



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

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

2

ФЕВРАЛЬ 2014

ЕЖЕГОДНАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ

• ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

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

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ПАРТНЕР — КОМПАНИЯ «АПМАТИС»

ПАРТНЕРЫ:

«ЕВРАЗХОЛДИНГ»

ОАО «МЕЧЕЛ»

ОАО «МАГНИТОГОРСКИЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ»

ОАО «БОРОВИЧСКИЙ КОМБИНАТ ОГНЕУПОРОВ»

ОАО «ПЕРВОУРАЛЬСКИЙ ДИНАСОВЫЙ ЗАВОД»

ООО «КЕРАПИТ»

«КОФЕРНИН РОШТОФФЕ ГмбХ»

ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА —
ЖУРНАЛЫ «НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ», «СТАЛЬ»

КОНФЕРЕНЦИЯ ПРОВОДИТСЯ
В РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ
НАРОДНОГО ХОЗЯЙСТВА
И ГОСУДАРСТВЕННОЙ СЛУЖБЫ
ПРИ ПРЕЗИДЕНТЕ РФ
МОСКВА, ПРОСПЕКТ ВЕРНАДСКОГО, 82

ПО ВСЕМ ВОПРОСАМ ОБРАЩАТЬСЯ ПО АДРЕСУ:
ООО «ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ»
127006, МОСКВА, СТАРОПЛИНОВСКИЙ ПЕР., 8,
СТР. 1-1А
ТЕЛ.: (495) 699-97-85, 755-90-91
ФАКС: (495) 755-90-40
E-MAIL: OGNEUPOR@IMET.RU, INFO@IMET.RU

**3-4 АПРЕЛЯ
2014 года**

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

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

Журнал зарегистрирован в Министерстве РФ
по делам печати, телерадиовещания
и средств массовых коммуникаций.
Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-55550 от 07.10.2013 г.

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



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

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

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

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

Подписано в печать 13.02.14. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,00
Уч.-изд. л. 8,82. Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Дзюзер В. Я. Энергоэффективная структура кладки высокотемпературного регенератора стекловаренной печи.....3

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Кийко В. С. Состояние сырьевой базы и необходимость производства в России керамики на основе оксида бериллия.....7

* * *

Поздравляем юбиляра

К 50-летию **Юрия Николаевича Лебедева**.....12

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Головко А. Г., Гордеев Е. И., Золотухин В. И., Провоторов Д. А. Сталеразливочные системы для металлургических и литейных производств.....14

ТЕПЛОТЕХНИКА

Кутузов С. В., Буряк В. В., Деркач В. В., Панов Е. Н., Карвацкий А. Я., Васильченко Г. Н., Лелека С. В., Чирка Т. В., Лазарев Т. В. Повышение эффективности теплоизоляционной шихты печей графитации Ачесона.....17

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Шаяхметов У. Ш., Мурзакова А. Р. Эффективная многофункциональная наноструктурированная композиционная керамика.....19

Бамборин М. Ю., Воронцов В. А., Колесников С. А. Исследование формирования физического взаимодействия на границе структурных фаз углеродная матрица – углеродное волокно электрофизическими методами в углерод-углеродных композиционных материалах с различным уровнем плотности.....22

Кузин В. В., Григорьев С. Н., Ермолин В. Н. Неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики под действием внешней нагрузки. Часть 4. Совместное действие силовых и тепловых нагрузок.....29

Борисова Н. В., Конаков В. Г., Новик Н. Н. Параметры высокотемпературного топливного элемента с мембраной, изготовленной из наноразмерного прекурсора.....35

Сюйзяо Тао, Сянъюнь Вэй, Сяолань Чэнь, Ваньчжэн Лу, Минь Ма, Тун Чжаю. Синтез нанокерамики из диоксида циркония с помощью метода прекерамического полимера.....40

Гуляева А. В. Влияние влаги на прочностные характеристики огнеупора магнезиального состава и методы, увеличивающие влагостойкость огнеупора.....45

Галахов А. В., Зеленский В. А., Шелехов Е. В., Коваленко Л. В. Влияние затравки на кристаллизацию α - Al_2O_3 в алюмогелях.....48

ЭКОЛОГИЯ

Логачёв И. Н., Логачёв К. И., Аверкова О. А., Крюков И. В. Методы снижения энергоёмкости систем аспирации. Часть 1. Вывод гидродинамических уравнений эжекции воздуха потоком сыпучего материала в перфорированном желобе с байпасной камерой.....51

КАЧЕСТВО И СЕРТИФИКАЦИЯ

Буравов А. Д., Зима М., Коварская Е. З., Московенко И. Б. Разработка рекомендаций по контролю акустическим методом качества огнеупорных изделий на основе периклаза, в том числе периклазоуглеродистых.....57

ЭКОНОМИКА И РЫНОК

Статистика

Производство отдельных видов продукции черной металлургии в России в июле 2013 г.61

Производство отдельных видов прочих неметаллических минеральных продуктов в России в июле 2013 г.61

Мировое производство чугуна в июле 2013 г.62

Мировая выплавка стали в июле 2013 г.63

Цены на некоторые виды огнеупорного сырья.....65

ИЗОБРЕТЕНИЯ

Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам.....66

Abstracts.....68

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Dzyuzer V. Ya. Energy efficient brickwork structure for the high-temperature heat exchanger of regenerative glass-melting furnace...3

RAW MATERIALS

Kijko V. S. The situation with the raw material base and the necessity of beryllium oxide based ceramics production in Russia...7

* * *

Congratulation

The 50th birthday of **Yuriy Nicolaevich Lebedev**.....12

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Golovko A. G., Gordeev E. I., Zolotukhin V. I., Provotorov D. A. Steel-teeming systems for metallurgical and foundry production.....14

HEAT ENGINEERING

Kutuzov S. V., Buryak V. V., Derkach V. V., Panov E. N., Karvatskii A. Ya., Vasil'chenko G. N., Leleka S. V., Chirka T. V., Lazarev T. V. Efficiency improvement of heat-insulating batch materials for Acheson furnace.....17

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Shayakhmetov U. Sh., Murzakova A. R. Effective multi-operated nano-structured composite ceramics.....19

Bamborin M. Yu., Vorontsov V. A., Kolesnikov S. A. The electro physical investigation of the physical interaction's progress at the boundary of carbon matrix--carbon fiber's structural phases in the carbon-carbon composite materials with different density levels.....22

Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Ermolin V. N. Strain inhomogeneity in the ceramic surface under the stress of external load. Part IV. The combined action of force and thermal loads.....29

Borisova N. V., Konakov V. G., Novik N. N. The parameters of the high-temperature membrane fuel cell produced out of nano-sized precursor.....35

Xueyu Tao, Xianyong Wei, Xiaolan Chen, Wanzheng Lu, Ming Ma, Tong Zhao. Synthesis of nanosized zirconia ceramics via a preceramic polymer method.....40

Gulyaeva A. V. The influence of moisture on the strength characteristics of magnesia refractory and the methods increasing of the refractory moisture resistance.....45

Galakhov A. V., Zelenskii V. A., Shelekhov E. V., Kovalenko L. V. The influence of the seed crystal on the α - Al_2O_3 's crystallization in the alumina gels.....48

ECOLOGY

Logachev I. N., Logachev K. I., Averkova O. A., Kryukov I. V. The method of reducing the aspiration system power consumption. Part I. The hydrodynamic equations' deriving for the air entrained by loose materials through the perforated passage within the bypass chamber.....51

QUALITY AND CERTIFICATION

Buravov A. D., Zima M., Kovarskaya E. Z., Moskovento I. B. The specific recommendation elaboration on the quality inspection by acoustic technique for the periclase-based refractory production, the periclase-carbonaceous ones including.....57

ECONOMICS AND MARKET

Statistics

The manufacturing of specific groups of ferrous metallurgy products in Russia in July 2013.....61

The manufacturing of specific groups of other nonmetallic mineral product in Russia in July 2013.....61

World production of iron in July 2013.....62

World production of steel in July 2013.....63

Price-list for variety of refractory raw materials.....65

INVENTIONS

Review of patents of the Russian Federation for inventions in refractories.....66

Abstracts.....68

УДК 666.762.1+666.762.3.043.1:666.1.031

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНАЯ СТРУКТУРА КЛАДКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО РЕГЕНЕРАТОРА СТЕКЛОВАРЕННОЙ ПЕЧИ

На примере стекловаренной печи с подковообразным пламенем производительностью 280 т/сут рассмотрено влияние конструкции кладки регенератора на объем насадки, обеспечивающий подогрев воздуха до 1300 °С. Разработана структура кладки однооборотного регенератора, характеризующая коэффициентом потерь теплоты в окружающую среду 0,979 и коэффициентом подсоса воздуха 0,1. Энергоэффективность и газоплотность кладки регенератора обеспечиваются многослойностью структуры, в которой используются современные теплоизоляционные материалы. По сравнению с известными техническими решениями разработанная структура кладки обеспечивает двукратное снижение тепловых потерь в окружающую среду. Тепловой поток через свод и боковые стены регенератора 961,9 и 183,1–820,4 кВт/м² соответственно.

Ключевые слова: стекловаренная печь, регенератор, структура кладки, огнеупоры, тепловая изоляция, температура, тепловой поток.

Энергоэффективность стекловаренных печей с подковообразным пламенем, доля которых в мировой стекольной промышленности превышает 90 %, в значительной степени зависит от температуры подогрева воздуха, предназначенного для сжигания топлива. При 1300 °С доля физической теплоты воздуха в приходной части уравнения теплового баланса печи достигает 35–38 %, коэффициент полезного действия составляет 57–60 % [1].

Особенностью печей с подковообразным пламенем является относительно низкая температура отходящих продуктов сгорания топлива — около 1450 °С. При разности температур дыма и воздуха 150 °С и конструктивно приемлемых размерах насадки возможность высокотемпературного подогрева воздуха будет во многом определяться качеством кладки регенератора — ее структурой и газоплотностью. Эффективность структуры кладки оценивается коэффициентом потерь теплоты η в окружающую среду, газоплотность кладки — коэффициентом подсоса воздуха m_b в регенеративную камеру. В расчетах регенераторов, как правило, принимается $\eta = 0,95$ и $m_b = 0,2$.

Рассмотрим влияние качества кладки на объем насадки регенератора, обеспечивающий подогрев воздуха до 1300 °С. Принимаем η равным 0,99, 0,97, 0,95 и 0,93, m_b равным 0,05, 0,1 и 0,2. В качестве исходных данных используем результаты

расчета теплового баланса печи производительностью 280 т/сут.

В общем случае объем насадки регенератора определяется по формуле

$$V_n = \frac{F_n}{f_1} = \frac{1}{f_1} \frac{Q_b}{K_\Sigma \Delta t}, \quad (1)$$

где V_n — объем насадки, м³; F_n — площадь поверхности нагрева насадки, м²; Q_b — количество теплоты, переданной от дыма воздуху за один цикл работы регенератора, кДж; f_1 — удельная поверхность нагрева насадки, м²/м³; K_Σ — средний суммарный коэффициент теплопередачи от дыма к воздуху за один цикл работы регенератора, для всех вариантов расчета принимаем $K_\Sigma = 7,68$ кДж/(м²·°С); Δt — среднелогарифмическая разность температур, °С.

В современных стекловаренных печах в качестве насадки регенератора используются изделия горшкового типа (Topfstein), изготовленные из периклаза (97 % MgO) и магнезитоциркона (78,17 % MgO, 12,76 % ZrO₂). Наибольшее применение находит горшок типа TL-14/17 с размером ячейки 140×140 и высотой 175 мм, для которого $f_1 = 16,6$ м²/м³.

В свою очередь,

$$Q_b = V_b(i_b'' - i_b')\tau_b, \quad (2)$$

где V_b — расход воздуха на горение м³/с*; $i_b' = c_b't_b'$, $i_b'' = c_b''t_b''$ — энтальпия воздуха на входе в насадку и выходе из нее, кДж/м³; t_b' , t_b'' — температура воздуха на входе в насадку и выходе из нее, °С; c_b' , c_b'' — удельная теплоемкость воздуха при t_b' и t_b'' , кДж/(м³·К); τ_b — продолжительность воздушного периода работы регенератора, с.

* Здесь и далее при нормальных условиях.



В. Я. Дзюзер
E-mail: vdzuser@yandex.ru

Для исходных данных: $V_b = 4,328 \text{ м}^3/\text{с}$, $t'_b = 20$ и $t''_b = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_b = 1200 \text{ с}$ получаем $Q_b = 9606498,0 \text{ кДж}$.

Для противоточной схемы теплообмена

$$\overline{\Delta t} = \frac{(t'_d - t''_b) - (t''_d - t'_b)}{\ln \frac{t'_d - t''_b}{t''_d - t'_b}}, \quad (3)$$

где t'_d , t''_d — температура дыма на входе в насадку и выходе из нее соответственно, $^\circ\text{C}$.

Принимаем $t'_d = 1450 \text{ }^\circ\text{C}$. Температура t''_d определяется по it -диаграмме по рассчитанному значению энтальпии дыма на выходе из насадки [2]:

$$t''_d = \frac{V_d [i'_d(1 - 0,5m_b) + m_b i'_b] - \frac{1}{\eta} V_b (i''_d - i'_b)}{V_d(1 - 0,5m_b)}, \quad (4)$$

где V_d — расход дыма на входе в регенератор, принимаем $V_d = 5,064 \text{ нм}^3/\text{с}$; $i'_d = c'_d t'_d$, $i''_d = c''_d t''_d$ — энтальпия дыма на входе в насадку регенератора и выходе из нее, $\text{кДж}/\text{м}^3$; c'_d , c''_d — удельная теплоемкость дыма при t'_d и t''_d , $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{K})$.

В качественном плане влияние структуры и газоплотности кладки на эффективность регенеративного теплообмена вполне предсказуемо. Из уравнения (4) видно, что чем меньше потери теплоты и подсос воздуха, тем больше остаточное теплосодержание дыма и выше его температура на выходе из насадки. Как следствие — возрастание среднелогарифмической разности температур и уменьшение объема насадки, необходимого для подогрева воздуха до заданной температуры.

Данные рис. 1, полученные обобщением результатов расчета V_n по уравнениям (1) – (4), позволяют количественно оценить влияние η и m_b на объем насадки. Например, при $\eta = 0,95$ и $m_b = 0,2$ получаем $V_n = 361,7 \text{ м}^3$. При средней плотности материала насадки $3060 \text{ кг}/\text{м}^3$ ее масса в одной камере регенератора равна $353,6 \text{ т}$. При «идеальных» условиях ($\eta = 0,99$, $m_b = 0,05$) объем и масса насадки уменьшаются на $24,5 \%$ ($273,1 \text{ м}^3$ и $267,1 \text{ т}$

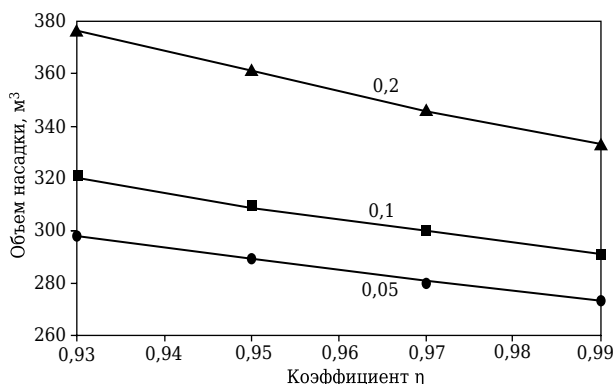


Рис. 1. Влияние коэффициентов потерь теплоты η и подсоса воздуха m_b (указан на кривых) на объем насадки регенератора

соответственно). Таким образом, разработка энергоэффективной, газоплотной кладки регенератора представляется одним из экономически значимых аспектов проектирования стекловаренных печей.

При конструировании кладки регенератора зададимся практически достижимыми, на наш взгляд, значениями $\eta = 0,97$ и $m_b = 0,1$. Этим условиям соответствуют температура дыма на выходе из насадки регенератора $410 \text{ }^\circ\text{C}$ и объем насадки 300 м^3 (см. рис. 1).

Насадка высотой $11,025 \text{ м}$ набрана блоками ТЛ 14/175 (63 ряда). Распределение температуры дыма t_d по высоте насадки аппроксимируется линейной зависимостью

$$t_d = 410 + 94,331x, \quad (5)$$

где x — вертикальная координата насадки, м .

Расчет теплопередачи через кладку регенератора над насадкой и под насадкой выполняется при 1450 и $410 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. Внутренняя температура выделенных по высоте насадки участков боковой стены (рис. 2) определяется по

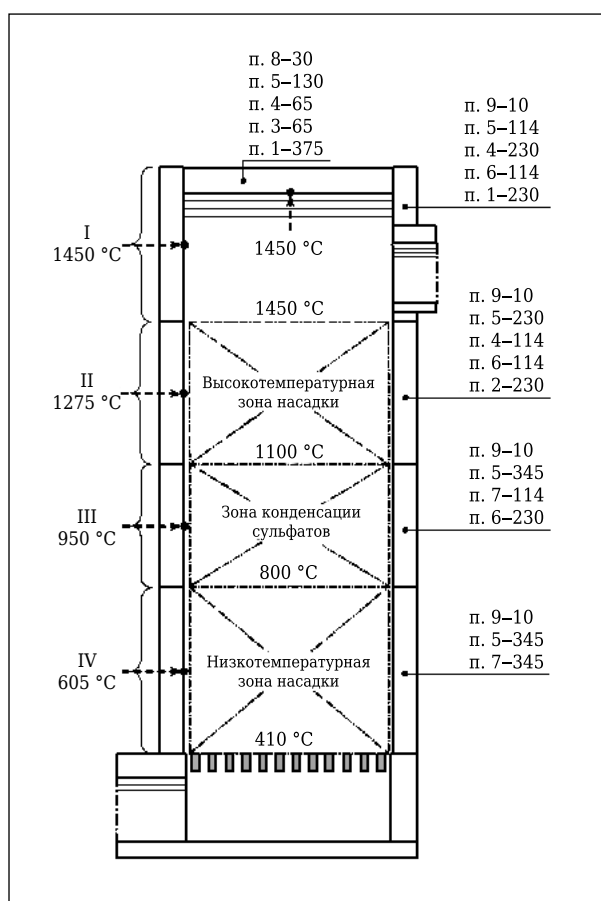


Рис. 2. Продольный разрез регенератора стекловаренной печи: характеристика изделий, обозначенных пп. 1–9, приведена в табл. 1; на рисунке показана толщина слоя огнеупора, мм; в обозначении структуры кладки нижняя строчка относится к первому (внутреннему) слою футеровки

Таблица 1. Характеристика огнеупорных и теплоизоляционных изделий*1

Номер по порядку	Марка изделия	Содержание, мас. %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Температура применения, °C	Теплопроводность, Вт/(м·K)
Кирпич:					
1	Anker DG 10	MgO 97	3,02	>1700	$12,8 - 12,2 \cdot 10^{-3}t + 4,0 \cdot 10^{-6}t^2$
2	Anker DG 3	MgO 93,7	3,02	>1700	$12,8 - 12,2 \cdot 10^{-3}t + 4,0 \cdot 10^{-6}t^2$
3	L 28	Al ₂ O ₃ 68	0,88	1500	$0,28 + 0,1 \cdot 10^{-3}t$
4	L 26	Al ₂ O ₃ 58	0,79	1400	$0,23 + 0,1 \cdot 10^{-3}t$
5	L 23	Al ₂ O ₃ 37	0,48	1250	$0,1 + 0,1 \cdot 10^{-3}t$
6	Resistal S 65G	Al ₂ O ₃ 64,5	2,55	1650	$1,08 + 0,32 \cdot 10^{-3}t$
7	Maxial 300	Al ₂ O ₃ 46	2,33	1400	$0,7 + 0,64 \cdot 10^{-3}t$
Смесь:					
8	LEGRIT 120-09 (зерно 0–5 мм)*2	Al ₂ O ₃ 35, SiO ₂ 37, CaO 20	1,0	1200	0,2
9	LEGRIT 100-05 (зерно 0–4 мм)*2	Al ₂ O ₃ 27, SiO ₂ 17, CaO 25	0,7	1000	0,2

*1 Изготовитель – RHI GLASS.

