σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и *σ^{<i>i*} в характеристическом диапазоне 1. Например, в КТ1 все напряжения уменьшаются, в КТ3 увеличиваются, в других КТ выявлено разнонаправленное изменение напряжений. В диапазоне 2 зафиксированы незначительные изменения напряжений. В диапазоне З напряжения выходят на стационарный режим. В КТЗ зафиксированы наибольшие напряжения по сравнению с показателями других КТ, в КТ4 время нагрева не изменяет интенсивность напряжений о';.

Выявленные особенности тепловых и деформационных процессов в поверхностном слое детали из оксидно-карбидной керамики, имеющей разные условия контакта с деталью из никелевого сплава ЭП741НП, при нагреве необходимо учитывать при проектировании узлов технологического оборудования.

* * *

Статья подготовлена при поддержке Минобрнауки России при выполнении научноисследовательской работы в рамках государственного задания.

Библиографический список

1. **Туголуков, Е. Н.** Математическое моделирование технологического оборудования многоассортиментных химических производств / *Е. Н. Туголуков.* — М. : Машиностроение-1, 2004. — 100 с.

2. Полежаев, Ю. В. Проблемы нестационарного прогрева теплозащитных материалов / Ю. В. Полежаев, В. Е. Китих, Ю. Г. Нарожный // ИФЖ. — 1975. — Т. 29. № 1. — C. 39–54.

3. Эванс, А. Г. Конструкционная керамика / А. Г. Эванс, Т. Г. Лэнгдон : пер. с англ. — М. : Металлургия. 1980. — 256 с.

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

5. Кузин, В. В. Влияние покрытия ТіС на напряженнопеформированное состояние пластины из высокоплотной нитридной керамики в условиях нестационарной термоупругости / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2013. — № 9. — С. 52–57.

6. Писаренко, Г. С. Деформирование и прочность материалов при сложном напряженном состоянии / Г. С. Писаренко, А. А. Лебедев. — Киев : Наукова думка, 1976. — 416 c.

7. Григорьев, С. Н. Влияние тепловых нагрузок на напряженно-деформированное состояние режущих пластин из керамики на основе оксида алюминия / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, Д. Буртон [и др.] // Вестник машиностроения. — 2012. — № 5. — С. 68-71.

8. Кузин, В. В. Неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики под действием внешней нагрузки. Часть 2. Влияние теплового нагружения / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, В. Н. Ермолин // Новые огнеупоры. — 2013. — № 12. — С. 35-39.

9. Григорьев, С. Н. Влияние свойств керамики на напряженно-деформированное состояние режущей пластины в условиях установившейся теплопроводности / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, Д. Буртон [и др.] // Вестник машиностроения. — 2012. — № 4. — С. 76-80.

10. Кузин, В. В. Микроструктурная модель керамической режущей пластины / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2011. — № 5. — С. 72-76.

11. Григорьев, С. Н. Автоматизированная система термопрочностных расчетов керамических режущих пластин / С. Н. Григорьев, В. И. Мяченков, В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2011. — № 11. — С. 26-31.

12. Кузин, В. В. Математическая модель напряженнодеформированного состояния керамической режушей пластины / В. В. Кузин. В. И. Мяченков // Вестник машиностроения. — 2011. — № 10. — С. 75-80.

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

14. Григорьев, С. Н. Влияние силовых нагрузок на напряженно-деформированное состояние режущих пластин из оксидной керамики / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, Д. Буртон [и др.] // Вестник машиностроения. – 2012. — № 1. — C. 67–71.

15. Кузин, В. В. Неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики под действием внешней нагрузки. Часть 1. Влияние сложного механического нагружения / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, В. Н. Ермолин // Новые огнеупоры. — 2013. — № 10. — С. 47-51.

16. Кузин, В. В. Неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики под действием внешней нагрузки. Часть З. Влияние распределенной силовой нагрузки / В. В. Кузин. С. Н. Григорьев. В. Н. Ермолин // Новые огнеупоры. — 2014. — № 1. — С. 42–46.

17. Кузин, В. В. Неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики под действием внешней нагрузки. Часть 4. Влияние комбинированного нагружения / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, В. Н. Ермолин // Новые огнеупоры. — 2014. — № 2. — С. 29–34. ■

> Получено 14.01.14 © В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ Место проведения: Россия, Москва, 16-я МЕЖДУНАРОДНАЯ ВЫСТАВКА СТЕКЛОПРОДУКЦИИ, ТЕХНОЛОГИЙ Центральный выставочный комплекс И ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ОБРАБОТКИ СТЕКЛА Эктоцентр» -1 Производство. Архитектура. Декор 4-6 июня 2014 Тематика: Производство стекла - Транспортировка и хранение стекла - Обработка стекла Проектные мастерские, научно- Области применения стекла исследовательские институты, - Инструмент, вспомогательное оборудование

- Контрольно-измерительное, регулирующее оборудование. Программное обеспечение
- учебные заведения, отраслевые союзы и ассоциации
- Специализированные издания, пресса

www.mirstekla-expo.ru

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 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЦИРКУЛЯЦИОННЫХ ТЕЧЕНИЙ^{*}

Теоретически обосновывается метод снижения энергоемкости аспирационных укрытий за счет организации эффективной рециркуляции воздуха путем перфорации стенок желоба и использования соосной байпасной камеры с учетом торцевого перетекания воздуха между верхним неаспирируемым укрытием и приемной камерой нижнего аспирируемого укрытия.

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

ЛИНЕАРИЗАЦИЯ УРАВНЕНИЙ И ИХ РЕШЕНИЕ

Вернемся к общей постановке задачи. Оценим, насколько изменится рецикл воздуха с двумя кольцами циркуляции. Для этого линеаризуем исходные уравнения (4) и (5), приняв, что $udu \approx \bar{u}du$; $\omega d\omega \approx \bar{\omega} d\omega$.

Несмотря на столь грубое упрощение с математической точки зрения, получаемые результаты существенно не отличаются от «точных» решений исходной системы нелинейных уравнений. Связано это с тем, что потери давления при движении воздуха в рассматриваемых каналах главным образом определяются местными потерями, а не изменением скоростного давления.

Кроме того, примем линейный закон изменения массовых сил межкомпонентного взаимодействия в потоке сыпучего материала:

Le
$$\cdot \frac{|v-u|(v-u)}{v} \approx \text{Le} \cdot k(v-u);$$
 (24)
 $k = \left|\overline{1 - \frac{u}{v}}\right| \approx 1 - \frac{\overline{u}}{\overline{v}}.$

Черта над буквой (выражением) попрежнему обозначает осреднение величины по длине желоба (или байпасной камеры).

^{*} Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 2 за 2014 г. В данной части статьи продолжается нумерация рисунков и формул с учетом представленных в части 1.



Для того чтобы упростить правую часть линейного уравнения, заменим равноускоренный поток материала на ускоренный (условный) поток, скорость которого определяется трехчленом $\bar{\nu} = b_0 + b_1 x + b_2 x^2/2$. Тогда усредненная скорость потока частиц

$$\bar{v} = b_0 + \frac{b_1}{2} + \frac{b_2}{6}$$

где $b_0 = n; b_1 = \sqrt{8(1+n^2)} - 3n - 1; b_2 =$ = $4(1 + n - \sqrt{2(1+n^2)}).$

Что касается потерь давления в перфорационных отверстиях стенок желоба, положим, что они зависят линейно (а не квадратично) от скорости

$$p_{\omega} - p_u = \zeta_0 |w| w,$$

где $|\overline{w}|$ — усредненная абсолютная величина скорости перетекаемого воздуха в отверстиях; ζ_0 — коэффициент местных сопротивлений (к. м. с.) отверстия, принимаемый, как правило, $\zeta_0 = 2,4$, как для отверстия в бесконечно тонкой стенке. В силу (6) последнее соотношение можем записать в виде

$$p_{\omega} - p_u = \frac{|\overline{w}|\sqrt{\zeta_0}}{E} \frac{du}{dx}.$$
(25)

После принятых упрощений исходные уравнения (4) и (5), с учетом соотношения между скоростями (2)

$$\omega = \frac{u-z}{r}; \, \bar{\omega} = \frac{\bar{u}-z}{r},$$

запишем в виде системы

$$\frac{dp_{\omega}}{dx} + 4\frac{\bar{u}-z}{r}\frac{du}{dx} = 0;$$

$$\frac{dp_{u}}{dx} + 4\bar{u}\frac{du}{dx} = k\text{Le}(v-u).$$
(26)

Вычитая второе уравнение этой системы из первого, получим уравнение

$$\frac{d(p_{\omega} - p_{u})}{dx} - 4\left(\bar{u} - \frac{\bar{u} - z}{r}\right)\frac{du}{dx} + k\text{Le} \cdot u = k\text{Le} \cdot v,$$

которое с учетом выражения (25) сводится к линейному уравнению второго порядка с постоянными коэффициентами:

$$A = 2\left(\bar{u} - \frac{\bar{u} - z}{r}\right) \frac{E}{|\overline{w}|\sqrt{\zeta_0}};$$

$$B = k \frac{\text{Le} \cdot E}{|\overline{w}|\sqrt{\zeta_0}}.$$
(27)

Таким образом, общая задача с комбинированным байпасированием перфорированного желоба перегрузочного узла сводится к решению следующей системы дифференциальных уравнений:

$$u'' - 2Au' - Bu = -Bv,$$

$$dp_{\omega} + 4\frac{\bar{u} - z}{r^2}dw = 0$$

$$(28)$$

с краевыми условиями (7)-(12).

Решение первого уравнения этой системы имеет вид:

$$u = C_1 e^{a_1 x} + C_2 e^{a_2 x} + v - k_1 - k_2 x, \qquad (29)$$

$$u' = C_1 a_1 e^{a_1 x} + C_2 a_2 e^{a_2 x} + b_1 + b_2 x - k_2,$$
(30)

гле

$$k_{2} = 2b_{2}\frac{A}{B}; k_{1} = 2\frac{A}{B}(b_{1} - k_{2}) - b_{2}/B;$$

$$a_{1} = A + \sqrt{A^{2} + B}; a_{2} = A - \sqrt{A^{2} + B}.$$

Для определения констант интегрирования *C*₁ и *C*₂ воспользуемся краевыми условиями для скорости (7) и (9):

$$u_n = C_1 + C_2 + n - k_1,$$

$$u_k = C_1 e^{a_1} + C_2 e^{a_2} + 1 - k_1 - k_2.$$

Имеем:

$$C_1 = \frac{m_2 - m_1 e^{a_2}}{e^{a_1} - e^{a_2}}; \ C_2 = \frac{m_1 e^{a_1} - m_2}{e^{a_1} - e^{a_2}}$$

где

Nº 4 2014

$$m_1 = u_n - n + k_1; m_2 = u_k - 1 + k_1 + k_2.$$

Используя уравнение (25), с учетом выражения (29) получим соотношение

 $p_{\omega} - p_{u} = \frac{|\overline{w}|\sqrt{\zeta_{0}}}{E} (C_{1}a_{1}e^{a_{1}x} + C_{2}a_{2}e^{a_{2}x} + b_{1} + b_{2}x - k_{2}),$

позволяющее на основании первых уравнений краевых условий для давлений (11) и (12) составить систему равенств:

$$\zeta_{\omega n} \frac{(u_n - z)^2}{r^2} + \zeta_{un} u_n^2 = \frac{|\overline{w}| \sqrt{\zeta_0}}{E} (C_1 a_1 + C a_2 + b_1 - k_2); \zeta_{\omega k} \frac{(u_k - z)^2}{r^2} + \zeta_{uk} u_k^2 = -\frac{|\overline{w}| \sqrt{\zeta_0}}{E} (C_1 a_1 e^{a_1} + C a_2 e^{a_2} + b_1 - k_2 + b_2).$$
(31)

Для замыкания полученной системы из двух уравнений с тремя неизвестными u_n , u_k и z воспользуемся вторым дифференциальным уравнением системы (28). Интегрируя это уравнение по всей длине каналов, получим следующее соотношение:

$$p_{\omega}(1) - p_{\omega}(0) + 4 \frac{\bar{u} - z}{r^2} (u_k - u_n) = 0,$$

которое с учетом вторых уравнений краевых условий для давлений (11) и (12), а также соотношений (13) и (14), позволяет получить третье уравнение

$$p_{y} + \zeta_{n}^{*} z^{2} + 4 \frac{u_{n} - z}{r^{2}} (u_{k} - u_{n}) = \zeta_{\omega k} \frac{(u_{n} - z)^{2}}{r^{2}} \zeta_{\omega n} \frac{(u_{n} - z)^{2}}{r^{2}} = 0; (32)$$

$$\zeta_{n1}^{*} = \zeta_{1}^{*} + \zeta_{p}^{*} = \zeta_{1} \left(\frac{S_{u}^{\%}}{f_{1}^{\%}} \right)^{2} + \zeta_{p} \left(\frac{S_{u}^{\%}}{f_{p}^{\%}} \right)^{2},$$

замыкающее систему (31).

Для решения системы уравнений (32) и (31) необходимо найти осредненные скорости воздуха, эжектируемого (\bar{u}), рециркулируемого ($\bar{\omega}$) и перетекающего через перфорационные отверстия $|\overline{w}|$. Для определения осредненной скорости эжектируемого воздуха \bar{u} следует выполнить интегрирование второго уравнения «упрощенной» системы (26) по всей длине желоба. Имеем:

$$p_u(1) - p_u(0) + 4\bar{u}(u_k - u_n) = \operatorname{Le}(\bar{\nu} - \bar{u})^2/\bar{\nu},$$

или с учетом краевых условий для давлений

$$\zeta_{uk}u_k^2+\zeta_{un}u_n^2+\zeta_n^*z^2+p_y+4\bar{u}(u_k-u_n)=\mathrm{Le}\,\frac{(\bar{v}-\bar{u})^2}{\bar{v}},$$

откуда найдем следующее соотношение для *z*:

$$z = \sqrt{\frac{k \operatorname{Le}(\bar{\nu} - \bar{u}) - F_{\nu}}{\zeta_n^*}} , \qquad (33)$$

где для удобства записи принято

$$F_{y} = \zeta_{uk} u_{k}^{2} + \zeta_{un} u_{n}^{2} + p_{y} + 4\bar{u}(u_{k} - u_{n}).$$

Используем результаты решения «точной» задачи с одним циркуляционным кольцом, т. е. положим в качестве первого приближения

$$\bar{u} = u_c, \, \bar{\omega} = \omega_c,$$

где *u_c* и *ω_c* определяются уравнениями (22) после решения уравнения (21) относительно параметра *z_c*.

Осреднение абсолютной величины скорости перетекания |w| будем осуществлять по значению этой величины в трех точках по длине желоба. Учитывая, что скорость w знакопеременна, можем записать

$$\overline{w}| \approx \frac{|w(0)| + |w(1)|}{3},$$

где в силу краевых условий (8) и (10), (11) и (12), а также учитывая (2),

$$|w(0)| = \sqrt{\frac{\zeta_{\omega n}}{\zeta_0} \left(\frac{u_n - z}{r}\right)^2 + \frac{\zeta_{un}}{\zeta_0} u_n^2};$$

$$|w(1)| = \sqrt{\frac{\zeta_{\omega k}}{\zeta_0} \left(\frac{u_k - z}{r}\right)^2 + \frac{\zeta_{uk}}{\zeta_0} u_k^2} \,.$$

Остановимся на более простом варианте — решим систему (31) с подстановкой уравнения (33), приняв в качестве первого приближения усредненной скорости \bar{u} среднеарифметическое значение скорости эжектируемого воздуха в трех точках x = 0, $x = x_m$, x = 1:

$$\bar{u} = \frac{u_n + u_m + u_k}{3},\tag{34}$$

где $u_m \approx u_c$.

После решения системы (31), определив u_n и u_k , найдем расчетную величину усредненной скорости по формуле

$$\bar{u}_r = \bar{v} + \frac{C_1}{a_1}(e^{a_1} - 1) + \frac{C_2}{a_2}(e^{a_2} - 1) - k_1 - 0.5k_2, \quad (35)$$

полученной интегрированием функции (28) в интервале $0 \le x \le 1$. Сопоставим эти величины и осуществим при необходимости следующее приближение, приняв

 $\bar{u} \approx \bar{u}_r$, (36)

или найдем максимальное значение u_m решением системы (29) и (30) (приняв $u = u_m$, $x = x_m$, u' = 0), а затем определим величину \bar{u} по формуле (34). Мы приняли метод последовательных приближений с использованием соотношений (35) и (36).