*2 Жидкость для затворения — H₂O.

уравнению (5) с использованием координаты их геометрического центра.

При выборе огнеупоров для регенератора учитывается продолжительность кампании печи, равная 8–10 годам. Общее требование к огнеупорам — оксидный состав, что обусловлено окислительной атмосферой (1,66–3,41 % O₂) в регенераторе. Наличие в печных газах летучих соединений щелочных металлов предопределяет применение основных и нейтральных по химическому составу огнеупоров. Характеристика корродиентов и свойства огнеупоров для насадки регенератора приведены в работе [2].

По конструктивным особенностям кладки в регенераторе выделяются свод и стены. Кладка разделительной стены выполняется только огнеупорными изделиями, идентичными огнеупорам соответствующего (по высоте) участка боковой стены. Наиболее изнашиваемой частью огнеупорной футеровки регенератора являются свод и боковые стены над насадкой (см. рис. 2). Их коррозия главным образом обусловлена воздействием твердых пылевидных компонентов шихты (доломита, известняка, кварцевого песка), содержащихся в турбулентном потоке печных газов (число Рейнольдса $Re = 63250$). В этой части регенератора огнеупорная кладка выполняется высококачественным периклазовым кирпичом с содержанием MgO до 97 % (см. табл. 1, п. 1).

Для стен регенератора в пределах высоты насадки аэродинамический фактор ($Re = 1740$), а также коррозионное действие частиц пыли не являются критичными. На участке II (см. рис. 2) износ огнеупора обусловлен в основном воздействи-

ем агрессивной высокотемпературной щелочной газовой среды, в состав которой наряду с продуктами сгорания природного газа и дегазации шихты входят ее летучие компоненты. Для горячей футеровки стен в этой части регенератора используется периклазовый кирпич с содержанием MgO до 95 % (см. табл. 1, п. 2).

На участке III, ограниченном 800–1100 °C, и в меньшей мере на участке IV (см. рис. 2) износ огнеупоров определяется их стойкостью к конденсирующимся сульфатам щелочных металлов, образующимся в результате взаимодействия гидратов этих металлов с серным ангидридом. Огнеупорную футеровку стен в зоне конденсации сульфатов и низкотемпературной зоне насадки выполняют нейтральными огнеупорами. В зоне III используют муллитовый, в зоне IV, а также в поднасадочном пространстве — муллитокремнеземистый кирпич (см. табл. 1, п. 6 и п. 7 соответственно).

Остановимся на особенностях структуры футеровки регенератора (см. рис. 2). Кладку арочного свода (центральный угол 90°) выполняют вперевязку с использованием только клиновых изделий толщиной 375 мм. После первичного разогрева (выводки) печи уплотняют нарушенные кладочные швы и герметизируют внешнюю поверхность свода. Далее на свод устанавливают насухо три слоя высокотемпературной изоляции (см. табл. 1, пп. 3–5). На внешнюю поверхность изоляции наносят слой алюмосиликатной смеси (см. табл. 1, п. 8), которая после испарения влаги затвердевает и имеет вид монолитной и газоплотной футеровки.

Таблица 2. Параметры теплопередачи через кладку регенератора

Конструктивный элемент регенератора	Внутренняя температура кладки, °С	Наружная температура кладки, °С	Удельный тепловой поток, Вт/м ²	Потери* теплоты (две камеры), кВт
Свод	1450	98,5	961,9	57,6
Участок боковой стены (рис. 2):				
I	1450	98,7	820,4	62,2
II	1275	85,5	597,1	53,2
III	950	68,2	335,3	25,6
IV	605	56,8	183,1	19,4
Поднасадочное пространство	410	50,4–64,7	114,9–403,3	41,0
* Итого 259,0 кВт.				

Несмотря на трудоемкость установки тепловой изоляции свода, необходимость этой процедуры не вызывает сомнений. Она продиктована, во-первых, многократным снижением тепловых потерь в окружающую среду. Для неизолированного свода тепловой поток составляет 13864,3 Вт/м², наружная температура кладки — 397,9 °С. Теплоизолированный свод характеризуется наружной температурой изоляции 98,5 °С и тепловым потоком в окружающую среду 961,9 Вт/м² (см. табл. 2). Во-вторых, изменением условий службы огнеупора: средняя температура по толщине неизолированного и изолированного кирпича составляет 924,0 и 1399,4 °С, градиент температуры 2,806 и 0,270 °С/мм соответственно. В результате износа огнеупора (например, на 50 %) градиент температуры по толщине неизолированного кирпича возрастет в 1,79 раза (5,024 °С/мм). Для изолированного кирпича градиент увеличится лишь в 1,06 раза (0,285 °С/мм). Практический опыт свидетельствует о том, что чем меньше и стабильнее градиент температуры по толщине периклазового кирпича, тем выше его коррозионная стойкость.

При разработке конструкции боковых стен регенератора (см. рис. 2) были использованы современные теплоизоляционные изделия, характеризующиеся относительно высокой температурой

применения и низким коэффициентом теплопроводности (см. табл. 1, пп. 4 и 5). Это позволило сформировать четырехслойную структуру кладки с равной (по 345 мм) толщиной огнеупорной и теплоизоляционной составляющих. В результате при заданных граничных условиях расчета (см. табл. 2) тепловой поток через боковые стены по сравнению с известными техническими решениями [3] был уменьшен в среднем в 2 раза. Например [3], в пространстве над насадкой кладка стены состоит из периклазового огнеупора, содержащего 97 % MgO (300 мм), МЛС-62 (230 мм) и ШЛ-1,0 (230 мм). При

этом тепловой поток через стену составил 1968,7 Вт/м². В новой структуре кладки (см. рис. 2, участок I) величина периклазового и муллитового слоев равна 230 и 114 мм соответственно, а двухслойной изоляции — 344 мм. В результате тепловой поток через высокотемпературный участок кладки регенератора составляет всего 820,4 Вт/м² (см. табл. 2).

В целом для структуры кладки регенератора, приведенной в работе [3], тепловые потери в окружающую среду равны 521,5 кВт, что составляет 4,35 % ($\eta = 0,958$) от прихода теплоты в регенератор с печными газами (11976,9 кВт). Для новой структуры кладки (см. рис. 2) величина потерь теплоты существенно ниже. Она равна 259,0 кВт, или 2,16 % ($\eta = 0,979$). Для уменьшения подсоса воздуха в регенератор после окончания вывода печи на рабочую температуру на наружную поверхность боковых стен методом торкретирования наносится слой алюмосиликатной смеси (см. табл. 1, п. 9) толщиной до 10 мм.

В заключение отметим, что разработанная структура кладки регенератора позволяет обеспечить высокотемпературный подогрев воздуха при относительно меньшем объеме насадки. Рационализация объема насадки приводит к уменьшению размеров регенеративной камеры и, как следствие, стоимости сооружения регенератора.

Библиографический список

1. Дзюзер, В. Я. Способы повышения энергоэффективности стекловаренных печей / В. Я. Дзюзер // Стекло и керамика. — 2012. — № 1. — С. 11–14.
2. Дзюзер, В. Я. Граничные условия для расчета кладки и насадки регенератора стекловаренной печи / В. Я. Дзюзер // Стекло и керамика. — 2013. — № 7. — С. 7–10.

3. Дзюзер, В. Я. Огнеупоры для регенератора стекловаренных печей / В. Я. Дзюзер // Огнеупоры и техническая керамика. — 2008. — № 6. — С. 22–26. ■

Получено 21.11.13
© В. Я. Дзюзер, 2014 г.

УДК 661.845:666.3

СОСТОЯНИЕ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ И НЕОБХОДИМОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА В РОССИИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА БЕРИЛЛИЯ

В России большой объем бериллийсодержащего сырья. Керамика на основе ВеО обладает широким спектром благоприятных физико-химических свойств. Имеется большая потребность народного хозяйства и обороны в изделиях из керамики. С учетом этого имеется необходимость строительства в России завода по производству керамики на основе оксида бериллия.

Ключевые слова: керамика, оксид бериллия, физико-химические свойства, бериллийсодержащая руда, бериллиевые минералы, берилл, прогнозируемые потребности в бериллии.

Уникальные свойства бериллия и его оксида обуславливают их применение в целом ряде высокотехнологичных производств. Металлический бериллий, его сплавы, оксидная керамика и композиционные материалы на основе бериллия находят широкое применение в атомной, аэрокосмической, электротехнической, электронной, автомобильной и других областях современной техники [1–13].

В СССР главными потребителями бериллия были атомная и ракетно-космическая промышленность. Гражданским областям промышленности материалы на основе бериллия не поставлялись, это ограничивало их широкое потребление, которое оставалось в несколько раз ниже, чем в США. Производство бериллиевых продуктов в США в пересчете на металл составляло 200–227 т в год, в то время как в СССР оно ограничивалось 30 т в год [2]. Например, структура потребления бериллия в США в 1994 г. складывалась из следующих составляющих [3]:

- сплавы и оксид для электронных компонентов различных схем, включая атомную энергетику, — 56 %;
- авиационная и ракетно-космическая промышленность — 18 %;
- электротехника и точная механика — 16 %;
- безыскровой инструмент, оптика и прочие сферы применения — 10 %.

Следует отметить, что в настоящее время в Китае построены и запущены в производство два достаточно крупных завода по производству металлического бериллия и бериллиевой керамики, продукция которых продается на мировом рынке

[10]. Сведения о работе зарубежных фирм, ранее производивших металлический бериллий, бериллиевые лигатуры и ВеО-керамику, отсутствуют.

Вследствие снижения потребности в бериллии для военной отрасли производство первичного бериллия сократилось, и количество бериллиевой продукции на мировом рынке, по данным на 2000 г., не превышало 470 т [3]. При этом производители стремятся максимально использовать вторичный бериллий, получаемый из отработанных изделий и отходов. Данные по производству бериллиевой продукции на мировом рынке в настоящее время отсутствуют.

Бериллий и изделия из оксидной керамики в России не производятся, хотя многие предприятия, особенно ВПК, в последнее время испытывают большую потребность в них [10]. Следует ожидать, что по мере экономической стабилизации России, развития новых технологий и расширения областей применения бериллия и оксидной керамики потребность промышленности в металлическом бериллии и оксидной керамике на его основе будет возрастать. В этой связи представляют интерес состояние минерально-сырьевой базы бериллия в России и разработки новых технологий переработки бериллиевого сырья с целью организации в России собственного производства металлического бериллия, лигатур на его основе и оксидной бериллиевой керамики. Отсутствие собственного бериллиевого производства ставит Россию в зависимость от импорта этой продукции. Для обеспечения потребности в этой продукции в России за счет импорта, по данным на 2000 г., требуется более 800 млрд руб. в год [4].

Оксид бериллия ВеО встречается в природе в виде редкого минерала бромеллита, который не представляет для промышленности большого интереса вследствие его исключительно малого содержания в земной коре. В настоящее время



В. С. Кийко
E-mail: v.kijko@mail.ru

известно около 50 бериллиевых минералов, среди которых минерал берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ наиболее распространен в земной коре и широко используется промышленностью с целью получения бериллия и оксидной керамики [6, 7]. Известны разновидности берилла: изумруд, аквамарин, гелиодор, ростерит, давидсонит, марганит, геленит, воробьевит и другие, различающиеся по химическому составу (количеству BeO), цвету, типам и параметрам кристаллической решетки. Среди часто встречающихся бериллийсодержащих минералов следует отметить минерал хризоберилл и его разновидность александрит [6–9].

В центральной Европе руды бериллия добывают в Баварско-Бемской пограничной области. По данным на 2000 г., на западе добывают около 1000 т в год бериллийсодержащей руды. Около 80 % ее идет на получение бериллиевых лигатур, 20 % — на производство бериллиевой керамики [1–4].

В России первое месторождение драгоценных бериллов было открыто в 1668 г. в районе Мурзинки на Среднем Урале вблизи г. Нижнего Тагила. В 1831 г. появилось сообщение о находке первых изумрудов и бериллов близ г. Екатеринбург (Малышевское месторождение). При формировании земной коры бериллий концентрировался в пегматитовых жилах и линзах в местах кристаллизации гранитов [6, 7].

В СССР были открыты большие запасы минерала берилла в горах Восточно-Казахстанской области, в районе г. Усть-Каменогорска. Для нужд атомной и электронной промышленности в г. Усть-Каменогорске были построены два сравнительно крупных завода (Ульбинский металлургический завод и завод «Керамика», ныне ТОО «Казметизпром») по производству металлического бериллия, бериллиевых лигатур и BeO-керамики. В этом городе была сосредоточена вся промышленная база по производству металлического бериллия и BeO-керамики в СССР. В настоящее время эти заводы, принадлежащие Республике Казахстан, возобновили выпуск продукции, в основном для удовлетворения потребностей промышленных предприятий России. Ульбинский металлургический завод занимается производством металлического бериллия и лигатур на его основе, ТОО «Казметизпром» — выпуском различных изделий из BeO-керамики [10].

По запасам бериллиевых руд Россия занимает одно из первых мест в мире. Промышленными источниками бериллия служат как его собственные месторождения, так и комплексные месторождения, в которых бериллий является попутным компонентом [1, 2, 6–9].

Рудные тела представлены преимущественно метасоматическими и штокверковыми залежами разнообразной формы, которые оконтуриваются по результатам опробования [1]. В настоящее время Госбалансом России учтены запасы бериллия по 35 месторождениям, в их числе 8 — с за-

балансовыми запасами. По величине запасов месторождения разделяются на пять групп, тыс. т BeO: 1) уникально крупные >50; 2) очень крупные 20–50; 3) крупные 5–20; 4) средние 1–5; 5) мелкие <1. По содержанию BeO выделяют богатые руды — >0,6 BeO, рядовые — 0,3–0,6, бедные — 0,1–0,3 и убогие — 0,04–0,10 мас. % [1]. Для бериллиевых месторождений минимальное промышленное содержание в рудах составляет 0,20–0,35 мас. %; из комплексных руд попутный Be рентабельно извлекать и при более низком содержании (0,05–0,10 мас. %) [2].

По промышленным типам запасы распределяются следующим образом, мас. %: в редкометаллических пегматитах 43,3, в кварцевожилых зонах и штокверках 0,3, в берилл-слюдных метасоматитах и зонах дробления 32,8, во флюоритовых метасоматитах 14,6, в наиболее богатых берtrandит-фенакит-флюоритовых метасоматитах 8,9. При этом большая часть запасов бериллия (91,4 мас. %) заключена в комплексных рудах с большим содержанием Li, Ta, W, Mo, CaF_2 , характеризующихся низким (0,03–0,3 мас. %) содержанием оксида бериллия [1].

По содержанию бериллия наиболее перспективными в настоящее время являются Ермаковское флюорит-фенакит-берtrandитовое и Завитинское пегматитовое тантал-литиевое месторождения с попутным извлечением бериллия, находящиеся в Забайкальском регионе. Ермаковское месторождение в 1979–1989 гг. активно разрабатывалось Забайкальским ГОКом Минсредмаша СССР. Получаемый высокосортный по бериллию концентрат вывозился на Ульбинский металлургический завод, где использовался в качестве добавки при переработке низкосортных бериллиевых концентратов других месторождений [1]. Существующие и прогнозируемые потребности в бериллии в России на ближайшие 10–15 лет могут быть удовлетворены за счет возобновления добычи руд Ермаковского и Завитинского месторождений [1]. В качестве резервного объекта следует отметить крупное по запасам Ауникское флюорит-берtrandит-фенакитовое месторождение, где возможно выделение блоков с содержанием 0,3–0,4 мас. % BeO. Небольшие по величине прогнозны ресурсы Оротского берtrandитового месторождения представлены легкообогатимыми рудами (0,44 мас. % BeO), но их отработка затруднена сложной морфологией рудных тел [1].

В Алтае-Саянском регионе выявлены берилл-фенакитовое Снежное и берилловое Кызырское месторождения с высоким качеством руд (0,90 и 0,38 мас. % BeO соответственно). Разработка этих месторождений вряд ли возможна в ближайшие годы из-за их нахождения в труднодоступных горных районах [1].

В качестве возможного источника бериллия на ближайшие годы рассматриваются крупнейшие комплексные Li-Be-флюоритовые месторождения Вознесенского рудного поля с содержанием

BeO 0,061 мас. %, которые обрабатывает Ярославский ГОК. В отвалах флотации после извлечения флюорита содержание BeO повышается до 0,086 мас. % [1].

Кроме этих, в промышленный оборот можно вовлечь складированные в Госрезерве низкосортные бериллиевые концентраты, большие объемы которых скопились при эксплуатации Вознесенского, Малышевского, Завитимского и других месторождений [1].

Восточно-Уральский регион представлен двумя месторождениями — Малышевским и Боевским. Малышевское месторождение уже в значительной степени отработано, и его разработка переориентирована на добычу изумрудов, попутно с которыми рентабельно извлекать рудоразборный берилл. В 130 км к югу разведано Боевское месторождение с крупными запасами бедных руд (0,122 мас. % BeO и 14–15 мас. % CaF₂), в котором можно выделить для первоочередной добычи блоки с содержанием BeO до 0,4 мас. % [1].

Единственное в России Малышевское месторождение бериллиевой руды находится недалеко от г. Асбеста, в муниципальном образовании пос. Малышева. Последние годы на месторождении добывали только драгоценные и полудрагоценные камни, в первую очередь — изумруды. Добываемые камни очень дороги, так как отличаются редким в природе желтоватым оттенком, особенно изумруды массой более пяти каратов, которые порой на рынке ценятся дороже алмазов. Но даже при столь высоких ценах на изумруды добыча их на Малышевском месторождении плохо окупалась, и предприятия, которые его разрабатывали, часто менялись. Как доказывали специалисты, рентабельной добыча руды здесь могла стать только при ее комплексном использовании. Но инвесторы, способные на внедрение таких процессов, долго не объявлялись [14, 15].

Малышевское месторождение входит в тройку крупнейших в мире месторождений изумрудов вместе с Африканским изумрудным поясом и залежами самоцветов в Колумбии и Бразилии. Основными минералами, присутствующими в руде, является берилл в виде изумруда и александрита. Ранее в СССР рудник вел добычу изумрудов, выпускал бериллиевый концентрат, который использовался на Ульбинском металлургическом заводе в г. Усть-Каменогорске для производства изделий из бериллийоксидной керамики, а также для получения металлического бериллия и лигатур на его основе. В последнее время на Малышевское месторождение пришел новый инвестор — ГУП «Калининградский янтарный комбинат». Он начал восстанавливать горные выработки и шахтные стволы, а также параллельно налаживать переработку здешних руд. Преобладающим в руде является минерал берилл. Уже в 2013 г. добыто около 100 тыс. т руды. К 2018 г. рудник планирует выйти на проектную мощность, которая составляет 400 тыс. т руды в год. Правительство Свердлов-

ской области и владелец Малышевского рудника ГУП «Калининградский янтарный комбинат» планируют организовать комплексную переработку бериллийсодержащей руды с извлечением в первую очередь драгоценных камней: изумрудов и александритов с получением металлического бериллия, его гидроксида, а также редкоземельных металлов и других присутствующих в рудах месторождения полезных ископаемых [14, 15]. Вероятно, запуск Малышевского месторождения в работу приведет к освоению новой технологии переработки бериллиевого сырья и к организации производства изделий из BeO-керамики в России.

Первоочередной задачей на ближайшие годы является выявление новых месторождений бериллиевых руд, проведение прогнозных исследований по всей территории России [1], а также создание в России заводов по производству BeO-керамики [10].

В этой связи актуальны разработка новой технологии вскрытия бериллийсодержащего сырья, изучение физико-химических свойств и применения оксидной бериллиевой керамики в новых областях техники и специального приборостроения [10].

Керамика на основе оксида бериллия обладает уникальными физико-химическими свойствами, сочетающими высокие химическую, термическую, радиационную стойкость, теплопроводность, прозрачность для вакуумного ультрафиолетового, видимого, инфракрасного рентгеновского, сверхвысокочастотного излучений, что делает ее перспективным материалом для применения в электронике, новых областях техники и специального приборостроения [10–13].