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ КОМБИНИРОВАННОГО БАЙПАСИРОВАНИЯ

Результаты исследований на конкретном примере перегрузочного узла с комбинированным байпасированием показали, что при наличии двух рециркуляционных колец (внешнего транзитного относительно байпасной камеры восходящего потока — 1-е кольцо и внутреннего восходящего потока воздуха в байпасной камере, перетекающего через отверстия стенок из этой камеры в желоб в верхней части и истекающего из желоба в нижней части — 2-е кольцо) расход рециркулируемого воздуха растет, а расход воздуха, нагнетаемого (транзитная часть расхода воздуха в желобе относительно системы верхнее укрытие – желоб – нижнее укрытие) из приемной камеры в нижнее аспирируемое укрытие, уменьшается (рис. 5). Это легко заметить, сравнивая графики изменения коэффициентов рециркуляции R_{z1}, R_{z_2} и расходов нагнетаемого воздуха Q_1 и Q_2 . С увеличением эжектирующей способности потока перегружаемого материала, т. е. с ростом числа Le, это отличие становится более заметно. В случае Le = 0,6 при отсутствии байпасирования расход нагнетаемого воздуха в абсолютном выражении составил Q₀ = 0,66 м³/с, при наличии только одного кольца рециркуляции этот расход снизился до $Q_1 = 0,49 \text{ м}^3/\text{с}$ (на 26 %) и при наличии двух колец — до $Q_2 = 0.37$ м³/с (уменьшается в 1,78 раза).

Эти величины при Le = 3 соответственно составят $Q_0 = 1,03 \text{ м}^3/\text{с}$, $Q_1 = 0,6 \text{ м}^3/\text{с}$ (на 42 % меньше); $Q_2 = 0,24 \text{ M}^3/\text{с}$ (меньше в 4,29 раза по сравнению с величиной Q_0).

Столь существенное снижение расходов нагнетаемого воздуха Q_1 (а следовательно, и заметное снижение расходов удаляемого воздуха Q_a) объясняется ростом противодавлений в укрытиях (рис. 6) при увеличении Le. Прежде всего заметно увеличивается разрежение в верхнем укрытии $p_{1(1)}$ и снижается разрежение в приемной камере нижнего укрытия $p_{2(1)}$, что стимулирует увеличение расхода рециркулируемого воздуха при росте $\Delta p_{21(1)}$.

При использовании двух колец рециркуляции происходит увеличение рецикла воздуха за счет интенсификации его перетекания через перфорационные отверстия при росте числа эжекции Le. Несмотря на рост разрежения в приемной камере $p_{2(2)}$ и связанное с ним снижение противодавления $\Delta p_{21(1)}$, величина рецикла увеличивается. Это объясняется повышением эжектирующей способности потока перегружа-



Рис. 5. Изменение расходов эжектируемого воздуха, нагнетаемого в нижнее аспирируемое укрытие из приемной камеры при одном циркуляционном кольце Q_1 , при двух циркуляционных кольцах Q_2 и при отсутствии этих колец Q_0 ; расходов эжектируемого воздуха Q_{u_1} при одном кольце, Q_{u_2} при двух циркуляционных кольцах и Q_{u_0} при отсутствии этих колец Q_0 ; расходов эжектируемого воздуха Q_{u_1} при одном кольце, Q_{u_2} при двух циркуляционных кольцах и Q_{u_0} при отсутствии колец циркуляции; отношение этих расходов $q_0 = Q_{u_0} / Q_1$, $q_{02} = Q_{u_2} / Q_1$, а также коэффициентов рециркуляции воздуха $R_{z_1} = (Q_{u_1} - Q_1) / Q_{u_1}$; $R_{z_2} = (Q_{u_2} - Q_2) / Q_{u_2}$ в зависимости от величины числа эжекции Le при $\rho = 1,2$ кг/м³, $\varepsilon = 0,25$, $\zeta_0 = \zeta_1 = \zeta_p = 2,4$, $\zeta_{un} = 0,5$, $\zeta_{uk} = 1,0$, $\zeta_u = \zeta_\omega = 1,5$, $\zeta_{\omega n} = \zeta_{\omega k} = 0,75$, $f_1 = f_p = S_u = S_\omega = 0,3$ м², n = 0,3, $v_k = 10$ м/с, $P_3 = -6$ Па, $P_y = -0,1$, $\zeta_1^* = \zeta_p^* = 2,4$, $\zeta_n^* = 4,8$: $1 - q_2 = Q_{u_2} / Q_1$; $2 - q_0 = Q_{u_0} / Q_1$; $3 - Q_{u_1}$; $4 - Q_{u_2}$; $5 - Q_{u_0}$; $6 - R_{z_2}$; $7 - Q_1$; $8 - R_{z_1}$; $9 - Q_2$



Рис. 6. Изменение избыточных статических давлений воздуха в верхнем (неаспирируемом) укрытии $p_{1(1)}$ при одном циркуляционном кольце и $p_{1(2)}$ при двух кольцах, а также в приемной камере нижнего аспирируемого укрытия $p_{1(2)}$ при одном кольце и $p_{2(2)}$ при двух кольцах и разности этих давлений $\Delta p_{21(1)} = p_{2(1)} - p_{1(1)}$, $\Delta p_{21(2)} = p_{2(2)} - p_{1(2)}$ в зависимости от величины Le (при тех же исходных данных, что на рис. 5)



Рис. 7. Изменение избыточных статических давлений воздуха на концах желоба: $p_u(0)$ (кривая 4) — при входе эжектируемого воздуха в желоб, $p_u(1)$ (кривая 1) — при выходе его из желоба; на концах байпасной камеры: $p_{\omega}(0)$ (кривая 3) — при выходе рециркулируемого воздуха из камеры в верхнее укрытие, $p_{\omega}(1)$ (кривая 5) при входе в укрытие, а также разность этих давлений $\delta p(0) = p_{\omega}(0) - p_u(0)$ (кривая 2) и $\delta p(1) = p_{\omega}(1) - p_u(1)$ (кривая 6) в зависимости от числа Le (при тех же исходных данных, что на рис. 5)

емого материала при росте параметра Le. Возрастают избыточные давления (рис. 7) в желобе $p_u(0)$ и байпасной камеры $p_\omega(0)$, а также растут по абсолютной величине разности давлений $\delta p(0)$ и $\delta p(1)$, что способствует увеличению расхода рециркулируемого воздуха.

При увеличении числа Le растут как продольные скорости эжектируемого и рециркулируемого воздуха (рис. 8), так и скорости перетекаемого воздуха (рис. 9).

Существенная роль в снижении величины нагнетаемого воздуха Q_1 принадлежит герметизации верхнего укрытия (увеличивается p_1) и снижению площади зазора между конвейерной лентой и стенками приемной камеры (растет p_2).

Таким образом, устройство комбинированной камеры с транзитным обменом воздуха между верхним неаспирируемым укрытием и приемной камерой нижнего аспирируемого укрытия (см. рис. 1) повышает энергосберегающий эффект. Расход нагнетаемого в аспирируемое укрытие эжектируемого воздуха Q_1 можно



Рис. 8. Изменение безразмерных скоростей эжектируемого воздуха в желобе *и* и рециркулируемого восходящего потока воздуха в байпасной камере ω по высоте падения частиц перегружаемого сыпучего материала (при тех же исходных данных, что на рис. 5)



Рис. 9. Изменение безразмерной скорости перетекания рециркулируемого воздуха из байпасной камеры через перфорационные отверстия по высоте желоба (при тех же исходных данных, что на рис. 5)

существенно уменьшить путем организации двойного циркулирования воздуха по внешнему кольцу с использованием торцевых отверстий байпасной камеры и по внутреннему кольцу, обеспечивающему перетекание воздуха через отверстия перфорации по всей длине желоба.

Так, на конкретном примере при небольшой эжектирующей способности потока сыпучего материала (Le = 0,6) даже при одном внутреннем кольце рециркуляции расход нагнетаемого воздуха был снижен в 1,35 раза по сравнению с перегрузкой этого же потока материала в желобе с непроницаемыми стенками и отсутствием байпасной камеры, а при двойном кольце рециркуляции — в 1,78 раза (см. рис. 5). При больших числах эжекции эффект снижения расхода Q_1 еще выше. Так, при Le = 3 и одном внешнем кольце циркуляции этот же расход при том же сопоставлении (с Q_{u_0}) был уменьшен в 1,72 раза, а с двумя кольцами — в 4,29 раза.

* * *

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.