В связи с возможным широким применением бериллиевой керамики в народном хозяйстве и военном деле актуальна задача не только сохранения существующей технологии получения порошков и керамики, но и совершенствования ее на основе глубокого исследования физико-химических и технологических свойств BeO [10]. Известно, что качество BeO-керамики определяется физико-химическими свойствами исходных BeO-порошков, которые во многом зависят от свойств исходного сырья. Исходным сырьем часто являются гидроксид (ГБ) β -Be(OH)₂ или основной карбонат бериллия (ОКБ) $x\text{BeCO}_3 \cdot y\text{Be(OH)}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. На свойства порошков BeO оказывают значительное влияние такие технологические особенности, как дегидратация и диссоциация ГБ или ОКБ при нагревании их на воздухе, в инертном газе или вакууме [10].

Оксид бериллия обладает высокой чувствительностью к примесной фазе. Основная часть примесей в керамике BeO располагается на гранях микрокристаллов и пор, образуя поверхностные микроструктуры, некоторая часть примесей изоморфно замещает бериллий в катионной подрешетке. Например, примеси железа в

количестве 10^{-2} – 10^{-1} мас. % при определенных термодинамических условиях способны оказывать значительное влияние на микроструктуру BeO-керамики, прочность, скорость роста кристаллов, плотность и эксплуатационные характеристики, особенно при применении изделий в СВЧ-технике. Примеси редкоземельных металлов, B_2O_3 и TiO_2 способны оказывать значительное влияние на квантовую эффективность стационарной рентгенолюминесценции, импульсной катодолюминесценции, экзоэлектронной эмиссии, на электрофизические свойства, на характеристики керамики пропускать и поглощать СВЧ-излучение [10].

В производстве порошка BeO и керамики на его основе имеет место малоизученная нестабильность их технологических и эксплуатационных свойств, что в конечном итоге сопровождается браком готовых керамических изделий вследствие излишней пористости, малой механической прочности и разнотекстурной микроструктуры [10].

В промышленности широко используется порошок BeO чистотой 99,9 мас. %. Существуют три различных диапазона размеров частиц порошка BeO. Субмикронный порошок BeO (со средним размером зерна 1–2 мкм) использовался ранее преимущественно для изготовления BeO- UO_2 топливных элементов. Порошок BeO со средним размером микрокристаллов 2–8 мкм применяется при изготовлении различных изделий из керамики чистотой от 96 до 99,6 мас. % [6]. Порошок BeO со специфическим распределением микрокристаллов по размерам используется вместе с органикой (эпоксидной смолой) для получения заливных компаундов или покрытий высокой теплопроводности. При этом теплопроводность таких покрытий может увеличиваться в 10–20 раз [6].

Спеченная керамика, как правило, имеет чистоту 99,5 мас. %, по специальным требованиям может быть изготовлена керамика с еще более высокой чистотой [6].

Необходимо остановиться на перспективах применения BeO-керамики в различных областях современной техники [10]. В настоящее время изделия из BeO-керамики, полученной по традиционной технологии (методами полусухого прессования или шликерного литья) широко применяются в качестве [6, 10–13]:

- огнеупорного материала в специальной металлургии (для плавки металлического берилля, урана и драгоценных металлов);

- изоляторов-теплопроводов, подложек-кристаллодержателей мощных транзисторов и микросхем в электронной, радио- и электротехнической промышленности для диссипации тепла, выделяемого при работе радиоэлементов функциональной электроники;

- окон и изоляторов для СВЧ-техники;

- подложек для мощных СВЧ-транзисторов и сверхбольших интегральных схем;

- конструктивных элементов для ламп бегущей волны;

- материала тепловыделяющего матричного элемента в ядерных реакторах;

- отражателя нейтронов, нейтронных фильтров, а с примесями (например, бора) для защиты от нейтронов различных энергий.

В связи с развитием технологии получения плотной оптически прозрачной BeO-керамики (чистой и модифицированной определенными примесями) с физико-химическими свойствами, близкими к монокристаллическому BeO, нами развивается целый ряд новых направлений [10–13] для использования керамики в качестве:

- сцинтилляторов для тканееквивалентных сцинтилляционных дозиметров нового поколения (более надежных, дешевых и технологичных);

- рабочего вещества для тканееквивалентных термостимулированных люминесцентных, экзоэмиссионных и электронного парамагнитного резонанса дозиметров ионизирующего излучения;

- диэлектрических разрядных трубок резонаторов и полых диэлектрических волноводов для газовых ОКГ широкого спектрального диапазона (от УФ до ИК области спектра);

- высоковольтных изоляторов в установке по получению высокотемпературной замагниченной водородной плазмы (термоядерной реакции) в системе с магнитным обжатием (проект МАГО, Российский федеральный ядерный центр), а также высокотемпературных электрических изоляторов для токопроводящих контактов графитовых испарителей металла, работающих при температуре около 2200 К;

- материала в виде прозрачной BeO-керамики с высокими энергетическими характеристиками катодолюминесценции для создания нового поколения отражающих электронно-лучевых трубок;

- материала пробирного камня для пробирного надзора;

- материала брони для бронежилетов и броне-техники.

Применение керамики BeO в СВЧ-технике, электронике, авиации, ракетах и реактивных снарядах свидетельствует о широких возможностях ее использования в машиностроении и военной промышленности. В связи с этим возникает необходимость разработки технологии получения нанопорошков на основе BeO (например, в результате термовакuumного разложения ГБ); детального изучения их структурных, геометрических и физико-химических свойств; установления причинной связи дефектной структуры Be-керамики (полученной методами полусухого или высокотемпературного прессования, а также шликерного литья) со свойствами исходных порошков; исследования влияния примесей на геометрическую и электронную структуру BeO, на способность

керамики BeO пропускать или поглощать ультразвук, электрический ток и электромагнитное излучение в широком спектральном диапазоне, на ее ядерные, люминесцентные, экзотермические, эксплуатационные свойства. Следует также определить области применения в лазерной технике, дозиметрии ионизирующего излучения и различных областях разрабатываемой современной техники [10–13].

Библиографический список

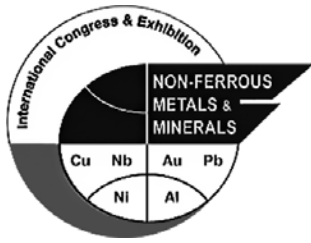
1. **Куприянова, И. И.** Состояние сырьевой базы бериллия в России и задачи ее оптимизации / И. И. Куприянова, Е. П. Шпанов, В. И. Новикова // Минеральное сырье (ВИМС). — 2000. — Т. 1, № 6. — С. 116–123.
2. **Усова, Т. Ю.** Бериллий / Т. Ю. Усова, В. А. Названова // Новое в развитии минерально-сырьевой базы редких элементов. — М.: ИМГРЭ, 1991. — С. 5–19.
3. **Михайлов, Ю. М.** Новые направления в технологии первичной переработки бериллиевого сырья / Ю. М. Михайлов, В. А. Пчёлкин, Ю. И. Остроушко [и др.] // Стратегия использования и развития минерально-сырьевой базы редких металлов России в XXI веке // Минеральное сырье (ВИМС). — 2000. — Т. II, № 7. — С. 138–145.
4. **Журкова, З. А.** Физико-химические основы комплексной переработки флюорит-бериллиевых концентратов / З. А. Журкова, Г. И. Костенко // Стратегия использования и развития минерально-сырьевой базы редких металлов России в XXI веке // Минеральное сырье (ВИМС). — 2000. — Т. II, № 7. — С. 89–93.
5. Федеральная целевая программа «Добыча, производство и потребление лития и бериллия...» / Постановление правительства РФ от 10 ноября 1996 г., № 1345 // Российская газета. № 228 (1588), 28 ноября 1996 г.
6. **Беляев, Р. А.** Окись бериллия / Р. А. Беляев; изд. 2-е, перераб. и доп. — М.: Атомиздат, 1980. — 224 с.
7. **Беус, А. А.** Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений / А. А. Беус. — М.: Изд-во АН СССР, 1960. — 198 с.
8. **Куприянова, И. И.** Бериллий России: состояние, проблемы развития и освоения минерально-сырьевой базы: обзорная информация / И. И. Куприянова, Е. П. Шпанов, М. И. Новикова, З. А. Журкова. — М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1996. — С. 39.
9. **Куприянова, И. И.** Минеральное сырье. Бериллий: справочник / И. И. Куприянова, Е. П. Шпанов, М. И.

Таким образом, учитывая наличие большого объема бериллийсодержащего сырья, широкий спектр благоприятных физико-химических свойств керамики на основе BeO, большое количество направлений возможного применения, а отсюда ее важность для народного хозяйства и обороны, необходимо строительство в России (например, в Свердловской области) завода по производству керамики на основе оксида бериллия.

- Новикова [и др.]. — М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1998. — С. 43.
10. **Кийко, В. С.** Керамика на основе оксида бериллия: получение, физико-химические свойства и применение / В. С. Кийко, Ю. Н. Макурин, А. Л. Ивановский. — Екатеринбург: УрО РАН, 2006. — 440 с.
11. **Кийко, В. С.** Теплопроводность и скорость распространения ультразвука в керамиках на основе оксида бериллия / В. С. Кийко, И. Р. Шеин, Н. А. Желонкин [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 4/5. — С. 45–48.
12. **Макурин, Ю. Н.** Монокристаллы и светопрозрачная BeO-керамика для электронной техники / Ю. Н. Макурин, В. С. Кийко, И. Р. Шеин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 5. — С. 21–25.
- Makurin, Yu. N.** Single crystals and light-transmitting BeO-ceramic for electronic technology / Yu. N. Makurin, V. S. Kiiko, I. R. Shein [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 3. — P. 167–171.
13. **Акишин, Г. П.** Свойства оксидной бериллиевой керамики / Г. П. Акишин, С. К. Турнаев, В. С. Кийко [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 10. — С. 42–47.
- Akishin, G. P.** Composition of beryllium oxide ceramics / G. P. Akishin, S. K. Turnaev, V. S. Kijko [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 51, № 5. — P. 377–381.
14. **Абрамова, Е. Н.** Спасение «Изумрудного города» / Е. Н. Абрамова // Областная газ. (Свердловская обл.). — 2011. — 6 дек.
15. **Соломатов, С. И.** Как забрать бериллий / С. И. Соломатов // Областная газ. (Свердловская обл.). — 2012. — 20 янв. ■

Получено 15.10.13
© В. С. Кийко, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



VI Международный Конгресс и Выставка «Цветные металлы-2014»

16–19 сентября 2014 г.
г. Красноярск, Россия

<http://nfmsib.ru/>









Поздравляем юбиляра

К 50-ЛЕТИЮ ЮРИЯ НИКОЛАЕВИЧА ЛЕБЕДЕВА

В феврале 2014 г. исполняется 50 лет члену совета директоров, генеральному директору ОАО «Сухоложский огнеупорный завод» Юрию Николаевичу Лебедеву.

Ю. Н. Лебедев родился в г. Сухой Лог Свердловской области в семье рабочих.

После окончания Уральского политехнического института им. С. М. Кирова по специальности «Химическая технология керамики и огнеупоров» Юрий Николаевич начал в 1986 г. трудовую деятельность на Сухоложском огнеупорном заводе мастером в обжиговом цехе. С 1988 г. Ю. Н. Лебедев работал заместителем начальника прессоформовочного цеха, затем начальником обжигового цеха. В процессе работы Юрий Николаевич приобрел опыт руководителя, показал себя ответственным, грамотным, творческим, инициативным специалистом, что обусловило назначение его в 2003 г. на должность директора по производству, сбыту и экономике — заместителя генерального директора, а с 2007 г. Ю. Н. Лебедев — генеральный директор ОАО «Сухоложский огнеупорный завод», являющегося градообразующим предприятием городского округа Сухой Лог, занимающего второе место по объему налогов в бюджет городского округа.

Юрию Николаевичу присущи деловитость, коммуникабельность, умение управлять трудовым коллективом в сложных экономических ситуациях. В 2005 г. под его руководством проведена первая научно-техническая конференция по теме «Теплоизоляционные материалы производства ОАО «Сухоложский огнеупорный завод», развитие новых технологий, способы применения муллитокремнеземистых теплоизоляционных материалов и изделий на их основе в цветной металлургии как альтернатива асбесту и асбестосодержащим материалам» с участием 25 предприятий металлургической и огнеупорной промышленности России и ближнего зарубежья.

В 2006 г. на базе ОАО «Сухоложский огнеупорный завод» под руководством Ю. Н. Лебедева было создано совместное предприятие ООО «Морган Термал Керамикс Сухой Лог» по производству стекловолокна и изделий на его основе с целью обеспечить металлургию новейшими теплоизоляционными материалами и изделиями, ранее закупаемыми металлургами за рубежом.



Ю. Н. Лебедев принимает непосредственное участие в разработке и реализации целевых программ развития акционерного общества. Под его руководством внедряются новые технологии, проводятся постоянная реконструкция и техническое перевооружение производства, успешно реализуется политика улучшения качества выпускаемой продукции, осуществляется компьютеризация технологических процессов, совершенствование управления производством, проведена полная реорганизация организационной структуры акционерного общества с применением новых систем взаимодействия структур и подразделений.

В сложных ситуациях особенно сильно проявляются личностные качества Юрия Николаевича, такие как творческая инициатива и поиск новых решений поставленных задач, способность к компромиссным шагам с партнерами по бизнесу, целеустремленность в выбранном пути развития производства, что характеризует его как высококвалифицированного специалиста и управленца.

Система менеджмента качества акционерного общества отвечает высоким требованиям международного стандарта ISO 9001. Являясь представителем руководства в работе по качеству, Юрий Николаевич успешно проводит политику в области повышения качества, отличающуюся разработкой новых требований в достижении удовлетворения пожеланий потребителей продукции, развитии внутренних процессов организации, привлечении новых потребителей.

Современный руководитель должен обладать высоким уровнем социальной ответственности. Юрий Николаевич постоянно проявляет заботу о развитии социальной сферы акционерного общества. На предприятии работает Совет ветеранов. Пенсионерам гарантирована помощь в решении социально-бытовых проблем, к знаменательным датам им оказывается материальная помощь, проводятся тематические вечера. Под эгидой Совета ветеранов работает музей акционерного общества: знакомит подрастающее поколение с историей предприятия, с его трудовыми традициями, лучшими работниками. Музей считается лучшим в городе, его посещают не только работники предприятия, но и студенты, учащиеся образовательных учреждений города и района. Под патронажем Юрия Николаевича проведена полная реконструкция музея.

Не забыта и молодежь, которая составляет 30 % от численности предприятия, по инициативе Ю. Н. Лебедева создана молодежная организация.

Сохранена и постоянно реконструируется база отдыха «Бережок», куда выезжают на отдых трудовые коллективы, проводятся спортивно-массовые мероприятия, справляются свадьбы, юбилеи. В последние годы — это место проведения праздничных мероприятий в честь Дня металлурга.

Любовь к работе Юрий Николаевич привил и своим детям, которые пошли по стопам отца. Старший сын работает инженером-технологом в ОАО «Сухоложский огнеупорный завод», младший сын — студент Уральского федерального университета.

Юрий Николаевич Лебедев — автор рационализаторских предложений, научных статей, участвует в работе Ассоциации производителей и потребителей огнеупоров, является членом редакционного совета журнала «Новые огнеупоры».

За достигнутые успехи Ю. Н. Лебедев удостоен званий «Заслуженный металлург Российской Федерации» (2013 г.), «Ветеран труда завода» (2011 г.), награжден Почетной грамотой Министерства металлургии Свердловской области и областного комитета ГМПР (2002 г.), Почетной грамотой Правительства Свердловской области (2006 г.), Почетной грамотой Министерства промышленности и торговли Российской Федерации (2011 г.), знаком Свердловской областной организации ГМПР «За развитие социального партнерства» (2011 г.).

*Коллективы ОАО «Сухоложский огнеупорный завод»,
ООО «Морган Термал Керамикс Сухой Лог», редакционная коллегия
и редакция журнала «Новые огнеупоры» поздравляют юбиляра
и желают ему здоровья, успехов, высоких
профессиональных достижений.*





А. Г. Головки, К. Т. Н. Е. И. Гордеев, Д. Т. Н. В. И. Золотухин,
Д. А. Провоторов (✉)

ООО НПП «Вулкан-ТМ», г. Тула, Россия

УДК 621.746.328-33:669.18.046.518

СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ И ЛИТЕЙНЫХ ПРОИЗВОДСТВ*

Рассмотрены новейшие разработки ООО НПП «Вулкан-ТМ» в области разлива через шибберные системы. Приведены данные об эксплуатации новой модели шибберного затвора ВТ-60/80 на отечественных металлургических предприятиях. Рассмотрено современное оборудование для изготовления неформованных огнеупоров, позволяющее производить продукцию, не уступающую по качеству импортным аналогам.

Ключевые слова: шибберный затвор, огнеупорный материал, металлургия, литейное производство, вибрационное оборудование, смеситель.

Современной тенденцией развития металлургического производства стран СНГ является строительство новых и реконструкция действующих металлургических и литейных предприятий, использующих высокопроизводительные технологические модули: дуговую печь, установку ковш-печь, многоручьевые МНЛЗ или автоматические литейные линии. Широкое применение различных методов внепечной обработки металла требует использования высокостойких футеровок, донной продувки металла, а также ковшей для разлива стали с шибберными системами взамен устаревших ковшей со стопорами.

Российское научно-производственное предприятие «Вулкан-ТМ» (г. Тула) с 1997 г. осуществляет комплектную поставку оборудования для внепечной обработки металла и современных шибберных систем для сталеразливочных ковшей вместимостью от 2 до 360 т.

НПП «Вулкан-ТМ» имеет богатый многолетний опыт внедрения сталеразливочных систем в России и за рубежом, при этом в последнее время все чаще сталкивается с такими ситуациями на предприятиях, как переход на разливку металла из ковшей большей вместимости, расширение производства и модернизация металлургических и литейных цехов, переход на использование огнеупоров для другого типоразмера шибберных затворов и, как правило, огнеупоров с улучшенными физико-химическими свойствами. В таких

ситуациях немаловажным вопросом является минимизация затрат, связанных с адаптацией шибберных затворов к новым ковшам, к новым огнеупорам, к новым условиям разлива [1, 2].

Последняя разработка НПП «Вулкан-ТМ» — шибберный затвор серии ВТ-60/80 (рис. 1) с комплектом многоплавочных огнеупоров для ковшей вместимостью до 160 т прошел испытания и успешно эксплуатируется в электросталеплавильном производстве ЗАО «Нишнесергинский метизно-металлургический завод» (НСММЗ), г. Ревда, в настоящее время ведутся серийные поставки затвора.

Шибберный затвор серии ВТ-60/80 имеет модульную конструкцию и компоновку типа «книжка», он удобен в обслуживании. Замена элементов конструкции блоками позволяет сократить время обслуживания затвора на ковше. Принци-



Рис. 1. Шибберный затвор серии ВТ-60/80

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



Д. А. Провоторов
E-mail: Provotorov@vulkantm.com

пиальной особенностью затвора является оригинальный механизм фиксации огнеупорных плит, позволяющий использовать плиты различных типоразмеров, изготовленные разными производителями. Это является бесспорным преимуществом и позволяет переходить к использованию вновь появляющихся плит с другими эксплуатационными характеристиками без переоснащения парка затворов и без каких-либо доработок в их конструкциях [3].

Для различных условий эксплуатации разработаны две модификации затвора — с боковым и вертикальным открытием. Конструкция затвора позволяет устанавливать его на уже имеющиеся посадочные места, затвор может быть легко адаптирован под использование существующих на предприятии систем привода.

Затворы серии ВТ-60/80 оснащены оригинальным механизмом прижима в виде двух пружинных блоков, состоящих из жаропрочных тарельчатых пружин, вынесенных из зоны высокотемпературного нагрева.

В 2012 г. ООО НПП «Вулкан-ТМ» приняло участие в тендере на поставку шиберных затворов серии ВТ-60/80 и огнеупоров к ним в ООО «УГМК-Сталь» (г. Тюмень), в котором одержало победу. В связи с этим в настоящее время ведутся серийные поставки шиберных затворов и огнеупоров к ним для полного оснащения электросталеплавильного цеха. Запуск шиберных затворов в эксплуатацию был запланирован в марте 2013 г., с этого времени прошли успешные испытания затворов и огнеупоров к ним. По мере выхода предприятия на проектную мощность ожидается постепенное оснащение электросталеплавильного цеха новыми шиберными системами.

ООО НПП «Вулкан-ТМ» уже более десяти лет производит и поставляет формованные бетонные огнеупорные изделия для шиберного затвора сталеразливочного ковша: стакан-коллектор в металлической обечайке, гнездовой стакан, гнездовые блоки различных типов и модификаций. Предприятие использует дифференциальный подход к каждому заказчику и разрабатывает конфигурацию и материалы на продукцию непосредственно для тех условий эксплуатации, которые необходимы конкретному заказчику.

Налаживание производства огнеупорных изделий методом виброформования обусловлено достаточно недорогим способом изготовления конечного высококлассного продукта при наличии необходимого технологического оборудования. К сожалению, специализированное оборудование для данного производства в России отсутствует. Все производимое оборудование подходит только для изготовления крупногабаритных изделий, используемых в строительстве. Таким образом, ООО НПП «Вулкан-ТМ» на заре производства огнеупорных изделий способом виброформования столкнулось с задачей проектирования и изго-

товления специального оборудования: вибрационного и смесительного.

Вибрационное оборудование представляет собой вибрационный стол с направленными колебаниями с заданными амплитудой и частотой колебания рабочего органа. Были проведены исследования работы вибростолов с различными вибровозбудителями. После апробирования наиболее оптимальными показали себя вибровозбудители с пневмоприводом, которые обеспечивают регулировку режимов рабочего органа в необходимых технологических пределах.

Использование рабочих столов производства ООО НПП «Вулкан-ТМ» позволило предприятию в настоящее время изготавливать и поставлять огнеупорные изделия, по своим эксплуатационным характеристикам аналогичные продукции ведущих мировых предприятий.

Одним из основных видов оборудования, применяемого в производстве огнеупорных изделий методом виброформования, является смеситель интенсивного действия. В зависимости от того, как будет проведено перемешивание сухой смеси с водой, а также от количества добавленной воды при подготовке огнеупорной массы годные изделия получают различного качества и вида. Значение этой операции трудно переоценить во всем технологическом процессе производства изделий методом виброформования.

Учитывая необычайно высокую стоимость импортного смесительного оборудования (по стоимости соизмеримо со всем остальным оборудованием, используемым для производства виброформованных изделий), было принято решение спроектировать и изготовить смесительное оборудование силами ООО НПП «Вулкан-ТМ» совместно с Тульским государственным университетом.

В настоящее время разработаны, изготовлены и используются в производстве три вида смесителей — СИД-1, СИД-2 и СИД-3, которые позволяют



Рис. 2. Смеситель СИД-1

подготавливать огнеупорную массу надлежащего качества.

СИД-1 (рис. 2) — простой смеситель интенсивного действия со съемной переносной емкостью для перемешивания. Недостатками его являются сравнительно небольшая масса получаемой готовой массы (20–40 кг), а также невозможность механизировать процесс ее выгрузки.

В следующей модели — смесителе СИД-2 были учтены и устранены недостатки смесителя СИД-1. Была разработана оригинальная система донной выгрузки готовой массы из смесительной емкости. Для улучшения качества смешивания смеситель СИД-2 оснастили регулятором частоты вращения рабочего органа, который позволяет регулировать частоту вращения от 250 до 900 об/мин. Рабочий выход готовой массы в этом смесителе от 30 до 50 кг.

Расширение номенклатуры выпускаемых изделий, в частности крупногабаритных тяжелых изделий, подтолкнуло специалистов к созданию нового типа смесителя СИД-3 с рабочим выходом готовой массы от 80 до 120 кг. Смеситель СИД-3 также оснащен регулятором частоты вращения

рабочего органа, опрокидывающейся емкостью смешивания.

Исследования качества получаемой массы в смесителях СИД-1, СИД-2 и СИД-3 показали, что они отвечают всем требованиям, предъявляемым к смесителям данного типа: равномерное смешивание и усреднение по объему всех фракций огнеупорного заполнителя, получение однородной пастообразной массы при минимально возможном добавлении влаги, минимальное время смешивания вследствие применения интенсивного метода перемешивания огнеупорной массы.

Применение смесительного и вибрационного оборудования производства ООО НПП «Вулкан-ТМ» позволяет выпускать разнообразные по типоразмерам, а также по составам и качеству огнеупорные изделия, расширять номенклатуру производимых изделий и удовлетворять все требования заказчика. Специалисты ООО НПП «Вулкан-ТМ» постоянно совершенствуют и улучшают работу смесительного и вибрационного оборудования, доводя ее до необходимого уровня, отвечающего уровню работы импортного оборудования.

Библиографический список

1. **Провоторов, Д. А.** Современные разработки НПП «Вулкан-ТМ» для сталеразливки и внепечной обработки металла: инновации и импортозамещение / Д. А. Провоторов [и др.] // Сб. тр. 20-й Международной научно-технической конференции «Литейное производство и металлургия 2012». Минск, Ассоциация литейщиков и металлургов РБ, 2012. — С. 114–124.

2. **Золотухин, В. И.** Современные сталеразливочные системы для литейных и машиностроительных производств / В. И. Золотухин, А. Г. Головкин, Е. И. Гордеев [и др.] // Литейщик России. — 2011. — № 9. — С. 45–49.

3. **Провоторов, Д. А.** Современное оборудование для разливки и внепечной обработки стали: инновации и импортозамещение / Д. А. Провоторов [и др.] // Металлургические процессы и оборудование. — 2012. — № 3. — С. 40–45. ■

Получено 15.02.13

© А. Г. Головкин, Е. И. Гордеев,
В. И. Золотухин, Д. А. Провоторов, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



HITHERM Prague 2014 — 18-я Международная конференция по огнеупорам
13–14 мая 2014 г. г. Прага, Чехия
www.silikaweb.cz

С. В. Кутузов¹, В. В. Буряк¹, В. В. Деркач¹, д. т. н. Е. Н. Панов²,
д. т. н. А. Я. Карвацкий², к. т. н. Г. Н. Васильченко², С. В. Лелека²,
Т. В. Чирка² (✉), Т. В. Лазарев²

¹ ПАО «Укрграфит», г. Запорожье, Украина

² Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», г. Киев, Украина

УДК 662.749.2:536.2.083

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОЙ ШИХТЫ ПЕЧЕЙ ГРАФИТАЦИИ АЧЕСОНА

Приведены аппроксимированные данные по теплопроводности и удельному электрическому сопротивлению коксовой мелочи различных фракций. Разработана математическая модель печи графитации и проведены расчеты температурных полей при использовании более эффективной теплоизоляционной шихты.

Ключевые слова: теплопроводность, коксовая мелочь, печь графитации Ачесона, математическая модель.

Сущность графитации состоит в высокотемпературной обработке изделий до 2500–3000 °С в электрических печах сопротивления. Качество изготовления графитированной продукции достигается необходимой температурой процесса и равномерностью температурных условий. Равномерность распределения температур может быть достигнута путем правильного выбора в печи графитации пересыпчных и теплоизоляционных материалов, которые выполняют задачу не только теплоизолятора, но и активного сопротивления. При этом к теплоизолирующим материалам предъявляют такие требования, как высокое электрическое сопротивление, низкая теплопроводность и достаточная пористость [1].

Свойства теплоизоляции, применяемой в графитировочных печах, оказывают влияние на энергетические показатели процесса графитации. Для исследования влияния шихты на эффективность работы печи графитации необходимы данные о ее теплофизических свойствах. В работах многих авторов [2–5] приведены результаты исследований теплопроводности и удельного электрического сопротивления (УЭС) теплоизоляционных и пересыпчных материалов в зависимости от температуры, гранулометрического состава, химического состава примесей и других факторов. Однако для получения достоверных

результатов при расчетах тепловых полей печей графитации этих данных недостаточно. Это обстоятельство привело к необходимости дополнительного исследования теплопроводности и удельного электрического сопротивления углеродных сыпучих материалов с фракционным составом до 10 мм при температурах до 1000 °С в условиях, соответствующих давлению в печах графитации (27 кПа). Далее приведены результаты исследования теплофизических свойств теплоизоляционной шихты и математического моделирования температурных полей в печи графитации.

В настоящее время в печах графитации используется теплоизоляционная шихта крупностью до 10 мм, в состав которой входят сырая графитированная коксовая мелочь, опилки и песок. Однако в некоторых случаях ее использование затруднено или невозможно из-за технологических и экологических требований. Альтернативой может быть шихта на основе коксовой мелочи подобранного гранулометрического состава. С этой целью были проведены исследования температурных зависимостей теплопроводности и УЭС разных фракций. Результаты исследований представлены в виде аппроксимирующих графиков (рис. 1). Было определено, что наилучшими теплоизолирующими свойствами обладает сырая коксовая мелочь (0–2 мм).

Для адаптации численной модели и подготовки данных к использованию полученные результаты экспериментов были обработаны в виде полиномов и экстраполированы в область температур до 3000 °С. Используемая в расчетах геометрическая модель печи с заготовками показана на рис. 2. Расчетным путем получены термодинамические диаграммы печи графитации после ее отключения



Т. В. Чирка
E-mail: mustford@ukr.net

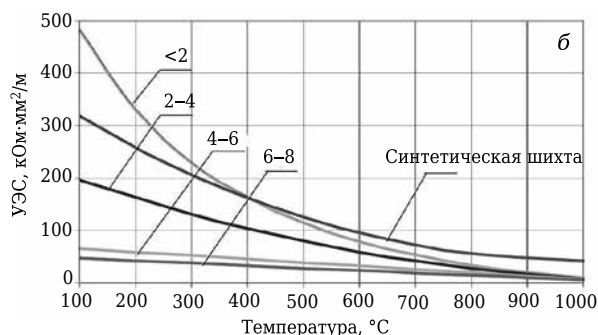
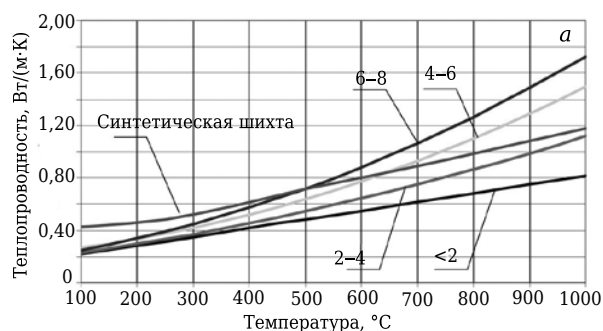


Рис. 1. Теплопроводность (а) и УЭС (б) сырой коксовой мелочи разных фракций и синтетической шихты. Размер частиц указан на кривых, мм

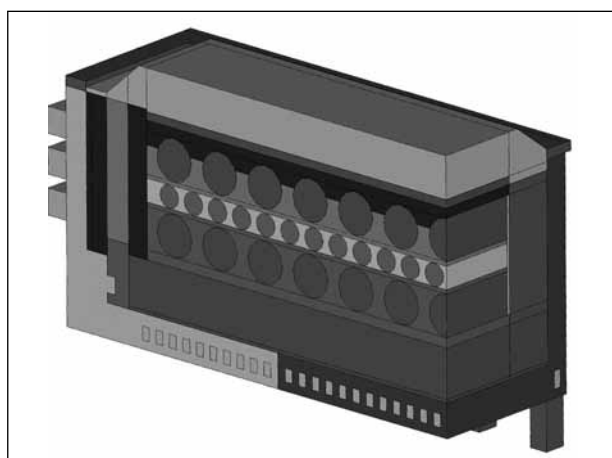


Рис. 2. Геометрическая модель печи графитации с заготовками

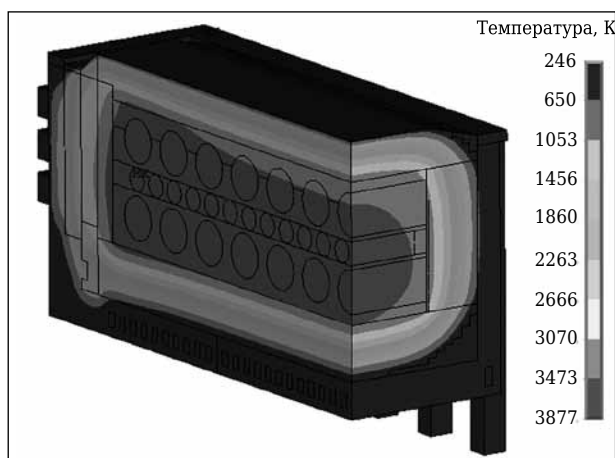


Рис. 3. Распределение температур в печи графитации

при использовании в качестве теплоизоляционной шихты сырой коксовой мелочи фракции 0–2 мм (рис. 3).

Результаты моделирования показали увеличение КПД печи графитации на 2 % и уменьшение

неоднородности температурного поля по заготовкам на конец кампании на 10 %. Использование математической модели позволяет проводить различные работы по усовершенствованию печи графитации.

Библиографический список

1. **Чичулин, Н. И.** Теплоизолирующие материалы графитировочных печей / Н. И. Чичулин, М. Ф. Огнева, О. В. Мокрушина // Совершенствование технологии и улучшение качества электродной продукции : сб. науч. тр. — Челябинск : ГосНИИЭП, 1975. — Вып. 7. — С. 176–182.
2. **Агроскин, А. А.** Тепловые и электрические свойства углей / А. А. Агроскин. — М. : Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1959.
3. **Лутков, А. И.** Тепловые и электрические свойства углеродных материалов / А. И. Лутков. — М. : Металлургия, 1990. — 176 с.

4. **Кузнецов, Д. М.** Процесс графитации углеродных материалов. Современные методы исследования : монография / Д. М. Кузнецов, В. П. Фокин. — Новочеркасск : ЮРГТУ, 2001. — 132 с.
5. **Знамеровский, В. Ю.** Влияние удельного электросопротивления пересыпки на температурный режим печи графитации // В. Ю. Знамеровский, В. В. Яшкина // Цветные металлы. — 1985. — № 2. — С. 39–41. ■

Получено 14.02.13

© С. В. Кутузов, В. В. Бурак, В. В. Деркач, Е. Н. Панов, А. Я. Карвацкий, Г. Н. Васильченко, С. В. Лелека, Т. В. Чирка, Т. В. Лазарев, 2014 г.

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

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

УДК 666.77.017:620.173.25

ЭФФЕКТИВНАЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНАЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННАЯ КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА

Рассмотрены материалы и изделия огнеупорного и конструктивно-технического назначения, полученные по безобжиговой технологии на основе многофункциональной наноструктурированной композиционной керамики.

Ключевые слова: многофункциональная наноструктурированная керамика, электроизоляционные изделия, огнеупорные трубы, теплоизоляционные изделия, огнеупорные плиты.

Технология эффективной многофункциональной керамики позволяет получать широкий ассортимент различающихся по форме, размерам и свойствам изделий, которые удовлетворяют различные требования потребителей. Важнейшая особенность технологии производства эффективной композиционной наноструктурированной керамики — возможность значительного улучшения технических характеристик материала путем регулирования его структуры качественным и количественным соотношением и размерами нанокomпонентов. На этапе сушки наночастицы связки обеспечивают упрочнение керамической массы, последующая термообработка приводит к объединению наночастиц в агрегаты и приобретению изделием заданных эксплуатационных характеристик [1].

Были проанализированы физико-химические процессы, протекающие в гетерогенных системах с участием фосфатных композиций; разработаны способы управления технологическими процессами, наблюдаемыми при нагреве фосфатных огнеупорных связующих; оценено влияние заполнителя на свойства огнеупоров; предложены методы прогнозирования адгезионных характеристик связующих и заполнителей; изучено явление пластической деформации металлофосфатов и материалов на их основе в процессе горячего прессования с последующим отверждением в технологии керамических материалов; созданы энергоэффективные способы получения огнеупорных материалов на фосфатных связующих с низким температурным коэффициентом линейного расширения [2, 3].

Некоторые минеральные порошки (оксиды алюминия, циркония, другие тугоплавкие соеди-

нения) после растворения их в ортофосфорной кислоте дают «тестообразные массы», способные отвердевать с образованием прочного наноматериала. Такие нанокomпозиции представляют большой интерес для использования в различных областях техники. Например, это жаростойкие и огнеупорные бетоны, клеи и покрытия, футеровочные и керамоподобные наноматериалы, электроизоляционные цементы и материалы, а также вяжущие и укрепляющие грунты. Проявление вяжущих свойств связано как с условиями протекания процессов, так и с химическим взаимодействием исходных компонентов и спецификой исходных веществ. Установлено, что максимальная прочность нанокерамики достигается при относительно медленном взаимодействии основных или амфотерных оксидов (катионов с небольшими ионными радиусами) с ортофосфорной кислотой, отмечено также влияние экзотермичности реакции на кристаллизацию новообразований, определена роль кислых фосфатов в процессе связывания частиц заполнителя [4]. В зависимости от состава, размеров и назначения изделий разработаны различные режимы термообработки их наноструктурированных композиций при комнатной температуре и при нагревании. Прочность наноматериала достаточно велика уже после термообработки при 120–150 °С. Для проведения этого процесса часто используют существующие в керамической промышленности сушилки. Единственным ограничивающим условием для нанокomпозиционных изделий является минимальный срок их хранения после термообработки (сушки), поэтому необходимо безотлагательное направление изделий в эксплуатацию, в условиях которой они обжигаются и приобретают необходимую водостойкость. Таким образом, технология производства и использования наноструктурированной керамики основана на управлении физико-химическими процессами формирования огнеупорных материалов.

Научно-исследовательские и прикладные работы по созданию эффективной композиционной



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

керамики позволили разработать и внедрить энергосберегающие технологии получения керамических композиционных материалов с заданными техническими свойствами на основе химических связующих и заполнителей в виде силикатов, алюмосиликатов, корунда, циркона, карбида кремния и других тугоплавких соединений. Преимущество данных технологий — низкая температура синтеза материалов по сравнению с высокотемпературным спеканием. Разработанные технологии отличаются простотой, не требуют больших энергетических и капитальных затрат, так как термообработка осуществляется в основном при комнатной температуре или нагреве до температуры не выше 700 °С. К настоящему времени созданы безобжиговая технология керамических композиционных материалов на основе оксидных и бескислородных соединений и химических связующих; технология получения композиционных полимерных материалов с заполнителями из карбида кремния и неорганических связующих (алюмохромфосфатное, алюмоборфосфатное высококонцентрированная керамическая вяжущая суспензия, высокоглиноземистый цемент); нанотехнология производства высокопористой, строительно-конструкционной, теплоизоляционной пенокерамики, позволяющая из минерального глиняного сырья получать высокопористые изделия, характеризующиеся легкостью, малой теплопроводностью, высокой конструкционной прочностью. В настоящее время по эффективной безобжиговой технологии композиционной керамики осуществляется выпуск широкого ассортимента изделий огнеупорного и конструкционно-технического назначения.

ФАСОННЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ ИЗДЕЛИЯ

Фасонные мелкоштучные электроизоляционные изделия для комплектации электрических печей, термоагрегатов и печей обжига представляют собой изоляторы с отверстиями, без отверстий, фасонные в виде втулок, спираледержатели, шайбы, стойки, полочки, клицы, капители, наконечники, колодки и др. (рис. 1). Физико-технические характеристики изделий представлены ниже:

Кажущаяся плотность, кг/м ³	≥3100
Открытая пористость, %.....	≤20
Предел прочности при статическом изгибе до термообработки, МПа:	
после пластического формования.....	≥20
после прессования.....	≥14
Температурный коэффициент линейного расширения, 10 ⁻⁴ К ⁻¹ (20–800 °С).....	4–6
Удельное объемное сопротивление при 800 °С, Ом·см.....	≥10
Электрическая прочность в течение 1 мин, кВ/мм.....	≥2 ⁹
Сопротивление изоляции при 800 °С, Ом.....	≥10 ⁶
Разрушающая нагрузка на изгиб для стержневого изолятора после термообработки до 800 °С, Н.....	≥50



Рис. 1. Фасонные мелкоштучные электроизоляционные изделия

Особосложные и большемерные фасонные огнеупорные изделия предназначены для футеровки высокотемпературных печей и применения в виде горелочных блоков печей обжига (рис. 2). Технические характеристики, форма и размеры (длина и диаметры) изделий согласуются с заказчиком.