64

Статистика

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

		В	% к	Январь – октябрь
Продукция	Октябрь 2013 г.	октябрю 2012 г.	сентябрю 2013 г.	2013 г. / январь – октябрь 2012 г., %
Чугун, млн т	4,1	97,6	101,1	99,1
Ферросилиций, тыс. т	83,7	95,3	105,4	97,9
Феррохром низкоуглеродистый, тыс. т	15,8	91,0	92,4	93,3
Сталь, млн т	5,7	99,4	102,5	97,0
Трубы стальные, тыс. т	833	98,3	97,2	105,1
Из общего количества стальных труб:				
бурильные для бурения нефтяных или газовых скважин из черных металлов (кроме литейного чугуна)	3,5	102,0	79,5	98,7
обсадные	68,5	99,3	93,5	104,0
насосно-компрессорные	31,0	81,4	93,3	96,8
Проволока из железа или нелегированной стали, тыс. т	113	98,0	98,1	105,0
Проволока из нержавеющей стали и прочих легированных сталей, тыс. т	24,5	90,2	100,9	87,8
Алюминий первичный, тыс. т		82,5	100,6	88,0
Оксид алюминия (глинозем), кроме искусственного корун- да, тыс. т		93,5	102,4	94,0

По данным Федеральной службы государственной статистики РФ

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

		В	% к	Январь – октябрь	
Продукция	Октябрь 2013 г.	октябрю 2012 г.	сентябрю 2013 г.	2013 г. / январь октябрь 2012 г., %	
Кирпичи, блоки, плитки и прочие огнеупорные изделия из кремнеземистой каменной муки или диатомитовых земель, тыс. т	4,9	136,1	119,5	90,1	
Кирпичи, блоки, плитки и прочие огнеупорные изделия, кроме изделий из кремнеземистой каменной муки или диатомитовых земель, тыс. т	96,2	91,6	100,4	92,5	
Неформованные огнеупоры, в том числе цементы, строи- тельные растворы, огнеупорные бетоны и аналогичные составы, не включенные в другие группировки, тыс. т	95,2	93,8	94,9	91,9	
Огнеупорные изделия безобжиговые и прочие, не включен- ные в другие группировки, тыс. т	14,5	79,7	75,1	96,1	
Шлаковата, минеральная силикатная вата и аналогич- ные минеральные ваты и их смеси навалом, в листах или рулонах, млн м ³	1,7	105,9	97,9	114,9	

По данным Федеральной службы государственной статистики РФ

МИРОВОЕ ПРОИЗВОДСТВО ЧУГУНА В ОКТЯБРЕ 2013 г.

Страна, регион	Октябрь 2013 г., тыс. т	Сентябрь 2013 г., тыс. т	Октябрь 2012 г., тыс. т	Изменение октябрь 2013 г. / октябрь 2012 г., %	10 мес 2013 г., тыс. т	10 мес 2012 г., тыс. т	Изменение 10 мес 2013 г. / 10 мес 2012 г., %
Австрия	536	497	470	14,0	5108	4813	6,1
Бельгия	405	350	308	31,5	3668	3332	10,1
Чехия	302	329	286	5,6	3367	3326	1,2
Франция	790	876	745	6,0	8553	8103	5,6
Германия	2290	2210	2315	-1,1	22270	22799	-2,3
Венгрия	54	55	91	-40,7	521	1044	-50,1
Италия	493	529	761	-35,2	5725	8127	-29,6
Нидерланды	520	487	494	5,3	4680	4929	-5,1
Польша	345	400	169	104,1	3475	3421	1,6
Словакия	332	327	278	19,4	2999	3031	-1,1
Испания	347	348	176	97,2	3305	2731	21,0
Великобритания	857	879	696	23,1	7919	5942	33,3
Прочие страны Европы (ЕС-27)	543	562	534	1,7	5356	5761	-7,0
ЕС (27 стран), всего	7815	7849	7322	6,7	76947	77358	-0,5
Босния и Герцеговина	54	36	56	-3,6	612	619	-1,1
Сероия	5/	65 722	0		324	312	3,8
Турция	841	/33	/85	/,1	/498	7042	6,5 5 0
Прочие страны Европы, всего	952	834	841 270	13,2	8433	7 9 74	3,8
	4110	4074	4210	-3,7	41720	2409 42115	-4,2
Госсия	2303	2420	4219	-2,4	41729 24281	42113	-0,9
УКРАИНА СНГ всего	6821	6840	6857	-0.5	68367	68395	2,5 0 0
Канала	500	490	605	-17.4	5087	6380	-20.3
Мексика	430	460	408	5.4	4010	3781	6.1
США	2520	2465	2262	11.4	25509	27026	-5.6
Северная Америка, всего	3450	3415	3275	5.3	34606	37187	-6.9
Аргентина	227	230	122	86,1	2118	1850	14,5
- Бразилия	2296	2290	2408	-4,7	22016	22510	-2,2
Чили	75	90	91	-17,6	699	905	-22,8
Колумбия	30	25	15	100,0	268	282	-5,0
Парагвай	10	5	7	42,9	57	53	7,5
Страны Южной Америки, всего	2638	2640	2643	-0,2	25159	25600	-1,7
ЮАР	450	430	295	52,5	4188	3953	5,9
Иран	229	160	142	61,3	1560	1883	-17,2
Китай	58754	59040	53982	8,8	595274	555404	7,2
Индия	4225	4089	4256	-0,7	41500	39916	4,0
Япония	7169	6932	6790	5,6	69966	68143	2,7
Южная Корея	3680	3517	3573	3,0	33205	34884	-4,8
Тайвань	1030	1210	956	7,7	11254	9802	14,8
Страны Азии, всего	74858	74788	69558	7,6	751199	708150	6,1
Австралия	290	260	315	-7,9	2923	3138	-6,9
новая Зеландия	50	56	56	-10,7	560	561	-0,2
АВСТРАЛИЯ И ОКСАНИЯ, ВССГО	34U 07552	310 07272	3/2 01205	-ŏ,b	3483 072044	3099 024100	-3,8 4.2
	9/333 • 611 FOOUT	9/2/2	91303	0,0	973941	934198	4,3

^{*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 ОКТЯБРЕ 2013 г.

Страна, регион	Октябрь 2013 г., тыс. т	Сентябрь 2013 г., тыс. т	Октябрь 2012 г., тыс. т	Изменение октябрь 2013г. / октябрь 2012г., %	10 мес 2013 г., тыс. т	10 мес 2012 г., тыс. т	Изменение 10 мес 2013 г. / 10 мес 2012 г., %
Австрия	708	648	607	16,7	6602	6229	6,0
Бельгия	660	550	556	18,8	5975	6112	-2,2
Болгария	45	40	41	9,0	432	550	-21,4
Чехия	399	411	360	10.9	4323	4326	-0.1
Финляндия	279	287	273	2,1	2890	3176	-9,0
Франция	1287	1373	1310	-1,8	13189	13365	-1,3
Германия	3760	3610	3688	1,9	35512	36131	-1,7
Греция	110	110	103	6,8	861	1077	-20,1
Венгрия	89	89	112	-20,5	736	1317	-44,1
Италия	2215	2130	2464	-10,1	20112	23299	-13,7
Люксембург	205	200	206	-0,3	1743	1870	-6,8
Нидерланды	618	569	573	8,0	5550	5726	-3,1
Польша	670	730	554	21,0	6693	7247	-7,6
Словакия	391	374	352	11,0	3734	3792	-1,5
Словения	60	60	52	16,5	530	559	-5,1
Испания	1359	1267	1097	23,9	11795	11769	0,2
Швеция	403	369	358	12,5	3647	3668	-0,6
Великобритания	1054	1075	895	17,9	9861	8004	23,2
Прочие страны ЕС (27 сран)	387	410	530	-27,0	4223	5121	-17,5
ЕС (27 стран), всего	14699	14301	14130	4,0	138406	143338	-3,4
Босния и Герцеговина	50	38	51	-1,9	585	578	1,2
Хорватия	10	5	0	•••	107	0	
Македония	1	10	8	-93,9	78	172	-55,0
Норвегия	60	55	71	-16,4	491	576	-14,7
Сербия	63	70	0		351	346	1,6
Турция	3078	3015	2881	6,9	28897	30046	-3,8
Прочие страны Европы, всего	3261	3193	3012	8,3	30508	31718	-3,8
Белоруссия	155	145	237	-34,5	1954	2273	-14,0
Казахстан	315	260	282	11,7	2646	3296	-19,7
Молдова	40	0	27	50,2	116	274	-57,7
Россия*1	5690	5550	5727	-0,6	57473	59230	-3,0
Украина	2628	2700	2596	1,2	27630	27640	0,0
Узбекистан	70	70	55	26,8	651	631	3,2
СНГ, всего	8875	8775	8948	-0,8	90646	93364	-2,9
Канада	1100	900	1119	-1,7	10231	11408	-10,3
Куба	30	30	13	139,8	253	237	6,8
Сальвадор	10	10	4	127,3	93	62	48,3
Гватемала	35	35	30	17,9	303	270	12,5
Мексика	1570	1620	1543	1,7	15170	14977	1,3
Тринидад и Тобаго	58	65	56	3,5	513	525	-2,4
США	7390	7239	6797	8,7	72687	74746	-2,8
Северная Америка, всего	10193	9899	9562	6,6	99249	102225	-2,9
Аргентина	477	463	414	15,4	4283	4266	0,4
Бразилия	3020	3028	3107	-2,8	28858	29186	-1,1
Чили	120	130	144	-16,9	1149	1422	-19,2
Колумбия	110	100	93	17,8	1044	1102	-5,2