ШАМОТНЫЕ ИЗДЕЛИЯ, БЛОКИ, ПЛИТЫ

Предназначены для кладки, футеровки печей и тепловых агрегатов с температурой службы не ниже 1650 °С (рис. 3).

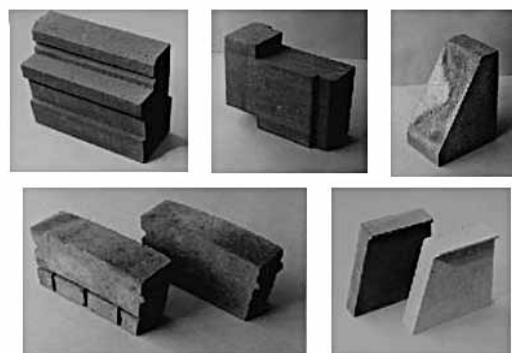


Рис. 2. Фасонные особосложные огнеупорные изделия

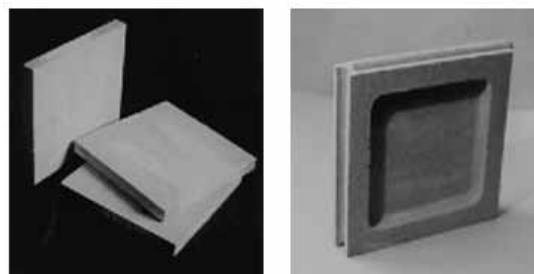


Рис. 3. Огнеупорные плиты



Рис. 4. Шамотные изделия

Изделия прямые и клиновые (рис. 4). Размеры изделий выполняются в соответствии со стандартом и по чертежам заказчика. Технические характеристики соответствуют ГОСТ 390: массовая доля Al_2O_3 не менее 28–30 %, огнеупорность не ниже 1650–1690 °С, открытая пористость не более 24 %, предел прочности при сжатии не менее 20 МПа, температура начала размягчения не ниже 1300 °С.

ОГНЕУПОРНЫЕ ТРУБКИ, ТРУБКИ-ВТУЛКИ, ЧЕХЛЫ, БУСЫ, ВТУЛКИ, ТИГЛИ

Предназначены для защиты термопар до 1700 °С (рис. 5). Технические характеристики изделий, их форма и размеры (длина и диаметры) согласовываются с заказчиком. Керамические трубы и трубки различных диаметров, в том числе длинномерные керамические трубы для нагревательных устройств (диаметр 60–80 мм, длина до 2000 мм) получают методом пластического формования [5]. Процесс приготовления пластических формовочных масс идентичен для различных видов изделий и заключается в перемешивании с вводимым связующим и вакуумировании. При необходимости в формовочные массы вводят керамическое сырье в виде зернистых заполнителей различной дисперсности. Варьирование технологических параметров позволяет получать трубчатые изделия с соответствующими для огнеупорных изделий конструкционного назначения физико-техническими характеристиками. Готовые изделия имеют следующие показатели свойств: предел прочности при сжатии не менее 50 МПа, дополнительная линейная усадка при 1200 °С не более 0,5 %, термостойкость (800 °С–вода) не менее 50 циклов, температура применения 1300 °С.

Библиографический список

1. **Беляков, А. В.** Проблемы технологии нанокерамики / А. В. Беляков // Техника и технология силикатов. — 2003. — № 3/4. — С. 39–50.
2. **Шаяхметов, У. Ш.** Фосфатные композиционные материалы и опыт их применения / У. Ш. Шаяхметов. — Уфа : РИЦ «Старая Уфа», 2001. — 176 с.
3. **Шаяхметов, У. Ш.** Особенности высокотемпературной ползучести безобжиговых керамических материалов / У. Ш. Шаяхметов, А. Г. Мустафин. — М. : Химия, 2005. — 224 с.



Рис. 5. Огнеупорные трубки, трубки-втулки, чехлы, бусы, втулки, тигли



Рис. 6. Керамомвермикулитовые плиты

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ИЗДЕЛИЯ

Керамомвермикулитовые плиты предназначены для теплоизоляции футеровок промышленных печей и тепловых агрегатов, промышленного оборудования (рис. 6). Плиты обладают следующими техническими характеристиками: плотность 500 кг/м³, предел прочности при сжатии 0,8 МПа, теплопроводность при 500 °С 0,165 Вт/(м·К), предельная температура применения 1100 °С, линейная усадка при допустимой температуре применения 0,2–0,8 %.

Разработанная технология изготовления многофункциональной композиционной керамики позволяет получать широкий ассортимент керамической продукции огнеупорного, конструкционного, строительного назначения высокого качества и с длительным сроком эксплуатации. Все разработанные изделия по техническим характеристикам не уступают импортным аналогам.

4. **Халиков, Р. М.** Химия и структура композиций на основе фосфатов / Р. М. Халиков, У. Ш. Шаяхметов, А. Г. Галаятудинов. — Уфа : РИЦ БашГУ, 2012. — 162 с.
5. **Мурзакова, А. Р.** Керамические трубчатые изделия из композиционной керамики / А. Р. Мурзакова, К. А. Васин, У. Ш. Шаяхметов // Новые огнеупоры. — 2012. — № 2. — С. 40–43. ■

Получено 19.06.13

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

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

ОАО «НИИГрафит», Москва, Россия

УДК 661.66.001.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ГРАНИЦЕ СТРУКТУРНЫХ ФАЗ УГЛЕРОДНАЯ МАТРИЦА – УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ В УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ С РАЗЛИЧНЫМ УРОВНЕМ ПЛОТНОСТИ

Исследовано изменение удельного электрического сопротивления в четырехмерно армированных углерод-углеродных композиционных материалах с разным уровнем плотности, а также влияние технологических параметров на фактор физического взаимодействия на границе раздела фаз углеродная матрица – углеродное волокно. Установлено ранжирование факторов, определяющих уровень поверхностного электрического сопротивления материала. Определены физико-механические свойства углерод-углеродных композитов с различным уровнем поверхностного электрического сопротивления.

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

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ), представляющие собой гетерогенную структуру, состоят из волокон, матрицы и пор. Структурные превращения, происходящие в углеродистом материале в зависимости от температуры и времени изотермической выдержки отражаются в изменениях физических и химических свойств.

Высокотемпературная обработка (ВТО) заготовок — неотъемлемая часть технологии углеродных материалов — является тем этапом технологических процессов производства углеродных композитов, с помощью которого регулируют не только теплопроводность, но и истинную плотность углеродного материала, его электропроводность, а также скорость окисления и другие показатели механических и химических свойств [1–5].

Цель настоящей работы — исследование электрофизическими методами физического взаимодействия углеродной матрицы и углеродного волокна в материале с различным уровнем плотности.

Объектом исследования служил композит четырехмерного армирования на основе углеродной конструкционной нити из полиакрилонитрильного (ПАН) волокна марки УКН-5000 и

углеродной матрицы из кокса каменноугольного пека. Карбонизацию проводили в печах под давлением. Принципиальная технологическая схема изготовления УУКМ описана ранее [6, 7]. После заключительного числа циклов пропитки и карбонизации под давлением заготовки проходили ВТО при температуре около 2200 °С, достаточной для достижения истинной плотности углеродного вещества матрицы $\leq 2,1$ г/см³. Затем заготовки подвергали заключительной ВТО при значительно меньшей температуре, достаточной только для завершения процессов карбонизации.

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Определение параметров кристаллической решетки графита

Выполнение рентгенофазового анализа, а также определение размеров кристаллов и области когерентного рассеяния, межплоскостных расстояний в структуре природного графита и исследуемого компонента УУКМ проводили по методике, представленной в статье [8].

Анализом диаграмм «интенсивность рефлекса — угол падения луча» в образцах УУКМ выявлено бимодальное распределение. По сопоставлению с калибровочными зависимостями для отдельных компонентов композита (углеродное волокно, кокс каменноугольного пека) соответствующие пики диаграммы отнесли к его компонентам. В результате в настоящей работе оценивали степень различия кристаллического состояния армирующего наполнителя композита и его матрицы.



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

Определение средней величины теплопроводности

Среднюю величину теплопроводности измеряли в стационарном осевом тепловом потоке по методике МИ 00200851-125–2007. Метод основан на сравнении теплопроводности исследуемого образца с теплопроводностью эталонных материалов. Для устранения конвекции измерительную кювету помещали в термостат. Максимальная расчетная погрешность эксперимента с учетом измерительных устройств и различия термосопротивления эталона и исследуемых образцов не превышала 7 %.

Определение предела прочности при растяжении $\sigma_{\text{рст}}$

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

Определение удельного электросопротивления P_s токовихревым методом

Удельное электрическое сопротивление определяли на образцах углеродного материала с механически обработанной ровной поверхностью (R_z не более 60). Метод основан на измерении величины электрического сопротивления в приповерхностном слое углеродного материала (УГМ) при помощи датчика вихревого тока, создающего на поверхности УГМ возбуждение, сила которого различна в местах изменения структуры материала.

Вихретоковый дефектоскоп используется для обнаружения поверхностных и подповерхностных дефектов в изделиях из ферромагнитных и немагнитных материалов. Дефектоскоп пред-

назначен для неразрушающего контроля, основанного на анализе взаимодействия внешнего электромагнитного поля с электромагнитным полем вихревых токов, наводимых в объекте контроля этим полем. Преимущества токовихревого метода контроля заключаются в возможности измерения через зазор от долей миллиметра до нескольких миллиметров (без контакта преобразователя и объекта) и минимальных требований к состоянию поверхности.

На первом этапе исследовали уровень поверхностного удельного сопротивления углеродных материалов различной структуры. Результаты представлены в табл. 1. Карбонизованная фенолоформальдегидная смола (техническое наименование стеклоуглерод) является прототипом углеродных матриц с низким уровнем совершенства кристаллической структуры. Графитовые конструкционные материалы (ВПГ и РБМК) могут служить прототипом углеродной матрицы из каменноугольного пека в составе УУКМ. Разные показатели удельного электрического сопротивления при одинаковых исходных сырьевых материалах свидетельствуют о различии структуры материалов из-за неодинаковой температуры их обработки. Пиролитический графит (УПВ-1) с высокой степенью текстурирования может служить модельным углеродным веществом (прототипом) для углеродных высокомодульных и высокопрочных волокон. Как видно из данных табл. 1, уровни удельного сопротивления перечисленных материалов разнятся в несколько раз.

В табл. 2 приведены результаты измерения удельного электрического сопротивления для разных образцов одного и того же углеродного вещества. Как видно, стандартное отклонение σ результатов множественных измерений (число измерений $N = 72$) и для других совокупностей измерений, как правило, составляет не более 6 % от среднего результата P_s . Результаты последовательных множественных ($N = 6$) измерений P_s

Таблица 1. Уровень поверхностного удельного сопротивления различных углеродных материалов, определенный токовихревым методом

Материал	Особенности структуры	Среднее значение P_s , мкОм·м	Стандартное отклонение σ , мкОм·м	Коэффициент вариации, %	Уровень P_s , найденный методом пропускания тока, мкОм·м
МПП-6	Мелкозернистый изотропный графит на основе непрокаленного нефтяного кокса	14,7	0,25	1,70	14–15
ВПП	Высокоплотный графит на основе прокаленного нефтяного кокса	10,2	0,25	2,40	8–9
РБМК	Радиационно стойкий особо чистый графит на основе нефтяного пека	13,1	0,2	1,53	11–14
Десна Т-1	Высокоплотный УУКМ трехмерного армирования	16,09	0,37	1,27	11–21
УПВ-1	Пиролитический графит	4,98	0,104	2,09	3,8–4,5
ТРГ-1	Терморасширенный графит	19,4	0,8	4,12	14–18
СУ-2500	Стеклоуглерод (высокотемпературно обработанный кокс фенолоформальдегидной смолы)	29,6	0,49	1,66	41–45

Таблица 2. Результаты измерения токовыхревым методом P_s УУКМ четырехмерного армирования марки КМ-ВМ-4Д

Совокупность (число образцов)	Среднее значение P_s , мкОм·м	Стандартное отклонение, мкОм·м	Коэффициент вариации, %	Статистическое сопоставление с общей совокупностью*				
				$F_{\text{факт}}$	$F_{\text{табл}}$	$t_{\text{факт}}$	$t_{\text{табл}}$	заключение
Из 12 деталей ($N = 24$)	18,92	0,763	4,03	—	—	—	—	—
1-я из двух комплектующих деталей одной сборки ($N = 12$)	18,05	1,138	6,15	2,225	2,74	1,11	2,074	Значимо не разнятся
2-я из двух комплектующих деталей одной сборки ($N = 12$)	17,6	0,871	4,94	1,3	2,74	4,299	2,074	Средние значимо разнятся
3-я из двух комплектующих деталей одной сборки ($N = 12$)	18,9	0,490	2,59	2,425	2,74	1,11	2,074	Значимо не разнятся
4-я из двух комплектующих деталей одной сборки ($N = 12$)	21,15	0,555	2,60	1,89	2,74	9,658	2,074	Средние значимо разнятся
Одна деталь из 1-й сборки ($N = 6$)	17,1	0,606	3,54	1,585	2,74	5,791	2,074	Средние значимо разнятся
Одна деталь из 2-й сборки ($N = 6$)	19,0	0,577	3,04	1,749	2,74	0,264	2,074	Значимо не разнятся
Одна деталь из 4-й сборки ($N = 6$)	20,8	0,606	3,54	2,225	2,74	5,982	2,074	Средние значимо разнятся

* F — критерий Фишера; t — критерий Стьюдента.

на одном образце материала имеют погрешность не более 4 % от средней величины.

Технологические операции. Принципиальная технологическая схема процесса и основного оборудования, на котором исследовали влияние высокотемпературной обработки на свойства углеродного композита, представлена в публикации [9].

Высокотемпературную обработку образцов УУКМ проводили в камере электровакуумной водоохлаждаемой печи (диаметр рабочей зоны 40 мм, ее длина 1300 мм). Температурный диапазон от (2170 ± 30) до (2900 ± 50) °С. На отдельных выбранных уровнях рабочих температур осуществляли изотермические выдержки от 1 до 17 ч (± 30 мин). Температуру внутри рабочей камеры печи измеряли при помощи оптического пирометра «Проминь», показатели фиксировались с поверхности графитового нагревателя через кварцевое стекло смотрового окна. Отклонение от истинного значения температуры, обусловленное такими факторами, как индивидуальная чувствительность оператора, поглощение среды и стекла в окне измерения, неточность учета степени черноты тела и другие, менее значимые факторы, составляло от -40 до +10 °С от номинального значения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Работу проводили в двух направлениях:

– исследование изменения поверхностного электрического сопротивления в материале от

количества производственных циклов пропитки – карбонизации под давлением;

– исследования на четырех видах материала: стандартном УУКМ (ТУ 1916-036-00200851–2010) марки КМ-ВМ-4Д; УУКМ марки КМ-ВМ-4ДТ с повышенным уровнем теплопроводности; модельные образцы УУКМ структуры 4Д, термически обработанные по экспериментальным режимам; УУКМ структуры 4Д с пониженными физико-механическими характеристиками.

Для последних образцов характерно «вытягивание» стержней из объема рабочей зоны во время испытаний при растяжении. Общий вид такого разрушения показан на рис. 1. Характер разрушения образцов свидетельствует о недостаточно высокой прочности компонентов композита на границах раздела углеродный жгут – углеродная матрица. Технологической причиной такого состояния материала была относительно пониженная температура до 2100 °С вместо (2170 ± 30) °С термической обработки на одном или двух промежуточных технологических переделах формирования углеродной матрицы. Как правило, эти отклонения происходили на первом или втором этапах обработки. Такие образцы материала характеризовались пониженной теплопроводностью, а также меньшей скоростью прохождения ультразвуковых волн (последнее в настоящей работе не анализируется). Это указывает на изменения в структуре углеродного вещества.

Результаты испытаний приведены в табл. 3–5. В табл. 3 представлены результаты испытаний

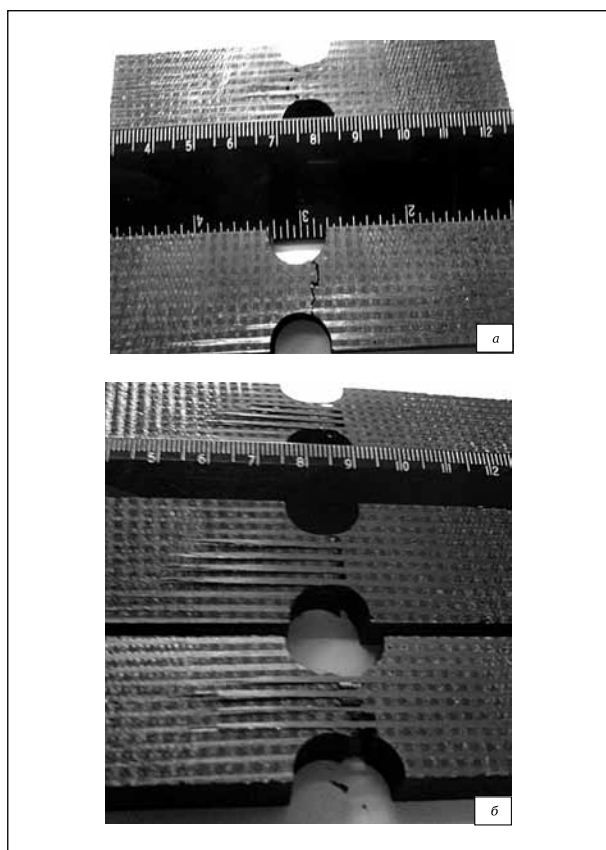


Рис. 1. Разрушение образца при растяжении без «вытягивания» стержней (а) и с «вытягиванием» (б)

УУКМ различной плотности. В табл. 4 приведены данные, полученные при отсутствии отступлений по температуре обработки на всех этапах формирования углеродной матрицы, а также результаты исследования свойств материала после дополнительной ВТО до температур, существенно превышающих стандартную. В табл. 5 представлены результаты испытаний образцов материала при отклонении предельной температуры обработки в меньшую сторону на одном или двух этапах формирования углеродной матрицы. В каждой из этих таблиц выделены результаты определения рентгеноструктурных характеристик, отнесенных к углеродному волокну (жирный шрифт) и углеродной матрице из каменноугольного пека. Меньший уровень кристаллического совершен-

ства имеют углеродные волокна, как это показали одновременно экспонированные образцы-свидетели. Графитация углеродного волокна (рост g , %) наблюдается только при значительном повышении температуры дополнительной обработки — выше 2300 °С. Углеродная матрица из каменноугольного пека более чувствительно откликается на вариацию температур обработки начиная с 2200 °С.

Обработка результатов испытаний в виде зависимости электрического сопротивления от количества циклов пропитки и карбонизации под давлением (ПКД) – ВТО показана на рис. 2, от температуры обработки — на рис. 3, сопоставление $\sigma_{\text{рст}}$ материала с уровнем электрического сопротивления термообработанного материала

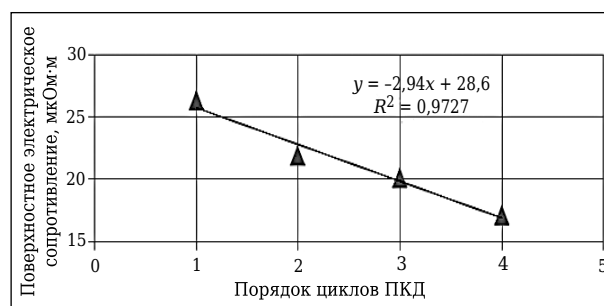


Рис. 2. Изменение поверхностного электрического сопротивления УУКМ от количества циклов ПКД – ВТО

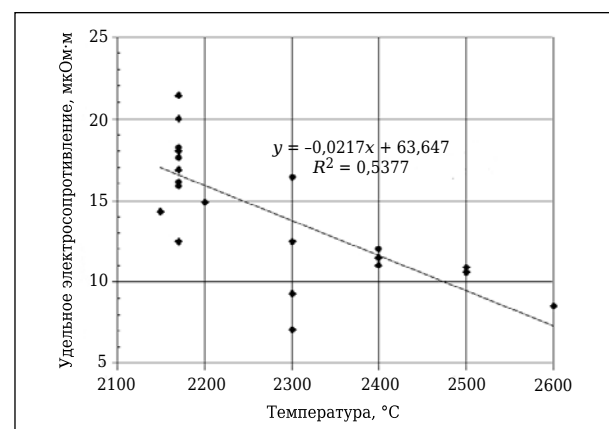


Рис. 3. Зависимость удельного электрического сопротивления от температуры обработки; наблюдается тенденция снижения P_s в зависимости от предельного уровня температуры обработки

Таблица 3. Свойства материалов 4D-УУКМ, прошедших разное количество циклов пропитки-карбонизации

Число циклов ПКД	Кажущаяся плотность ρ , кг/м³	Показатели углеродного волокна			Показатели углеродной матрицы						
		межплоскостное расстояние d_{002} , нм	размер кристаллов, нм		межплоскостное расстояние d_{002} , нм	степень графитации g , %	размер кристаллов, нм		теплопроводность λ , Вт/(м·К)	предел прочности при растяжении $\sigma_{\text{рст}}$, МПа	удельное электросопротивление P_s , мОм·м
			L_c	L_a			L_c	L_a			
1	1,130	0,349	4,0	0,4	3,41	35	29	17	8,7	10,5	26,2
2	1,500	0,348	4,0	0,4	3,41	41	29	17	15,5	31,5	21,8
3	1,750	0,348	5,0	0,4	3,39	50	31	24	28,3	70,7	20,0
4	1,890	0,345	—	0,63	3,37	73	36	28	46,8	137,5	16,5

Таблица 4. Свойства 4D-УУКМ после термической обработки

Образец	Темпе- ратура обработ- ки, °С	Выдерж- ка, ч	Показатели углеродного волокна			Показатели углеродной матрицы						
			d_{002} , нм	g , %	L_c , нм	d_{002} , нм	g , %	L_c , нм	L_a , нм	λ , Вт/(м·К)	$\sigma_{рст}$, МПа	Ps , мКОм·м
Свойства стандартного 4D-УУКМ												
1	2170	1	0,344	–	12,0	0,34	46	33	13	44,5	129,5	12,5
2	2150	1	0,347	–	6,0	0,34	51	33	19	45,8	146,6	14,3
3	2200	1	0,348	–	6,0	0,34	44	29	16	48,7	135,5	14,9
4	2300	1	0,347	–	6,0	0,339	60	40	21	50,0	144,7	16,4
5	2170	1	0,360	–	3,0	0,343	14	14	5	31,4	149,6	16,1
6	2170	1	0,352	–	5,0	0,342	23	23	9	30,3	133,3	15,9
7	2170	1	0,349	–	6,0	0,341	33	27	12	33,7	144,2	16,9
8	2170	1	0,349	–	5,0	0,34	45	31	18	39,2	188,3	17,6
9	2170	1	0,347	–	6,0	0,339	60	36	23	54,6	167,2	18
10	2170	1	0,346	–	7,0	0,338	65	41	28	65,8	166,9	18,2
11	2170	1	0,346	–	6,0	0,338	65	38	25	56,1	133,9	20
12	2170	1	0,346	–	6,0	0,338	67	41	28	57	137,2	20
13	2170	1	0,347	–	6,0	0,339	64	36	26	58,3	155,4	21,4
Свойства 4D-УУКМ, термообработанного при температурах до 2500 °С												
14	2300	17	0,337	79	27,8	0,335	100	136	105	130,1	46,3	7,1
15	2600	10	0,338	67	18,0	0,335	102	111	140	34,7	67,2	8,5
16	2300	17	0,339	57	16,2	0,336	92	77	46	139,9	73,0	9,3
17	2500	10	0,34	50	14,3	0,336	92	77	34	133,2	75,0	10,6
18	2500	10	0,341	29	19,0	0,337	83	52	34	85,0	77,0	10,9
19	2400	10	0,343	32	26,7	0,337	86	54	33	88,0	80,5	11,0
20	2400	10	0,344	6	6,8	0,337	81	50	39	69,5	84,0	11,5
21	2400	10	0,345	–	6,5	0,337	77	44	35	66,7	87,5	12,0
22	2300	10	0,345	–	5,9	0,337	75	41	31	58,3	91,0	12,5

при температурах до 2600 °C — на рис. 4. Изменение Ps в меньшую сторону происходит с повышением температуры термической обработки, и, напротив, этот показатель увеличивается в случае отклонений в режиме термообработки с понижением ее температуры.

Данные табл. 2 показывают, как с увеличением плотности и ростом предела прочности при

растяжении происходит улучшение физического взаимодействия на границах структурных фаз углеродная матрица – углеродное волокно. Это является причиной понижения удельного электрического сопротивления, изображенного на рис. 2. Прохождение каждого дополнительного цикла приводит к понижению удельного электрического сопротивления в среднем на

Таблица 5. Свойства стандартного 4D-УУКМ с плохим физическим взаимодействием*

Образец	d_{002} , нм	L_c , нм	d_{002} , нм	g , %	L_c , нм	L_a , нм	λ , Вт/(м·К)	$\sigma_{рст}$, МПа	Ps , мкОм·м
1	0,360	3,2	0,343	16	14	4	33,5	76,0	29,9
2	0,352	4,6	0,343	22	23	11	34,0	73,2	28,6
3	0,349	5,3	0,342	29	27	13	37,5	106,4	28
4	0,349	4,9	0,340	35	31	16	40,3	88,2	26,8
5	0,347	5,5	0,341	55	36	22	48,4	108,3	26,6
6	0,346	5,7	0,338	57	41	25	60,3	106,5	26,2
7	0,346	5,9	0,342	60	38	25	60,7	111,6	25,8
8	0,346	5,9	0,338	65	41	27	59,0	117,5	25,3
9	0,347	6,0	0,339	60	36	27	56,1	119,0	25
10	0,349	6,2	0,342	60	36	23	55,9	122,5	24,5
11	0,347	5,6	0,339	61	38	24	57,6	128,1	24
12	0,346	6,5	0,340	66	40	29	59,9	133,0	23,2
13	0,346	6,6	0,341	63	42	29	58,3	138,6	23
14	0,346	6,0	0,340	64	40	27	57	135,2	21,5
15	0,347	6,0	0,333	67	39	25	56,5	76,1	29,9

* Термическая обработка при 2170 °C и выдержке 1 ч.

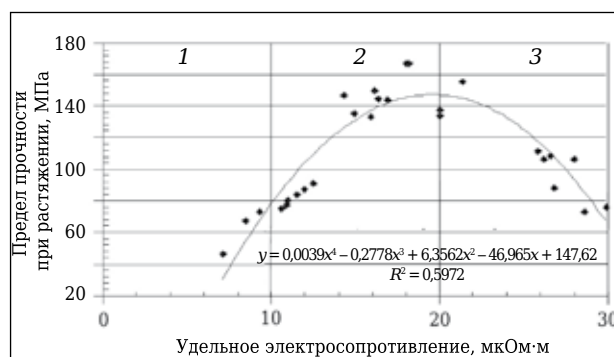


Рис. 4. Сопоставление предела прочности при растяжении исследованного УУКМ с уровнем поверхностного удельного электрического сопротивления токовихревым методом в зонах 1–3

10–15 %, одновременно улучшаются физические и механические показатели УУКМ. Итоговый, четвертый цикл ПКД – ВТО выводит УУКМ на требуемый уровень плотности и приводит к завершенности формирования структуры УУКМ.

На рис. 3 видно, что при росте температуры обработки удельное сопротивление снижается, это имеет место для всех видов углеродных материалов [9]. Снижение P_s соответствует повышению совершенства кристаллической решетки (d_{002} , нм; g , %; L_c и L_a , нм). Для композиций, обработанных с относительным понижением температуры, наблюдается противоположная тенденция (см. табл. 3). Для этой совокупности образцов средняя величина степени графитации углеродной матрицы относительно занижена (42 против 49 %). Финишная температура обработки, одинаковая для обеих совокупностей, не обеспечивала одинаковую структуру углеродного вещества, если во время промежуточных операций было отклонение от стандартного режима.

Сопоставление уровня прочности при растяжении с результатами измерения удельного электросопротивления токовихревым методом (см. рис. 4) показывает, что зависимость имеет оптимизацию механической прочности, но при отклонении удельного электросопротивления на ± 10 мкОм·м от среднего значения для стандартного материала ~ 18 мкОм·м уменьшение прочности достигает 50 %. Из полученных результатов следует, что измерение удельного электрического сопротивления токовихревым методом выявляет различие в структуре образцов УУКМ объемного армирования и может быть информативным неразрушающим методом оценки отклонения структуры материала от ее оптимальной формы. Так, увеличение на каждые 4 мкОм·м начиная с 12 мкОм·м дает прирост $\sigma_{рст}$ на 3–4 МПа.

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенностью трека электрического тока, индуцированного токовихревым способом, явля-

ется последовательное пересечение в приповерхностном слое электропроводного, в данном случае УУКМ, углеродного волокна, жгутов из них, участков углеродной матрицы разных этапов формирования, а также преодоление контактного сопротивления в местах скопления пор. Глубина проникновения тока индукционной природы в глубину материала от поверхности пропорциональна проводимости вещества и, видимо, неоднородна по площади поверхности. Границы раздела углеродных волокон и углеродной матрицы с разными уровнями контактного сопротивления и сильно различающейся кристаллической структурой, а также пористость, микротрещины на поверхностях раздела углеродных веществ с различными уровнями модулей упругости, температурных коэффициентов линейного расширения, коэффициентов Пуассона увеличивают гетерогенность вещества на пути прохождения электрического тока. В таком случае минимальная проводимость фрагмента структуры становится определяющей и измерение электропроводности токовихревым способом становится информативным методом выявления в материале участков с низкой электропроводимостью.

Относительное снижение прочности композита (см. рис. 3), повышение измеренного удельного сопротивления в зоне 3 рис. 4 и при этом появление механизма «выдергивания» стержней (см. рис. 1) свидетельствуют о развитии дефектности на границе раздела стержень – углеродная коксовая матрица.

При сопоставлении результатов удельного электрического сопротивления рис. 2 и 4 видно, что зона 3 рис. 4 находится в диапазоне первых двух циклов ПКД – ВТО, в котором уровень взаимодействия углеродной матрицы и углеродного волокна невысок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для УУКМ со степенью графитации матрицы свыше 75 % неоднородность структуры понижает показатель поверхностного электрического сопротивления. Выявлена зависимость этого показателя от предела прочности при растяжении композиционного углеродного материала. При исследовании стандартного УУКМ марки КМ-ВМ-4D установлено, что рост механической прочности, как результат эффективного механического взаимодействия компонентов композита, находит свое отражение в изменении электрического сопротивления, определяемого токовихревым методом.

Анализ полученных результатов показал, что, используя метод определения поверхностного электрического сопротивления в УУКМ, можно неразрушающим способом отследить степень завершенности формирования внутренней струк-

туры композиционного материала на различных стадиях технологического процесса производства как на образцах, так и на готовых деталях.

Библиографический список

1. **Нагорный, В. Г.** Свойства конструкционных материалов на основе графита : справочник / В. Г. Нагорный, А. С. Котосонов, В. С. Островский [и др.] ; под ред. В. П. Соседова. — М. : Metallurgia, 1975. — 336 с.
2. **Шулепов, С. В.** Физика углеродных материалов / С. В. Шулепов. — Челябинск. : Metallurgia, Челябинское отделение, 1990. — 336 с.
3. **Костилов, В. И.** Технология изготовления изделий из композиционных материалов на основе углерода / В. И. Костилов // Технология производства изделий и интегральных конструкций из композиционных материалов в машиностроении. — М. : Готика, 2003. — С. 187–218.
4. **Разумов, Л. Л.** Исследование свойств композиционного углерод-углеродного материала, термобработанного при повышенных температурах / Л. Л. Разумов, С. К. Клюев, А. Б. Комаров // Цветные металлы. — 1987. — № 10. — С. 67–70.
5. **Коломиец, В. А.** Освоение технологии производства графитов типа МПГ на основе сланцевого кокса в

ОАО «Новочеркасский электродный завод» : автореф. дис. ... канд. техн. наук. — М., 2003. — 27 с.

6. **Фитцер, Э.** Углеродные волокна и углекомпозиаты / Э. Фитцер, Р. Дифендорф, И. Калнин [и др.] ; пер. с англ. под ред. Э. Фитцера. — М. : Мир, 1988. — 336 с.
7. **Golecki, I.** Properties of high thermal conductivity carbon-carbon composites for thermal management applications / I. Golecki, L. Xue, R. Leung [et al.] // High-temperature electronic materials, devices and sensors conference, 22–27 feb. 1998. — San Diego, CA, USA.
8. **Бамборин, М. Ю.** Влияние высокотемпературной обработки на рентгеноструктурные характеристики и теплопроводность углерод-углеродных композиционных материалов / М. Ю. Бамборин, Д. В. Ярцев, С. А. Колесников // Новые огнеупоры. — 2013. — № 8. — С. 27–32.
9. **Елисеев, Ю. С.** Неметаллические композиционные материалы в элементах конструкций и производстве авиационных газотурбинных двигателей : учебное пособие для вузов / Ю. С. Елисеев, В. В. Крымов, С. А. Колесников [и др.]. — М. : МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2007. — 368 с. ■

Получено 13.08.13

© М. Ю. Бамборин, В. А. Воронцов,
С. А. Колесников, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

57th INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON REFRACTORIES 2014

ОГНЕУПОРЫ ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИИ

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



Тематика:

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

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

Д. т. н. **В. В. Кузин** (✉), д. т. н. **С. Н. Григорьев**, **В. Н. Ермолин**

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

УДК 621.778.1.073:666.3]:669.018.25

НЕОДНОРОДНОСТЬ НАПРЯЖЕНИЙ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ КЕРАМИКИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНЕЙ НАГРУЗКИ. ЧАСТЬ 4. СОВМЕСТНОЕ ДЕЙСТВИЕ СИЛОВЫХ И ТЕПЛОВЫХ НАГРУЗОК*

Приведены результаты комплексного изучения неоднородности напряжений в поверхностном слое керамики. Исследовано напряженно-деформированное состояние поверхностного слоя керамики на основе диоксида циркония под совместным действием механических и термических нагрузок. Выявлена высокая неоднородность напряжений в структурных элементах керамики. Отмечена необходимость учета неоднородности напряжений при описании механизма износа и разрушения, а также при проектировании изделий из этой керамики для заданных условий эксплуатации.

Ключевые слова: керамика, неоднородность, напряженно-деформированное состояние, поверхностный слой, моделирование, диоксид циркония, проектирование.

ВВЕДЕНИЕ

Эффективным методом исследования процессов деформирования и разрушения структурно-неоднородных материалов является компьютерное моделирование [1, 2]. Возможность многостороннего анализа деформационных процессов на макро- и микроуровне логично дополняет традиционный потенциал материаловедческих и физических экспериментов [3]. Комплексный анализ этих исследований позволяет не только оценить особенности напряженно-деформированного состояния и причины разрушения керамики под действием разных нагрузок, но и сформировать новые позиции для создания керамических материалов [4].

Формализация внутренних связей в такой достаточно сложной системе, какой является нагруженный структурно-неоднородный материал, и современные возможности модуля Simulation программного комплекса SolidWorks позволили изучить раздельное влияние силовых и тепловых нагрузок на неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики из диоксида циркония [5–7]. Между тем известно, что совместное действие силовых и тепловых нагрузок

значительно усложняет общее напряженно-деформированное состояние керамики [8–13]. Очевидно, что в этом случае также изменятся условия формирования напряжений в ее поверхностном слое.

Цель настоящей работы — оценить неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики из диоксида циркония, формирующихся в результате совместного действия силового и теплового нагружения.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Решение сформулированной задачи базировалось на численном моделировании деформационных процессов с использованием комплекса моделей [14, 15]. Методика выполнения экспериментов подробно описана в первой части этой работы [5]. Поэтому здесь отметим только наиболее важные положения методики. Численные эксперименты выполняли в модуле Simulation программного комплекса SolidWorks.

Расчетная схема представлена в виде конструкции, состоящей из фрагментов деталей Д1 и Д2, выполненных из керамики и меди соответственно (рис. 1). Фрагмент детали Д1 состоит из трех зерен Z1, Z2 и Z3 эллипсной формы, которые заделаны в матрицу через межзеренную фазу. На внешней стороне зерен, межзеренной фазы и матрицы расположен фрагмент детали Д2. Зерна и матрица детали Д1 выполнены из диоксида циркония ZrO_2 (плотность $\rho = 5,68 \text{ г/см}^3$, модуль упругости $E = 180 \text{ ГПа}$, коэффициент Пуассона $\mu = 0,2$); межзеренная фаза — из оксида

* Окончание. Части 1–3 опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 10, 12 за 2013 г. и в № 1 за 2014 г.



В. В. Кузин
E-mail: kyzena@post.ru

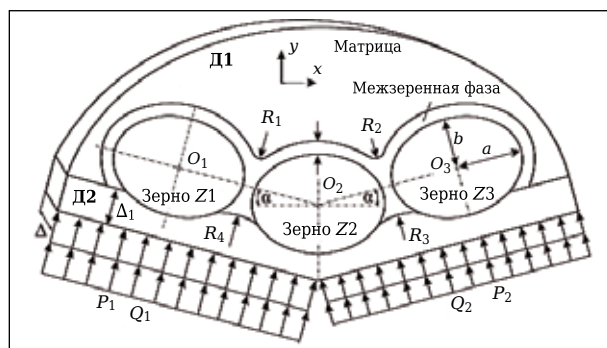


Рис. 1. Расчетная схема

магния MgO ($\rho = 3,4 \text{ г/см}^3$, $E = 315 \text{ ГПа}$, $\mu = 0,18$), деталь Д2 — из меди Cu ($\rho = 8,9 \text{ г/см}^3$, $E = 110 \text{ ГПа}$, $\mu = 0,37$).

К свободной поверхности фрагмента детали Д2 прикладывали распределенные силы P_1 и P_2 и тепловые потоки Q_1 и Q_2 . При этом значения распределенных сил изменяли в численных экспериментах, а значения тепловых потоков оставались постоянными: $Q_1 = 6 \cdot 10^8$ и $Q_2 = 2 \cdot 10^8 \text{ Вт/м}^2$. Определенное сочетание распределенных сил считали силовым комплексом, каждый из которых характеризовался фиксированными значениями распределенных сил (табл. 1). Эта «нагруженная» конструкция называлась «керамика системы $\text{ZrO}_2\text{-MgO-ZrO}_2\text{-Cu}$ ».