ЭКОНОМИКА И РЫНОК

						Оконча	ние таблицы
Страна, регион	Октябрь 2013 г., тыс. т	Сентябрь 2013 г., тыс. т	Октябрь 2012 г., тыс. т	Изменение октябрь 2013г. / октябрь 2012г., %	10 мес 2013 г., тыс. т	10 мес 2012 г., тыс. т	Изменение 10 мес 2013 г. / 10 мес 2012 г., %
Эквадор	50	45	38	31,8	455	370	23,0
Парагвай	5	5	4	11,9	36	34	4,2
Перу	65	90	91	-28,3	867	810	7,0
Уругвай	10	10	7	35,5	71	67	6,9
Венесуэла	235	200	228	3,1	2135	2060	3,6
Южная Америка, всего	4092	4071	4127	-0,8	38896	39317	-1,1
Алжир	30	30	59	-49,3	370	479	-22,8
Египет	594	623	540	9,9	5693	5493	3,6
Ливия	61	40	17	250,4	575	211	173,2
Марокко	50	49	27	88,3	487	442	10,1
ЮАР	660	550	599	10,2	6149	6028	2,0
Африка	1395	1292	1243	12,3	13274	12653	4,9
Иран	1378	1364	1166	18,2	12697	12052	5,3
Катар	187	186	143	30,8	1912	1793	6,6
Саудовская Аравия	467	450	467	-0,1	4502	4315	4,3
ОАЭ	245	247	225	8,8	2389	1938	23,3
Страны Среднего Востока, всего	2278	2247	2002	13,8	21500	20098	7,0
Китай	65081	65420	59603	9,2	652480	602662	8,3
Индия	6760	6540	6653	1,6	66387	64556	2,8
Япония	9518	9285	8836	7,7	91953	90160	2,0
Южная Корея	5918	5164	5624	5,2	54585	57703	-5,4
Тайвань	1710	1910	1675	2,1	18417	17222	6,9
Страны Азии, всего	88988	88319	82391	8,0	883822	832303	6,2
Австралия	415	375	428	-2,9	3962	4121	-3,9
Новая Зеландия	66	75	76	-13,0	744	761	-2,2
Океания, всего	481	450	504	-4,5	4706	4882	-3,6
МИР, всего ^{*2}	134262	132547	125919	6,6	1321006	1279897	3,2

^{*1} По данным Федеральной службы государственной статистики 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 сентя	ября 2014 г.	г. Аахен, Германия
ематика: - Чугун - Сталь - Медь - Литейный чугун - Легкие металлы - Цветные металлы - Металлургия - Разливка стали	- Техника л - Формован и неформ огнеупорн - Монтаж и - Износ - Управлен - Утилизац	итъя нные ованные ы сервис футеровки ие качеством ия
h	ttp://www.feu	erfest-kolloquium.de/