Таблица 1. Сочетание силовых нагрузок, Н, в комплексах

Нагрузка	Номер комплекса нагрузок		
	1	2	3
P_1	0,01	0,02	0,04
P_2	0,005	0,01	0,02

Для анализа результатов численных экспериментов использовали контрольные точки (КТ), расположенные в поверхностных слоях зерен Z1 (КТ1 - КТ25), Z2 (КТ26 - КТ51), Z3 (КТ52 - КТ76) и межзеренной фазы, примыкающих к зернам (КТ77 - КТ137) и к матрице (КТ138 - КТ182), а также в поверхностном слое матрицы, примыкающем к межзеренной фазе (КТ183 - КТ221) [11]. Коэффициент неоднородности напряжений $K_\Delta = \sigma_{i \max} / \sigma_{i \min}$ (σ_i — интенсивность напряжений, МПа) определяли на всех выделенных поверхностях структурных элементов керамики.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2, а приведен пример температурного поля в поверхностном слое керамики системы $\text{ZrO}_2\text{-MgO-ZrO}_2\text{-Cu}$, которое формируется в результате действия тепловых потоков Q_1 и Q_2 . Качественная оценка поля показывает, что температура в поверхностном слое керамики изменяется в диапазоне от 20 до 407 °С. Температура заметно снижается с увеличением расстояния

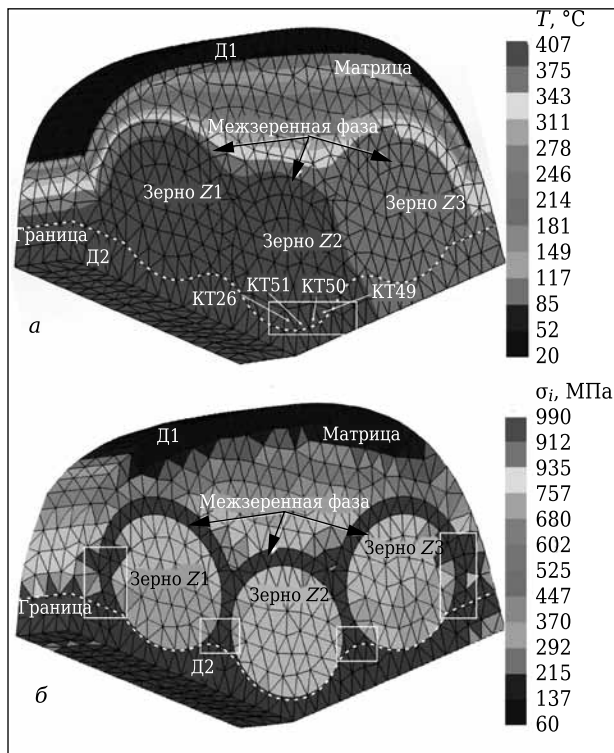


Рис. 2. Поля температур (а) и интенсивности напряжений (б) в керамике системы $\text{ZrO}_2\text{-MgO-ZrO}_2\text{-Cu}$ в результате совместного действия силовых и тепловых нагрузок

от поверхности, к которой приложены тепловые потоки. Наибольшие температуры формируются на внешней поверхности центрального зерна Z2 (КТ26 и КТ49 - КТ51), контактирующей с фрагментом детали Д2.

На рис. 2, б представлено поле интенсивности напряжений σ_i в поверхностном слое керамики системы $\text{ZrO}_2\text{-MgO-ZrO}_2\text{-Cu}$, которое образуется под действием силового комплекса № 1 (см. табл. 1) и тепловых потоков Q_1 и Q_2 . Анализ поля показывает, что напряженно-деформированное состояние структурных элементов керамики крайне разнородно. Наибольшие напряжения формируются в межзеренной фазе и в локальных областях матрицы.

Для составления более детальной картины совместного влияния тепловых и силовых нагрузок на напряженно-деформированное состояние поверхностного слоя керамики системы $\text{ZrO}_2\text{-MgO-ZrO}_2\text{-Cu}$ проанализировали результаты расчетов интенсивности напряжений в структурных элементах этой системы.

Напряженно-деформированное состояние поверхностного слоя зерен Z1, Z2 и Z3 под действием разных силовых комплексов и постоянных тепловых потоков представлено на рис. 3. Главная особенность полученных зависимостей заключается в том, что увеличение распределенной силовой нагрузки при неизменной тепловой нагрузке приводит к уменьшению интенсив-

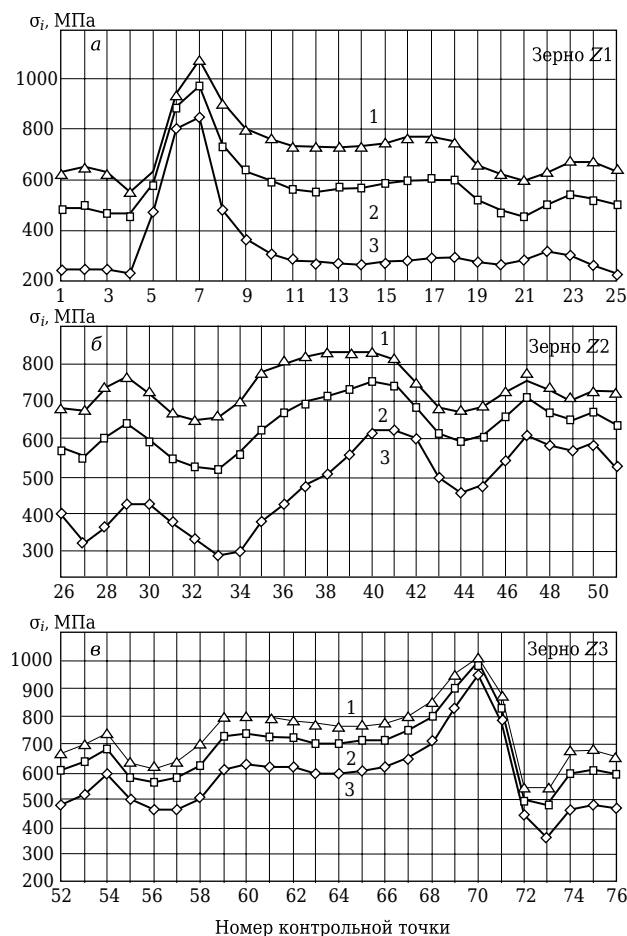


Рис. 3. Влияние распределенной силовой нагрузки на интенсивность напряжений σ_i в КТ поверхностного слоя зерен Z1 (а), Z2 (б) и Z3 (в) в керамике системы $\text{ZrO}_2\text{--MgO--ZrO}_2\text{--Cu}$ при постоянных значениях тепловых потоков $Q_1 = 6 \cdot 10^8$ и $Q_2 = 2 \cdot 10^8$ Вт/м²; номера силовых комплексов указаны на кривых

ности напряжений σ_i во всех КТ поверхностного слоя трех зерен. Характер этого влияния принципиально отличается от ранее установленных зависимостей, характерных для нагружения поверхности керамики только силовыми комплексами. В тех случаях увеличение силовой нагрузки приводило к пропорциональному повышению σ_i в поверхностных слоях зерен Z1–Z3.

Характер изменения локальных напряжений в поверхностном слое зерна Z1 при одновременном воздействии силовой и тепловой нагрузок описывается достаточно простой кривой, имеющей один максимум в КТ7 (рис. 3, а). Под действием силового комплекса № 1 диапазон изменения интенсивности напряжений σ_i составляет 559–1081 МПа, под действием комплекса № 2 — 466–974 МПа и комплекса № 3 — 204–904 МПа. При этом максимальные напряжения уменьшаются только на 16 % (КТ7), а минимальные напряжения — в 2,75 раза (КТ4).

Столь сложное влияние комбинированной нагрузки на локальные напряжения в поверх-

ностном слое зерна Z1 сказывается на значениях коэффициента неоднородности K_Δ , которые составляют 1,9, 2,1 и 4,4 под действием силовых комплексов № 1–3 соответственно. Т. е. увеличение силовых нагрузок при неизменных тепловых потоках уменьшает интенсивность напряжений в поверхностном слое зерна Z1, но при этом значительно повышает коэффициент неоднородности напряжений.

Характер изменения локальных напряжений в поверхностном слое зерна Z2 при одновременном воздействии силовой и тепловой нагрузок более сложный (рис. 3, б). Кривые имеют асимметричный вид и состоят из чередующихся пиков и впадин. Наибольшие напряжения зафиксированы на участке кривых от КТ38 до КТ40, которым соответствует область поверхностного слоя зерна Z2, наиболее удаленная от детали Д2. Под действием силового комплекса № 1 диапазон изменения σ_i составляет 652–835 МПа, под действием комплекса № 2 — 523–744 МПа и под действием комплекса № 3 — 289–624 МПа. При этом максимальные напряжения уменьшаются только на 13 % (КТ40), а минимальные напряжения — в 2,3 раза (КТ33). Интенсивность напряжений в большей мере уменьшается в КТ, расположенных наиболее близко к месту приложения нагрузок.

Напряженное состояние поверхностного слоя зерна Z2 характеризуется коэффициентом неоднородности K_Δ , равным 1,3, 1,4 и 2,2 под действием силовых комплексов № 1–3 соответственно.

Изменение напряжений в поверхностном слое зерна Z3 под одновременным воздействием силовой и тепловой нагрузок показано на рис. 3, в. Видно, что кривые практически «зеркально» отражают зависимости, характерные для зерна Z1, причем наибольшее значение интенсивности напряжений σ_i зафиксировано в КТ70. Под действием силового комплекса № 1 диапазон изменения σ_i составляет 490–924 МПа, под действием комплекса № 2 — 390–817 МПа и под действием комплекса № 3 — 151–714 МПа. При этом максимальные напряжения уменьшаются только на 30 % (КТ70), а минимальные напряжения — в 3,2 раза (КТ73).

Напряженное состояние поверхностного слоя зерна Z3 характеризуется коэффициентом неоднородности K_Δ , равным 1,8, 2,1 и 4,7 под действием силовых комплексов № 1–3 соответственно.

Совместное влияние силовой и тепловой нагрузок на интенсивность напряжений σ_i в слоях межзеренной фазы керамики системы $\text{ZrO}_2\text{--MgO--ZrO}_2\text{--Cu}$ показано на рис. 4. Видно, что все кривые имеют однотипный вид с резкими изменениями интенсивности напряжений σ_i , причем увеличение силовой нагрузки при постоянных значениях тепловых потоков приводит к уменьшению интенсивности напряжений во всех КТ межзеренной фазы. В слоях межзеренной фазы,

примыкающих к зернам (рис. 4, а) и матрице (рис. 4, б), формируются практически одинаковые напряжения. Наибольшая интенсивность напряжений σ_i зафиксирована в КТ86, КТ106, КТ128, КТ141, КТ160 и КТ179 межзеренной фазы, которые расположены на наибольшем удалении от места приложения нагрузок. Наименьшее влияние силовая нагрузка оказывает на интенсивность напряжений в КТ79, КТ128, КТ141 и КТ179, расположенных наиболее близко к поверхности приложения силовых нагрузок.

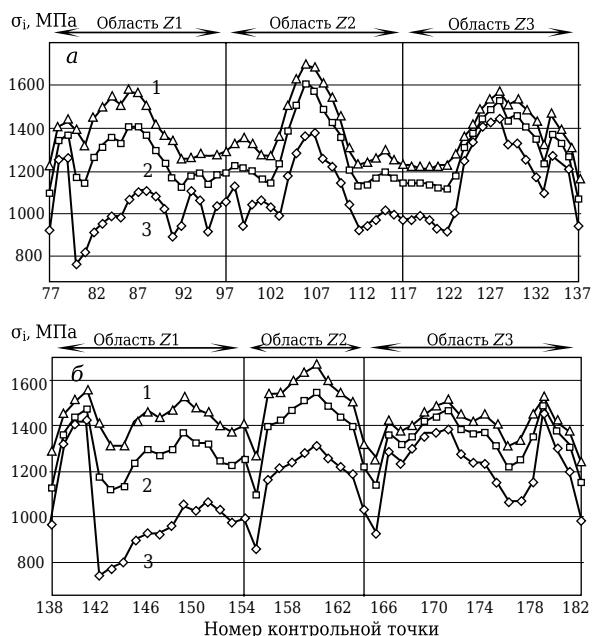


Рис. 4. Влияние распределенной силовой нагрузки на интенсивность напряжений σ_i в КТ поверхностного слоя межзеренной фазы, примыкающего к зернам (а) и матрице (б) в керамике системы $ZrO_2-MgO-ZrO_2-Cu$, при постоянных значениях тепловых потоков $Q_1 = 6 \cdot 10^8$ и $Q_2 = 2 \cdot 10^8$ Вт/м²; номера силовых комплексов указаны на кривых

Результаты детализированного анализа (по областям, охватывающим определенное зерно) напряжений, формирующихся в слоях межзеренной фазы керамики системы $ZrO_2-MgO-ZrO_2-Cu$, примыкающих к зернам и матрице, приведены в табл. 2 и 3. Последовательно рассмотрим характер изменения напряжений в каждой области межзеренной фазы.

Влияние совместной силовой и тепловой нагрузки на σ_i и K_Δ в слое межзеренной фазы керамики системы $ZrO_2-MgO-ZrO_2-Cu$, примыкающем к зернам Z1, Z2 и Z3, представлено в табл. 2. Установлено, что в этом слое зерна в области Z1 (КТ77–96) под действием силовых комплексов № 1–3 диапазон изменения σ_i составляет 766–1580 МПа, в области Z2 (КТ 97–116) — 925–1716 МПа и в области Z3 (КТ 117–137) — 910–1572 МПа. При увеличении силовой нагрузки максимальные напряжения уменьшаются на 6, 26 и 8 % в областях Z1, Z2 и Z3 соответственно. Одновременно с этим минимальные напряжения уменьшаются на 58, 33 и 34 % в областях Z1–Z3 соответственно.

Как видно из табл. 2, значения коэффициентов неоднородности во всех областях слоя межзеренной фазы, примыкающего к зернам, изменяются в узком диапазоне ($K_\Delta = 1,3 \div 1,95$), что свидетельствует о достаточно стабильном характере напряжений в этом слое межзеренной фазы. Между тем отмечено, что значения этого коэффициента практически неизменны под действием силовых комплексов № 1 и 2. Однако дальнейшее увеличение силовой нагрузки (комплекс № 3) приводит к более заметному увеличению K_Δ , особенно в области Z1.

Влияние совместных силовой и тепловой нагрузки на σ_i и K_Δ в слое межзеренной фазы керамики системы $ZrO_2-MgO-ZrO_2-Cu$, примыкающем к матрице, представлено в табл. 3. Установлено, что в этом слое зерна в области Z1

Таблица 2. Влияние совместной силовой и тепловой нагрузок на напряженно-деформированное состояние слоя межзеренной фазы, примыкающего к зернам

Номер комплекса нагрузок	Диапазон изменения интенсивности напряжений σ_i , МПа / коэффициент неоднородности K_Δ в области		
	Z1	Z2	Z3
1	1214–1580 / 1,3	1234–1716 / 1,4	1219–1572 / 1,3
2	1082–1404 / 1,3	1125–1594 / 1,4	1058–1523 / 1,4
3	766–1490 / 1,95	925–1361 / 1,5	910–1443 / 1,6

Таблица 3. Влияние совместной силовой и тепловой нагрузки на напряженно-деформированное состояние слоя межзеренной фазы, примыкающего к матрице

Номер комплекса нагрузок	Диапазон изменения интенсивности напряжений σ_i , МПа / коэффициент неоднородности K_Δ в области		
	Z1	Z2	Z3
1	1282–1549 / 1,2	1270–1668 / 1,3	1238–1527 / 1,2
2	1121–1468 / 1,3	1111–1546 / 1,4	1147–1508 / 1,3
3	742–1430 / 1,95	860–1310 / 1,5	938–1507 / 1,6

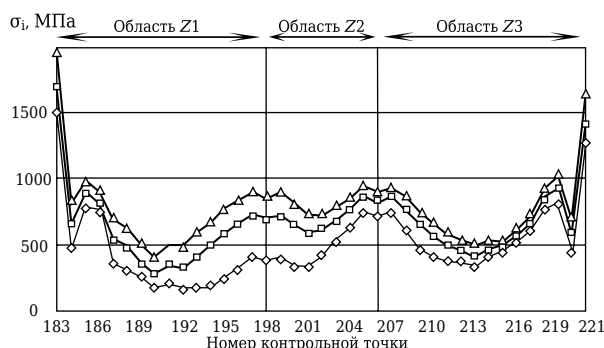


Рис. 5. Влияние распределенной силовой нагрузки на σ_i в КТ поверхностного слоя матрицы, прилегающего к межзеренной фазе керамики системы $ZrO_2-MgO-ZrO_2-Cu$, при постоянных значениях тепловых потоков $Q_1 = 6 \cdot 10^8$ и $Q_2 = 2 \cdot 10^8$ Вт/м²; номера силовых комплексов указаны на кривых

(КТ77–96) под действием силовых комплексов № 1–3 диапазон σ_i составляет 742–1549 МПа, в области Z2 (КТ 97–116) 860–1668 МПа и в области Z3 (КТ 117–137) 938–1527 МПа. Эти значения интенсивности напряжений несколько меньше аналогичного показателя, характерного для слоя межзеренной фазы, примыкающего к зернам.

При увеличении силовой нагрузки максимальные напряжения в области зерна Z1 уменьшаются на 8 %, минимальные — на 73 %; максимальные напряжения в области зерна Z2 уменьшаются на 27 %, минимальные — на 48 %; максимальные напряжения в области зерна Z3 уменьшаются только на 23 %, минимальные — на 32 %.

Анализ коэффициентов неоднородности показал, что его значения изменяются в диапазоне от 1,2 до 1,95, что свидетельствует о достаточно стабильном характере напряжений в этом слое, особенно в области Z2.

Характер изменения σ_i в слое матрицы, примыкающем к межзеренной фазе, под одновременным действием силовой и тепловой нагрузок показан на рис. 5. Видно, что все кривые имеют однотипный вид с резкими изменениями σ_i , причем наибольшие напряжения формируются в крайних точках этого слоя. Увеличение силовой нагрузки при постоянных значениях тепло-

вых потоков, причем так же, как в предыдущих случаях, приводит к уменьшению интенсивности напряжений во всех КТ межзеренной фазы. Интенсивность напряжения σ_i в поверхностном слое матрицы под действием силового комплекса № 1 изменяется от 398 до 2011 МПа, под действием комплекса № 2 — от 272 до 1954 МПа и под действием комплекса № 3 — от 159 до 1841 МПа. Наибольшая интенсивность напряжений зафиксирована в КТ183, КТ185, КТ219 и КТ221, которые контактируют с поверхностью детали Д2.

Напряженно-деформированное состояние слоя матрицы керамики системы $ZrO_2-MgO-ZrO_2-Cu$, примыкающего к межзеренной матрице, характеризуется наибольшими значениями коэффициента неоднородности (K_Δ равно 5,0, 7,2 и 11,6) под действием силовых комплексов № 1–3. Столь высокие значения этого коэффициента значительно превосходят величины этого параметра для слоев зерен и межзеренной фазы и связаны главным образом с экстремальными напряжениями в КТ183 и КТ221.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая результаты численных экспериментов, можно отметить, что в результате совместного действия силовых и тепловых нагрузок формируется крайне сложное напряженно-деформированное состояние поверхностного слоя керамики на основе диоксида циркония. Наибольшие значения интенсивности напряжений σ_i и коэффициента неоднородности напряжений K_Δ зафиксированы в слое матрицы, примыкающем к межзеренной фазе. Увеличение распределенной силовой нагрузки при постоянных тепловых потоках приводит к уменьшению интенсивности напряжений σ_i и увеличению коэффициента неоднородности напряжений K_Δ в поверхностных слоях всех структурных элементов керамики, причем эти зависимости имеют нелинейный характер. В этой связи рекомендовано при описании механизма износа и разрушения керамических изделий, а также при их проектировании учитывать не только напряжения, формирующиеся в поверхностном слое под действием внешней нагрузки, но и их неоднородность.

Библиографический список

1. **Бардзокас, Д. И.** Математическое моделирование физических процессов в композиционных материалах периодической структуры / Д. И. Бардзокас, А. И. Зобнин. — М. : Машиностроение, 2003. — 376 с.
2. **Кузин, В. В.** Методологический подход к повышению работоспособности керамических инструментов / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2006. — № 9. — С. 87, 88.
3. **Овчинский, А. С.** Процессы разрушения композиционных материалов. Имитация микро- и макромеха-

низмов на ЭВМ / А. С. Овчинский. — М. : Наука, 1988. — 277 с.

4. **Кузин, В. В.** Инструменты с керамическими режущими пластинами / В. В. Кузин. — М. : Янус-К, 2006. — 160 с.

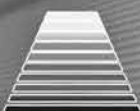
5. **Кузин, В. В.** Неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики под действием внешней нагрузки. Часть 1. Влияние сложного механического нагружения / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, В. Н. Ермолин // Новые огнеупоры. — 2013. — № 10. — С. 47–51.

6. **Кузин, В. В.** Неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики под действием внешней нагрузки. Часть 2. Влияние тепловой нагрузки / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, В. Н. Ермолин // Новые огнеупоры. — 2013. — № 12. — С. 35–39.
7. **Кузин, В. В.** Неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики под действием внешней нагрузки. Часть 3. Влияние распределенной силовой нагрузки / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, В. Н. Ермолин // Новые огнеупоры. — 2014. — № 1. — С. 42–46.
8. **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. — С. 67–71.
9. **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.
10. **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.