68

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

Глинозем и боксит Глинозем спеченный, 98,5–99,5 % Al ₂ O ₃ , насыпью, fob CША 675–725 675–725 675–725 Глинозем спеченный со средним содержанием щелочей, насыпью, fob 750–850 750–850 750–850 Глинозем плавленый, 95 % Al ₂ O ₃ : 800–840 800–840 800–840 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, 420–435 420–435 420–435 420–435 Аl ₂ O ₃ , % / Fe ₂ O ₃ , % / кажущаяся плотность, г/см ³ , fob Xingang: 11 14 400–430 400–430 400–430 Боксит из Гайаны, огнеупорная марка, fob, Линден 460–510 460–510 460–510 460–510 Кольцевые печи, 87 / 2,0 / 3,2 420–435 420–435 420–435 Кольцевые печи, 87 / 2,0 / 3,2 400–430 400–430 400–430 Кольцевые печи, 87 / 2,0 / 3,2 400–430 400–430 400–430 Кольцевые печи, 87 / 2,0 / 3,2 400–430 400–510 460–510 Кольцевые печи, 87 / 2,0 / 3,2	Вид огнеупорного сырья	Август 2013 г.	Сентябрь 2013 г.	Октябрь 2013 г.
Глинозем спеченный, 98,5–99,5 % Al ₂ O ₃ , насыпью, fob CША 675–725 675–725 675–725 Глинозем спеченный со средним содержанием щелочей, насыпью, fob 750–850 750–850 750–850 750–850 Глинозем плавленый, 95 % Al ₂ O ₃ : коричневый, 8–220 меш, китайского производства, fob Китай 800–840 800–840 800–840 6елый, мешками по 25 кг, европейского производства, cif Европа, евро/т 850–890 850–890 850–890 850–890 Боксит китайский огнеупорный, кусковой 0–25 мм, Al ₂ O ₃ , % / Fe ₂ O ₃ , % / кажущаяся плотность, г/см ³ , fob Xingang: Шаньси (Shanxi), кольцевые печи, 87 / 2,0 / 3,2 420–435 420–435 420–435 420–435 Гуйчжоу (Guizhou), fob Zhanjiang / Fangchend: кольцевые печи, 87 / 2,0 / 3,2 400–430 400–430 400–430 400–430 Боксит из Гайаны, огнеупорная марка, fob, Линден 460–510 460–510 460–510 460–510 460–510 Трансваальская (ЮАР), огнеупорная марка, 46 % Cr ₂ O ₃ , насыпью, fob 425–500 425–500 425–500 Каза	Глинозем и боксит			
Глинозем спеченный со средним содержанием щелочей, насыпью, fob 750–850 750–850 750–850 Глинозем плавленый, 95 % Al ₂ O 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 850–890 850–890 850–890 850–890 Боксит китайский огнеупорный, кусковой 0–25 мм, Al ₂ O ₃ , % / Fe ₂ O ₃ , % / кажущаяся плотность, г/см ³ , fob Xingang: Шаньси (Shanxi), кольцевые печи, 87 / 2,0 / 3,2 420–435 420–435 420–435 420–435 Гуйчжоу (Guizhou), fob Zhanjiang / Fangchend: кольцевые печи, 87 / 2,0 / 3,2 400–430 400–430 400–430 400–430 Боксит из Гайаны, огнеупорная марка, fob, Линден 460–510 460–510 460–510 460–510 460–510 Трансваальская (ЮАР), огнеупорная марка, 46 % Cr ₂ O ₃ , насыпью, fob 425–500 425–500 425–500	Глинозем спеченный, 98,5–99,5 % Al ₂ O ₃ , насыпью, fob США	675–725	675–725	675–725
Глинозем плавленый, 95 % Al ₂ O ₃ : коричневый, 8–220 мещ, 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 ₂ O ₃ , % / Fe ₂ O 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 460–510 460–510 460–510 460–510 Трансваальская (ЮАР), огнеупорная марка, 46 % Cr ₂ O ₃ , насыпью, fob 425–500 425–500 425–500	Глинозем спеченный со средним содержанием щелочей, насыпью, fob	750-850	750-850	750-850
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 ₂ O ₃ , % / Fe ₂ O ₃ , % / кажущаяся плотность, г/см ³ , fob Xingang: Шаньси (Shanxi), кольцевые печи, 87 / 2,0 / 3,2 420–435 420–435 420–435 420–435 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 460–510 460–510 460–510 460–510 Трансваальская (ЮАР), огнеупорная марка, 46 % Сг ₂ O ₃ , насыпью, fob 425–500 425–500 425–500	Глинозем плавленый, 95 % Al ₂ O ₃ :			
белый, мешками по 25 кг, европейского производства, сіf Европа, евро/т 850–890 850–890 850–890 Боксит китайский огнеупорный, кусковой 0–25 мм, - - - - Аl2O3, % / Fe2O3, % / кажущаяся плотность, г/см³, fob Xingang: - - - - Шаньси (Shanxi), кольцевые печи, 87 / 2,0 / 3,2 420–435 420–435 420–435 420–435 Гуйчжоу (Guizhou), fob Zhanjiang / Fangchend: - - - 400–430 400–430 Боксит из Гайаны, огнеупорная марка, fob, Линден 460–510 460–510 460–510 460–510 Трансваальская (ЮАР), огнеупорная марка, 46 % Сг2O3, насыпью, fob 425–500 425–500 425–500	коричневый, 8–220 меш, китайского производства, fob Китай	800-840	800-840	800-840
Боксит китайский огнеупорный, кусковой 0–25 мм, Al ₂ O ₃ , % / Fe ₂ O ₃ , % / кажущаяся плотность, г/см ³ , fob Xingang: Шаньси (Shanxi), кольцевые печи, 87 / 2,0 / 3,2 Гуйчжоу (Guizhou), fob Zhanjiang / Fangchend: кольцевые печи, 87 / 2,0 / 3,2 Боксит из Гайаны, огнеупорная марка, fob, Линден Трансваальская (ЮАР), огнеупорная марка, 46 % Cr ₂ O ₃ , насыпью, fob 420–435 420–435 420–435 420–435 420–430 400–430 400–430 400–430 400–510 460–510 425–500 425–500 425–500	белый, мешками по 25 кг, европейского производства, cif Европа, евро/т	850-890	850-890	850-890
Al ₂ O ₃ , % / Fe ₂ O 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: 400–430 400–430 400–430 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 Трансваальская (ЮАР), огнеупорная марка, 46 % Cr ₂ O ₃ , насыпью, fob 425–500 425–500 425–500	Боксит китайский огнеупорный, кусковой 0–25 мм,			
Шаньси (Shanxi), кольцевые печи, 87 / 2,0 / 3,2 Гуйчжоу (Guizhou), fob Zhanjiang / Fangchend: кольцевые печи, 87 / 2,0 / 3,2 Боксит из Гайаны, огнеупорная марка, fob, Линден Трансваальская (ЮАР), огнеупорная марка, 46 % Сг ₂ О ₃ , насыпью, fob 425–500 425–500 425–500 425–500	Al ₂ O ₃ , % / Fe ₂ O ₃ , % / кажущаяся плотность, г/см ³ , fob Xingang:			
Гуйчжоу (Guizhou), fob Zhanjiang / Fangchend: 400–430 400–430 400–430 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 % Сг ₂ O ₃ , насыпью, fob 425–500 425–500 425–500	Шаньси (Shanxi), кольцевые печи, 87 / 2,0 / 3,2	420-435	420-435	420-435
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 ₂ O ₃ , насыпью, fob 425–500 425–500 425–500	Гуйчжоу (Guizhou), fob Zhanjiang / Fangchend:			
Боксит из Гайаны, огнеупорная марка, fob, Линден 460–510 460–510 460–510 Хромовая руда Трансваальская (ЮАР), огнеупорная марка, 46 % Сг ₂ О ₃ , насыпью, fob 425–500 425–500 425–500	кольцевые печи, 87 / 2,0 / 3,2	400-430	400-430	400-430
<i>Хромовая руда</i> Трансваальская (ЮАР), огнеупорная марка, 46 % Сг ₂ О ₃ , насыпью, fob 425–500 425–500 425–500	Боксит из Гайаны, огнеупорная марка, fob, Линден	460-510	460-510	460-510
Трансваальская (ЮАР), огнеупорная марка, 46 % Cr ₂ O ₃ , насыпью, fob 425–500 425–500 425–500	Хромовая руда			
	Трансваальская (ЮАР), огнеупорная марка, 46 % Сr ₂ O ₃ , насыпью, fob	425-500	425-500	425-500
Графит кристаллический	Графит кристаллический			
Сіf европейские порты:	Сіf европейские порты:			
крупночешуйчатый:	крупночешуйчатый:			
94–97 % С, +80 меш 1350 1250–1300	94–97 % C, +80 меш	1350	1350	1250–1300
90 % C, +80 меш 1150–1250 1150–1250 1100–1150	90 % C, +80 меш	1150–1250	1150–1250	1100–1150
среднечешуйчатый:	среднечешуйчатый:			
90 % С, +100-80 меш 950-1100 950-1100 900-1000	90 % С, +100-80 меш	950-1100	950-1100	900-1000
94–97 % С, +100–80 меш 1100–1300 1100–1300 1050–1150	94–97 % С, +100–80 меш	1100-1300	1100-1300	1050–1150
85-87 % C, +100-80 MeIII 800-1000 700-800	85–87 % C, +100–80 меш	800-1000	800-1000	700-800
мельочешуйчатый. 00 % С _100 мени 850 850 750_850	00% C -100 Mont	850	850	750-850
90 % C, -100 Mem 900-1200 850-950	90 /0 C, -100 Mell	900_1200	900_1200	850-950
94-97 // С, -100 меш 500 1200 500 1200 650 550	54-57 /0 С, -100 меш Магногиа льное сырье	500-1200	500 1200	050 550
Гленеский сырой магнезит < 35% SiO2 fob полты Восточного Срепиземномолья, евро/т 65–75 65–75 65–75 65–75	Греческий съпой магнезит < 3.5 % SiO2 fob портъ Восточного Срепиземноморъя, евро/т	65-75	65-75	65-75
Намертво обожженный перии паз китайского произволства кусковой 90 % МаО 320–350 320–350 320–350 320–350	Намертво обожженный перикпаз китайского произволства, кусковой 90 % МаО	320-350	320-350	320-350
То же 92 % Мао 410-450 410-450 410-450	Памерто осолжениет першона киталекого производетьс, кусковой, 50 70 годо То же 92 % МаО	410-450	410-450	410-450
To we $94-95\%$ MaO $450-480$ $450-480$ $450-480$	To we 94–95 % MaO	450-480	450-480	450-480
To we 97.5% Ma() $531-583$ $531-583$ $531-583$ $531-583$	To we 97 5 % MmO	531-583	531-583	531-583
Кальцинированный магнезит кусковой 90–92 % МаО fob Китай 303–343 303–343 303–343	Кальцинированный магнезит кусковой 90–92 % МаО fob Китай	303-343	303-343	303-343
Карбид кремния	Карбидкремния	000 010	000 010	000 010
8-220 мещ. сіf Великобритания.	8-220 мени cif Великобритания.			
черный около 99 % SiC сорт Lевро/т 1900–2100 1900–2100 1900–2100	черный около 99 % SiC. copt Lebro/т	1900-2100	1900-2100	1900-2100
то же. сорт II. евро/т 1500–1650 1500–1650 1500–1650 1500–1650	To we copt II. $epo(t)$	1500-1650	1500-1650	1500-1650
огнеупорного сорта, min 98 % SiC, евро/т 1500–1800 1500–1800 1500–1800 1500–1800	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	TO WE min 95 % SiC. eBD0/T	1350-1450	1350-1450	1350-1450
Минералы силлиманитовой группы	Минералы силлиманитовой группы			
Андалузит, fob Трансвааль, 57–58 % Al ₂ O ₃ , насылью, партиями по 2000 т. евро/т 235–280 235–280 235–280 235–280	Андалузит. fob Трансвааль, 57–58 % Al ₂ O ₃ , насылью, партиями по 2000 т. евро/т	235-280	235–280	235-280
Кианит обожженный, ех-works с предприятий США, 54–60 % АрОз, партиями по 22 т 373–439 373–439 373–439 373–439	Кианит обожженный, ex-works с прелприятий США, 54–60 % АрОз, партиями по 22 т	373-439	373-439	373-439
Ширкон	Ширкон			
Насыпью, fob:	Насыпью, fob:			
Австралия (стандарт) 1250–1550 1250–1550 1250–1550	Австралия (стандарт)	1250-1550	1250-1550	1250-1550
США (стандарт) 2550–2750 2550–2750 2550–2750	США (стандарт)	2550-2750	2550-2750	2550-2750
ЮАР (керамический сорт) 2300–2650 2300–2650 2300–2650	ЮАР (керамический сорт)	2300-2650	2300-2650	2300-2650

По данным «Industrial Minerals»

удк 666.76:608.3 ОБЗОР ПАТЕНТОВ РФ НА ИЗОБРЕТЕНИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ



СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО ИЗДЕЛИЯ

Ивахненко Ю. А., Бабашов В. Г., Максимов В. Г., Варрик Н. М., Третьякова О. Т. Патент RU 2486159

IIIII KU 2480139

МПК С04В35/185, С04В35/624

Изобретение относится к способам получения керамических материалов, предназначенных для высокотемпературных изделий конструкционного назначения, таких как элементы камеры сгорания и соплового аппарата газотурбинного двигателя. Способ получения керамического изделия на основе муллита, содержащего 5-20 мас. % диоксида циркония, включает приготовление керамического порошка соосаждением растворов гидролизованного тетраэтоксисилана, хлорида алюминия и золя диоксида циркония с последующей термообработкой и измельчением, формование и спекание. Спекание проводят при 1670-1750 °C со скоростью нагрева от 412,4 до 432,5 °С/ч, изделия выдерживают при температуре обжига до завершения процесса усадки. Технический результат изобретения — получение керамического материала, обладающего пониженными плотностью и теплопроводностью и повышенной термостойкостью. что позволит повысить термическую эффективность и ресурс камер сгорания газотурбинных двигателей.

Бюллетень «Изобретения. Полезные модели»^{*}. — 2013. — № 18. — С. 182.

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АРМИРУЮЩЕГО КАРКАСА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Клейменов В. Д., Савельев В. Н., Кречка Г. А.

Патент RU 2486162

70

МПК С04В35/52, В82В3/00

Изобретение относится к технологии создания эрозионно-стойких углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) и может быть использовано для изготовления элементов защиты поверхностей гиперзвуковых спускаемых аппаратов. Сформированную из углеродного волокна объемную структуру пропитывают суспензией фуллероидного наномодификатора, содержание которого составляет 0,01–1,0 мас. ч. на 100 мас. ч. дисперсионной среды, в качестве которой используют дистиллированную воду или органические неароматические растворители. Техническим результатом является увеличение адгезионной прочности между волокном и матрицей УУКМ до 30 %.

Способ изготовления армирующего каркаса углерод-углеродного композиционного материала, включающий формирование из углеродного волокна объемной структуры, пропитку ее жидкостью, содержащей легирующую добавку, и сушку, отличается тем, что в качестве жидкости, содержащей легирующую добавку, используют суспензию углеродного фуллероидного наномодификатора, содержание которого составляет 0,01–1,0 мас. ч. на 100 мас. ч. дисперсионной среды, в качестве которой используют дистиллированную воду или органический неароматический растворитель.

«Бюллетень». — 2013. — № 18. — С. 183.

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КЕРАМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Бушуев В. М., Бушуев М. В., Мертвищев Д. С., Блинов В. М., Чечулин Е. Г., Власов Г. И.

Патент RU 2486163 <u>МПК C04B35/573</u>, C04B35/577, C04B35/81

Для изготовления пористой заготовки на армирующих волокнах или волокнах предварительно сформированного армирующего каркаса осаждают газофазное покрытие из группы пироуглерод, пирокарбид кремния, пиронитрид кремния, пиронитрид бора, после чего в межволоконные поры вводят мелко- и (или) ультрадисперсный наполнитель из материала или смеси материалов, по крайней мере один из которых химически реагирует с кремнием с образованием карбида кремния и (или) силицидов тугоплавких металлов. Силицирование заготовки проводят паро-жидкофазным методом путем капиллярной конденсации паров кремния с последующим нагревом до 1800-1850 °С с выдержкой в указанном интервале температур в течение 1-3 ч. Мелко- и (или) ультрадисперсный наполнитель (например, смесь порошков углерода и SiC или Si₃N₄, или низших силицидов тугоплавких металлов) вводят в межволоконные поры в виде суспензии, содержащей невспенивающееся, безусадочное и имеющее низкое коксовое

^{*} В дальнейшем приводится сокращенное название «Бюллетень».
число связующее. Технический результат изобретения — повышение окислительной стойкости композиционного материала без снижения его прочностных характеристик.

«Бюллетень». — 2013. — № 18. — С. 183.

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛЕГКОВЕСНЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ ИЗДЕЛИЙ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТОВ

Каменских Л. А., Гуляев А. А. Патент RU 2487102 МПК C04B38/08, C04B35/16

Способ может быть использован при изготовлении теплоизоляционных алюмосиликатных изделий нормальных размеров и простых фасонов, предназначенных для футеровки тепловых агрегатов в зонах с температурой до 1250 °C, не подвергающихся действию расплавов, истирающих усилий и механических ударов. Способ включает подготовку шихты из шамота, связующего и добавок, формование, сушку и обжиг изделий. Изделия изготавливают из шихты состава, мас. %: боксит марки MiD D фракции 3-7 мм и кусковой шамот из глины Аркалыкского месторождения фракции 1-3 мм 1,0-40, кварцит фракции 3-5 мм 4,9, волокно марки Рувол-М 4,9, алюмосиликатные микросферы 20,0-59,0, шамот из кусковой глины Аркалыкского месторождения фракции 55 мкм 11,8, белый корунд фракции 0-0,063 мм 12,7, шлак феррохромовый 7,0, добавка Термопласт Т-З 3,0. Массовое соотношение боксита MiD D фракции 3-7 мм и шамота фракции 1-3 мм из аркалыкской глины 1:1. Причем общее количество боксита, шамота фракции 1-3 мм и алюмосиликатных микросфер составляет 60 мас. %. При подготовке шихты вначале смешивают боксит, шамот фракции 1-3 мм, кварцит, волокно марки Рувол-М, затем перемешивают, увлажняют водой и вводят добавку Термопласт Т-3. В полученную смесь загружают алюмосиликатные микросферы, кусковой шамот фракции 55 мкм из глины Аркалыкского месторождения, белый корунд, шлак феррохромовый, перемешивают, полученную массу увлажняют жидким стеклом плотностью 1,35 г/см³, перемешивают и формуют из нее изделия. После сушки изделия обжигают, поднимая температуру до 500 °C

со скоростью 80–100 °С/ч, от 500 до 1070 °С со скоростью 150–200 °С/ч, выдерживают при 1070 °С в течение 6 ч, затем охлаждают до 200 °С без подачи воздуха при отключенной печи. Технический результат — повышение прочности легковесных теплоизоляционных изделий для футеровки тепловых агрегатов при сохранении низких плотности и теплопроводности.

«Бюллетень». — 2013. — № 19. — С. 161.

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ УГЛЕРОД-КАРБИДКРЕМНИЕВОГО МАТЕРИАЛА

Бушуев В. М., Бушуев М. В., Синани И. Л., Воробьев А. С.

Патент RU 2487850

МПК С04В35/577, С04В35/573, С04В35/65

Способ включает изготовление заготовки из пористого углеграфитового материала, формирование на ней шликерного покрытия из силицирующего агента и временного связующего с последующим силицированием заготовки. В качестве силицирующего агента используют нитрид кремния и (или) капсулированный в нитридкремниевой оболочке кремний. В процессе силицирования производят нагрев до 1550-1650 °С со скоростью не менее 200-350 град/ч и при давлении в реакторе 600-760 мм рт. ст., которое vменьшают до 300-1 мм рт. ст. по достижении температуры в указанном интервале. При этом большей температуре соответствует большее давление, и наоборот. Продолжают нагрев до 1800 °С со скоростью не менее 100-200 град/ч при давлении в реакторе ≤36 мм рт. ст., производят выдержку в течение 1-2 ч при 1800-1850 °С и охлаждение. При силицировании в садку могут быть дополнительно установлены тигли с кремнием. Технический результат изобретения — обеспечение качественной пропитки детали расплавом кремния на всю толщину, высокой чистоты поверхности и высокой прочности углерод-карбидкремниевых материалов.

«Бюллетень». — 2013. — № 20. — С. 188.

Обзор подготовлен редакцией журнала «Новые огнеупоры»

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 е-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), внедренные в файлы формата doc, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское 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 е-mail.

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

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

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

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

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

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



72

ВНИМАНИЕ!

🖉 Springer

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

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

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

Редакция

ABSTRACTS

UDC 666.76:669.162.266.242

The application potential of self-propagating high temperature synthesis method in the production of refractories for hot iron ladles' and metal bath level's warming

Satbaev B. N., Zharmenov A. A., Koketaev A. I., Shalabaev N. T. // New Refractories. — 2014. — No 4. — P. 3–5.

The results of the experimental and industrial testing are given in the article for the heat-insulating and exothermic mixtures synthesized by means of self-propagating hightemperature method and used for warming of both the metal bath level and hot iron ladles of «ArselorMittal Temirtau» Stock Company. Ref. 5. Tab. 1.

Key words: skulling of hot iron ladles, cast iron pouring and tapping, heat-insulating and exothermic mixtures.

UDC 669.712.2:666.762.1

New opportunities used in the acid-based process for aluminum oxide

Kashcheev I. D., Zemlyanoy K. G., Doronin A. V., Kozlovskikh E. Yu. // New Refractories. — 2014. — No 4. — P. 6–12.

The powerful method for alumina-containing stuff processing is offered in the article for materials both naturally occurring and technology-related in order to produce the alkali-free high-level alumina hydroxide in the capacity of the raw materials for high alumina stuff obtaining, which includes both conventional technical alumina, high-alumina chamotte, fused corundum or mullite, as well as some alternative kinds of alumina products. Ref. 46. Tab. 3.

Key words: alternative refractory raw materials, technology-related materials, hydro-chemical processing, ammonium bisulphate, environmentally friendly, efficiency.

UDC 666.762.1:66.041.455

The features of the operating cycle to manufacture the vacuum furnace muffle for heat treatment of the mixed oxide fuel's granulated powder

Bochegov A. A., Ermakov A. V., Nikiforov S. V., Vandysheva I. V. // New Refractories. — 2014. — No 4. — P. 13–15.

The possibility is regarded in the article to produce the thin-walled ceramic products by means of plasmaspraying technique which provides the 14th accuracy degree on dimension and shape drift without using any mechanical work after the firing. Ill. 3. Ref. 3. Tab. 2.

Key words: corundum plasma ceramics, plasma-spraying technique, thin-walled products firing, accuracy degree on dimensions and shape drift.

UDC 666.76:66.042.264

The using of general purpose industrial belt at tabular belt conveyors

Davydov S. Ya., Shvarev V. S. // New Refractories. — 2014. — No 4. — P. 16–23.

The design, description and calculation methodology are presented in the article for the constructional basic

parameters of the foreign systems tubular belt conveyors (TBC). The differential peculiarities of both proposed and foreign TBCs are specified. The most important and durable TBC parameters constraints are stated. The advantages and weaknesses of TBCs comparing to those of belt conveyors are pointed out. Ill. 11. Ref. 23. Tab. 4.

Key words: tubular belt conveyor, curved path, tubular diameter, overturn of unloaded conveyor belt, wrapping belt, band gap.

UDC 666.777.017:620.173.25

The influence of composition and structure on the technological properties and processing characteristics of the shaped products on base of nanostructured multi-purpose composite ceramics

Murzakova A. R., Goncharenko E. A., Khaidarshin E. A. // New Refractories. — 2014. — No 4. — P. 24–26.

The influence of the composition and structure on the technological properties of shaped products obtained out of nanostructured multi-purpose composite ceramics by means of extrusion technique is regarded in the article. Ill. 3. Ref. 3. Tab. 2.

Key words: nanostructured multi-purpose composite ceramics, shaped products, extrusion.

UDC 666.762.1.001.5

Physical and chemical characteristics of quartzpyrophyllite rock with fluorating agent

Vakalova T. V., Kravchenko V. V., Gorbatenko V. V. // New Refractories. — 2014. — No 4. — P. 27–32.

It is established that the treating of quartz-pyrophyllite rock (45 % of pyrophyllite and 53 % of quartz) by fluorineammonium at 650 °C changes the conventional scheme of mullite synthesis out of meta-pyrophyllite to the scheme of mullite synthesis out of fluorinated pyrophyllite via the formation of intermediate products such as aluminum trifluoride and topaz. The optimal mixture ratio of quartz-pyrophyllite rock to ammonium hydroftuoride is 1 to 1,6, which provides the yield increase of needle-shaped mullite (with the particles of 20–30 microns in length and 3–5 microns in across) from 12 to 68 mass percent. Ill. 7. Ref. 6. Tab. 2.

Key words: pyrophyllite, ammonium hydroftuoride, fluorination, heat treatment, synthesis, phase formation, mullite, topaz, corundum.

UDC 666.762.14+666.762.52]:66.046.44

Plasma-spark process for mullite-zirconium ceramics

Hmelov A. V. // New Refractories. — 2014. — No 4. — P. 33–38.

The results of evolution of crystal phases, apparent density, caking index, Vickers hardness number, ultimate strength in compression, linear correlation between caking index and mechanical features (Vickers hardness number and ultimate strength in compression) are shown in the article for the mullite-zirconium ceramics obtained by means of plasma-spark sintering

with Y_2O_3 additions in temperature range of 1250–1450 °C both without clay and with clay additions. The clay addition to the sintering initial component mixture promotes the intense mullitization, whereas the Y₂O₃ addition provides the intense solid cubic ZrO₂ solution formation in the obtained samples in the temperature range of 1250-1450 °C. The clay addition to the sintering initial component mixture allows to obtain the samples with maximal values of both apparent density and caking index. This determinates the greater values of both Vickers hardness number and ultimate strength in compression comparing to the samples obtained only with Y₂O₃ addition. The linear correlation between caking index and mechanical features is mostly noticeable in the samples obtained out of sintered component mixture without clay addition. Ill. 8. Ref. 14. Tab. 2.

Key words: mullite-zirconium ceramics, plasma-spark sintering, properties, additions of Y_2O_3 and clay.

UDC 666.762.1.017:620.173

Strength of lithomargicclay based refractories after thermal cycling

Andrews A., Gawu S. K. Y., Appiah M., Indome A., Fudzi A., Abakah J. // New Refractories. — 2014. — No 4. — P. 39-44. Three different claybinders (Mfensi, Afari and Fosu clays) were used to improve the plasticity of lithomargic clay. Lithomargic - clay binder formulations were produced in a ratio of 4 : 1 by mixing, moulding, drying and firing at 1350 °C for 2 hours. Properties including linear firing shrinkage, bulk density, apparent porosity, water absorption and cold crushing strength were measured. The modulus of rupture of the fired bricks was measured before and after thermal cycling to evaluate their thermal shock resistance. The results show that the properties of the fired bricks depend strongly on the chemical composition of the clay binders. Mfensi clay exhibited good combination of properties with low water absorption, very good cold crushing strength and thermal shock resistance. Ill. 8. Ref. 13. Tab. 1.

Key words: Lithomargic clay, refractory, cold crushing strength, modulus of rupture, thermal cycling.

UDC 666.968.9

The influence of the adhesive contact area size on the glue junction strength in shear

Suzdaltsev E. I., Mironova E. V. // New Refractories. — 2014. — No 4. — P. 44–46.

The strength in shear analysis is given in the article for the samples of metal-sealant-ceramics system for various sizes of adhesive contacts areas. Ill. 5.

Key words: strength in shear, the size of adhesive contact area, sealant.

UDC 666.762.52.001.5

74

Interdependence between the synthesis technique, phase formation and degree of dispersion of the ceramic powder-precursor with the resulting 9CaO-91ZrO₂ composition

Kurapova O. Yu., Konakov V. G., Golubev S. N., Ushakov V. M. // New Refractories. — 2014. — No 4. — P. 47–52.

The temperature dependence of the phase formation is investigated in the article for the ceramics precursors with resulting $9CaO-91ZrO_2$ composition, the precursors having been obtained by two defferent methods — the mechanical-ceramical method and the sol-gel synthesis followed by freeze drying (lyophilization). It is shown that sol-gel synthesis followed by the lyophilization is preferential comparing to the conventionally used synthesis methods. As the temperature varies the phases form according to Ostwald dilution law. The using of solgel synthesis promotes the metastable fluorite similar solid solution formation at the lower temperature value than it would follow from CaO-ZrO₂ equilibrium phase diagram. Ill. 7. Ref. 18. Tab. 1.

Key words: zirconium dioxide, sol-gel synthesis, mechanical-ceramical synthesis, lyophilization, nanosized precursor, Ostwald dilution law.

UDC 621.778.1.073:666.3]:669.018.25

Thermal and deformation processes taking place in course of heating at the interface between the carbide ceramics and nickel alloy components

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Volosova M. A. // New Refractories. — 2014. — No 4. — P. 53–59.

The resulting investigations are given in the article for thermal and deformation processes taking place in course of heating in the interface between the oxidecarbide ceramics and nickel EP741NP alloy components. Three characteristic intervals were detected on the temperature and deformation versus heating time curves which were taken at various points of TiC – MgO – Al₂O₃ – EP741NP system. The features of both thermal and deformation phenomena within each of these intervals were investigated and the necessity to take them into account when designing the equipment units which comprise the ceramic components was pointed out. Ill. 6. Ref. 17. Tab. 3.

Keywords: ceramics, thermal and deformation processes, stress-strain behavior, surface layer, simulation, nickel alloy, designing.

UDC 533.6:628.5

The method of reducing the aspiration system power consumption. Part II. Recirculation flow efficiency definition

Logachev I. N., Logachev K. I., Averkova O. A. // New Refractories. - 2014. - No 4. - P. 60–64.

Theoretical justification is given in the article for the aspiration hoods energy consumption reducing at the expense of efficient air recirculation arrangement by means of making perforation holes in the passage walls, as well as by means of the coaxial bypass chamber application taking into account the air transfer between the upper non-aspirated hood and the suction chamber of the lower aspirated hood. Ill. 9.

Key words: aspiration hood, loose materials transshipping, aspiration systems' energy consumption reducing.

20-я юбилейная международная промышленная выставка



11-14

НОЯБРЯ



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»

2014 www.metal-expo.ru

МЕТАЛЛ ЭКСПО











Цветмет. Россия 20:



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

3-6 июня 2014 г.

Россия, Москва, ЦВК «Экспоцентр»



Международная выставка производителей труб и трубопроводов



Aluminium/ Non-Ferrous



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

При содействии ЦВК «Экспоцентр»



ОРГАНИЗАТОРЫ:



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





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

<u>еталлург</u>ия-Литмаш. Россия '2014 Трубы. Россия '2014 Алюминий/