11. **Кузин, В. В.** Влияние свойств обрабатываемого материала на напряженно-деформированное состояние керамических инструментов / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, С. Ю. Федоров // Вестник машиностроения. — 2012. — № 7. — С. 72–77.
12. **Григорьев, С. Н.** Напряженно-деформированное состояние инструментов из нитридной керамики с покрытием / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, М. А. Волосова // Вестник машиностроения. — 2012. — № 6. — С. 64–69.
13. **Кузин, В. В.** Влияние покрытия TiC на напряженно-деформированное 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.
14. **Кузин, В. В.** Микроструктурная модель керамической режущей пластины / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2011. — № 5. — С. 72–76.
15. **Кузин, В. В.** Модель эксплуатации волокна при изготовлении проволоки / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, С. Ю. Федоров [и др.] // Заготовительные производства в машиностроении. — 2013. — № 2. — С. 24–28. ■

Получено 18.11.13
© В. В. Кузин, С. Н. Григорьев,
В. Н. Ермолин, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ТЕРМООБРАБОТКА

Восьмая международная специализированная выставка

Единственная в России
выставка термического
оборудования и технологий

9 - 11 сентября 2014

Россия, Москва, ЦВК «Экспоцентр», павильон 5

9-10
сентября

Международная конференция
«ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ТЕРМООБРАБОТКИ»

Разделы выставки:

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

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

Информационная поддержка:



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

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

Н. В. Борисова², В. Г. Конаков^{1,2} (✉), Н. Н. Новик^{1,2}

¹ ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург, Россия

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

УДК 666.762.5:621.35

ПАРАМЕТРЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С МЕМБРАНОЙ, ИЗГОТОВЛЕННОЙ ИЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ПРЕКУРСОРА

В высокотемпературном топливном элементе использована мембрана состава 92 мол. % $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, изготовленная из наноразмерного порошка-прекурсора, что позволило снизить рабочую температуру топливного элемента до 973 К при сохранении высокого уровня электрохимических характеристик: сопротивления мембраны, потенциала разомкнутой цепи, силы тока топливного элемента.

Ключевые слова: диоксид циркония, топливный элемент, нанокерамика, прекурсор, электрохимические характеристики.

ВВЕДЕНИЕ

Топливные элементы, т. е. устройства, в которых энергия химической реакции между топливом-восстановителем, в качестве которого обычно выступает водород, и окислителем (кислородом) непосредственно превращается в электрическую энергию, вызывают большой интерес исследователей [1–3]. Причина его — ряд неоспоримых достоинств, к которым, в частности, следует отнести экологичность и высокий КПД топливных элементов. Реализованы опытные образцы промышленных установок для получения электроэнергии [4]. Однако массовое использование таких установок при текущем уровне развития технологий невозможно, так как требуются новые инженерные решения для улучшения характеристик этих устройств и удешевления их изготовления. Большая часть работ в области топливных элементов [5–7] посвящена исследованию электродных процессов и поиску новых катализаторов в качестве замены дорогостоящих платиновых.

В настоящее время несколько угас интерес к исследованию электролитов для топливных элементов, особенно это характерно для нашей страны. Однако нельзя утверждать того, что данная область является полностью изученной и в ее рамках невозможно добиться серьезного прорыва за счет разработки новых электролитов и улучшения свойств уже существующих.

Наиболее распространенным электролитом, применяемым в высокотемпературных твердооксидных топливных элементах, является модифицированный диоксид циркония. Введение модификатора необходимо для получения флюоритоподобного твердого раствора, обладающего высокой ионной (кислородной) проводимостью. В качестве модификаторов применяют оксиды редкоземельных и щелочно-земельных металлов [8], классическим вариантом является оксид иттрия Y_2O_3 . Вместе с тем диоксид циркония, модифицированный оксидом иттрия, обладает рядом недостатков, в первую очередь это высокая температура активации проводимости, что обуславливает работу топливных элементов при температурах 1273–1473 К.

В последнее время особый интерес вызывают топливные элементы, работающие в температурном интервале 873–1073 К, что невозможно для циркониевоиттриевой керамики, синтезированной методом традиционно-го твердофазного синтеза. Один из способов улучшения физико-химических характеристик твердых электролитов — использование высокодисперсной циркониевой керамики. Синтез такой керамики проводится на основе наноразмерных порошков-прекурсоров, для получения которых предложено большое количество методов [9–11]. Однако значительная часть методов требует применения дорогостоящего оборудования. Одним из наиболее простых, но в то же время перспективных методов получения наноразмерных прекурсоров, позволяющих синтезировать наноразмерную керамику, является золь-гель синтез в варианте обратного соосаждения из растворов, не требующий сложного



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

приборного обеспечения и больших энергозатрат. Однако электрохимические характеристики наноразмерной керамики, полученной из прекурсоров, синтезированных золь-гель, по-прежнему, изучены недостаточно.

Настоящую работу проводили с целью изучения электрохимических свойств топливного элемента, мембрана в котором сделана из наноразмерного прекурсора. Особое внимание при этом уделялось определению структуры прекурсора, что может позволить в дальнейшем проследить зависимость характеристик топливных элементов от строения твердого электролита.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Порошки-прекурсоры, отвечающие составу керамики 92 мол. % ZrO_2 — 8 мол. % Y_2O_3 синтезировали методом золь-гель синтеза в варианте обратного соосаждения. Для синтеза использовали следующие реактивы: $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ квалификации ч. д. а., $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и водный раствор аммиака квалификации х. ч. Смешанный 0,1 М раствор солей со скоростью 2 мл/мин добавляли в 1 М раствор NH_4OH при непрерывном перемешивании реакционной смеси многолопастной механической мешалкой. Синтез проводили в ледяной бане при 275–277 К и при постоянном значении pH реакционной среды 9–10 ед. Полученный гель отделяли от маточного раствора и промывали до нейтральной реакции промывных вод. Затем гель высушивали под давлением. Небольшое количество геля растирали между двумя химически инертными поверхностями, которые зажимали грузом массой 1 кг и помещали в сушильный шкаф с температурой 383 К. Продолжительность сушки 10 мин. Полученные порошки прокаливали при 873 К в течение 2 ч и мололи в планетарной мельнице Pulverisette 6 с частотой вращения 420 об/мин и 20 реверсами по 5 мин каждый. Размер агломератов в полученных порошках оценивали методом лазерной седиментографии на приборе Horiba LA950.

Для определения температур и типа фазовых превращений (эндо, экзо) прекурсоры исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на калориметре «Netzsch STA 449 F1 Jupiter», скорость нагревания 10 К/мин.

Определение фазового состава и оценку размеров кристаллитов проводили с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре SHIMADZU XRD-600 с использованием $Cu K\alpha$ излучения ($\alpha = 0,154$ нм) при комнатной температуре. Для идентификации веществ и сингоний использовали картотеку порошкограмм, приложенных к программе [13]. Средний размер кристаллитов оценивали по профилю наиболее интенсивного рефлекса с использованием формулы Шерера

$$d_{xrd} = K \frac{57,3\alpha}{\Delta \cos \theta}, \quad (1)$$

где d_{xrd} — размер области когерентного рассеяния (средний размер кристаллита); θ — угол дифракционного рассеяния Брэгга; K — постоянная Шерера, зависящая от формы кристаллита (K рекомендуется и принята равной 1); α — длина волны падающего излучения ($\alpha = 0,15406$ нм); Δ — ширина рефлекса на его полувысоте, град [14].

Для измерения электропроводности прекурсор прессовали в таблетки диаметром 30 и толщиной 3 мм. Спекание образцов проводили в печи с хромит-лантановыми нагревателями при 1723 К в течение 4 ч с последующим постепенным остыванием. Затем методом пикнометрии измеряли плотность образцов. В качестве пикнометрической жидкости применяли изопропиловый спирт.

Измерение сопротивления образцов R проводили с использованием моста емкостей В2-36. Измерения вели в интервале 453–723 К примерно через каждые 50 К как при нагревании, так и при охлаждении образца. Удельное сопротивление ρ рассчитывали по формуле

$$\rho = \frac{RS}{l},$$

где S — площадь контакта образца керамики с электродами, $S = 1$ см²; l — толщина таблетированного образца керамики.

Путем преобразования уравнения Аррениуса [15] $\sigma = \sigma_0 \exp(-\frac{E_A}{RT})$ с учетом того, что $\sigma = \frac{1}{\rho}$, где E_A — энергия активации процесса проводимости; T — абсолютная температура; $\sigma_0 = \sigma$, при $T \rightarrow \infty$ было получено выражение для расчета энергии активации проводимости:

$$E_A = \frac{2,303R(\lg \rho_1 - \lg \rho_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad (2)$$

где ρ_1 и ρ_2 — удельное сопротивление проводника при T_1 и T_2 соответственно.

Для определения электрохимических характеристик получали образцы керамики в форме «колпачков», на которые с двух сторон припекали пористую платину, выполнявшую роль электродов. Измерения проводили в интервале 873–1073 К. В качестве топлива для топливного элемента использовали водород, в качестве окислителя — воздух при атмосферном давлении. Водород подавался из заранее заполненной емкости за счет разницы давлений. Перед подачей водорода в системе создавалось разрежение с помощью мембранного вакуумного насоса. При исследовании зависимости силы тока от температуры мультиметр устанавливали в режиме измерения силы тока, систему нагревали до 1073 К, затем к аноду топливного элемента подавали водород. Через 5–10 мин устанавливалось стационарное значение силы тока, после чего печь постепенно охлаждалась и через каждые 10–20 К измерялись величины силы тока в топливном элементе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дисперсность порошков-прекурсоров. Оценить размеры агломератов в порошках-прекурсорах было важно, так как одна из целей работы — определение зависимости электрохимических характеристик материала от дисперсности порошка-прекурсора, используемого при изготовлении керамики. Для определения размера частиц применяли два метода — лазерной седиментографии и оценки размеров кристаллитов с помощью формулы Шерера на основе данных рентгенофазового анализа. С помощью лазерной седиментографии удастся получить информацию о размерах реально существующих в системе агломератов наночастиц. Показателем, непосредственно важным для определения характеристик топливных элементов, является распределение частиц по размерам, так как в данном случае учитывается непосредственный вклад частиц различного размера. Размер частиц определяли на двух стадиях обработки порошка:

- непосредственно после синтеза порошка-прекурсора для подтверждения образования наноразмерных частиц;

- после проведения всех процессов обработки порошка, таких как прокаливание при 873 К в течение 2 ч и помол. Далее такой прекурсор будет называться обработанным.

Выбор температуры прокаливания для получения обработанного прекурсора основывался на результатах исследования свежеприготовленного порошка методом ДСК (дифференциально-сканирующий калориметр). На рис. 1 обращает на себя внимание наличие экзотермического пика при 733 К, который предположительно отражает образование твердого раствора.

Действительно, данные рентгенофазового анализа (рис. 2), полученные для обработанного порошка, подтверждают образование флюоритоподобного твердого раствора, который, как уже упоминалось выше, характеризуется повышен-

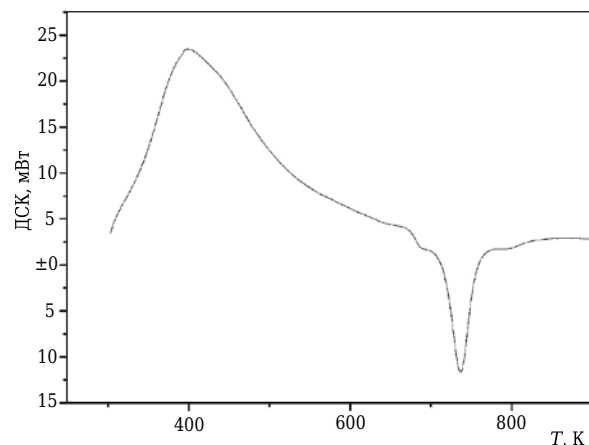


Рис. 1. Термограмма свежеприготовленного порошка-прекурсора

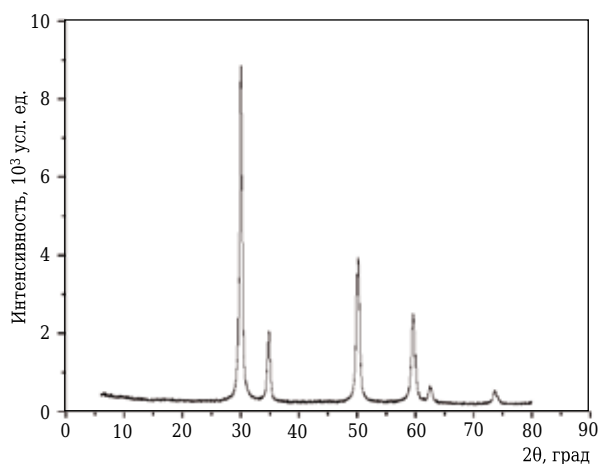


Рис. 2. Дифрактограмма обработанного прекурсора

ным значением высокотемпературной кислородной проводимости.

На рис. 3 и 4 показаны распределения агломератов по размерам в прекурсоре непосредственно после синтеза и в обработанном соответственно.

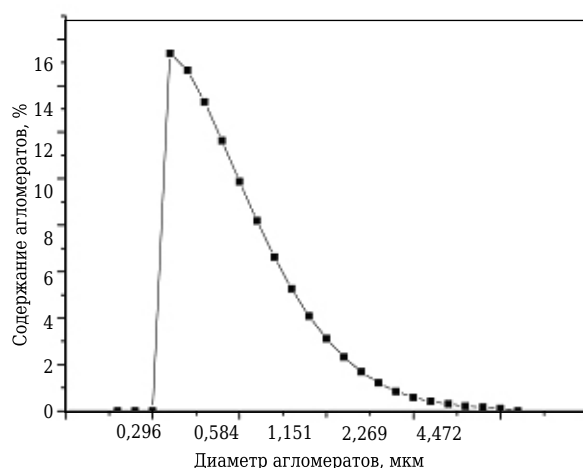


Рис. 3. Распределение агломератов по размеру в порошке-прекурсоре непосредственно после синтеза

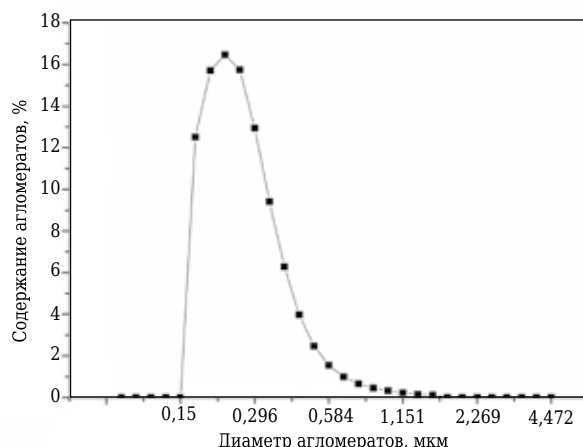


Рис. 4. Распределение агломератов по размеру в обработанном прекурсоре

На основании распределений, полученных с помощью программного обеспечения, прилагаемого к прибору Horiba LA-950, был рассчитан средний размер агломератов в обоих случаях. Для свежеиссинтезированного порошка средний размер агломератов составил 480 нм, для обработанного 270 нм. С помощью формулы Шерера (1) был оценен размер кристаллитов в обработанном порошке, его величина составила 34,3 нм.

Таким образом, дисперсность обработанного прекурсора со структурой кубического твердого раствора оказалась выше, чем у свежеприготовленного. Следовательно, он может быть использован для изготовления твердого электролита.

Впоследствии обработанный порошок-прекурсор разделяли на две части. Из одной готовили мембраны в виде таблеток для измерения электропроводности керамики, из другой — образцы в виде «колпачков» для последующего нанесения на них платинового катализатора и проведения опытов с топливным элементом.

Влияние на электрические показатели керамики оказывает ее плотность. Плотность прессованной керамики была оценена методом пикнометрии. Величина плотности 4,77 г/см³, что составляет 85 % от теоретической плотности керамики этого состава.

Определение электрохимических характеристик. На рис. 5 представлена температурная зависимость удельного сопротивления образца. При температурах выше 503 К наблюдается линейная зависимость логарифма удельного сопротивления от обратной температуры.

Линейный участок зависимости подчиняется уравнению Аррениуса. На основании этого по соотношению (2) была рассчитана энергия активации проводимости керамики. Ее значение со-

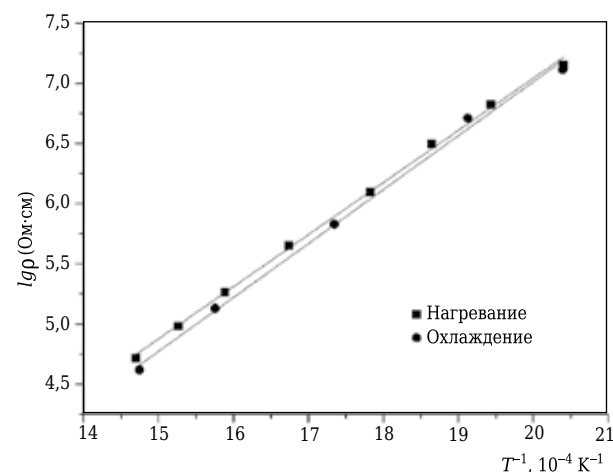


Рис. 5. Температурная зависимость удельного сопротивления образца

ставляло 85 кДж/моль, что сопоставимо с имеющимися литературными данными [16].

Для топливного элемента с мембраной толщиной 3 мм и площадью контакта с электродами 10 см² был измерен потенциал разомкнутой цепи U (рис. 6). Это позволило сравнить поведение топливного элемента с идеальными термодинамическими моделями. Определяли также температурную зависимость силы тока I топливных элементов в области 873–1073 К (рис. 7). Температуры данного интервала ниже традиционного рабочего интервала топливных элементов, что представляет значительный интерес для исследователей, так как снижение позволит резко уменьшить операционные затраты при практическом применении. К тому же исследования при более высоких температурах сопряжены с рядом технологических сложностей.

Сила тока топливного элемента растет с повышением температуры. При 1073 К сила тока состав-

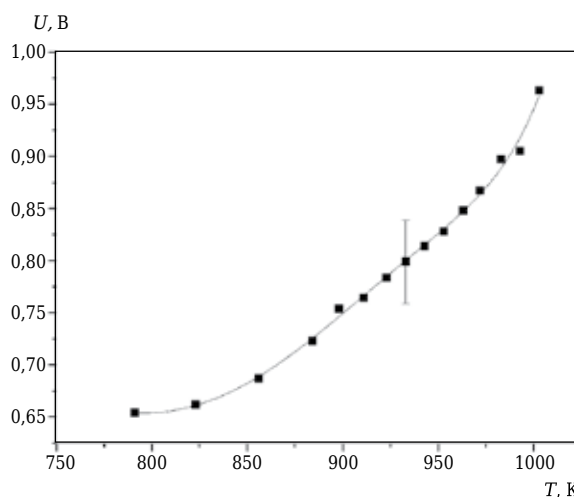


Рис. 6. Температурная зависимость потенциала разомкнутой цепи топливного элемента

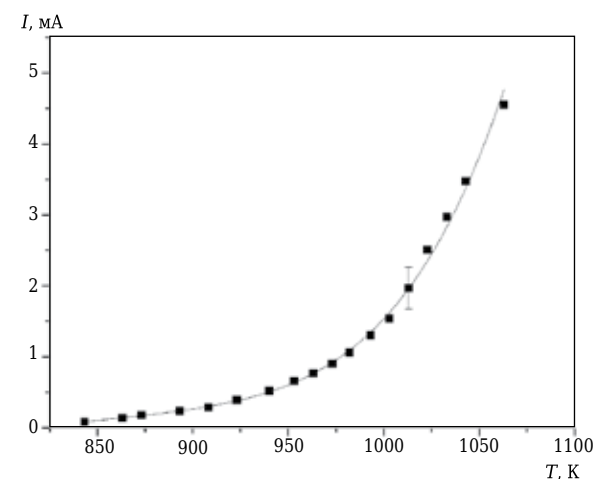
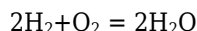


Рис. 7. Зависимость силы тока I топливного элемента от температуры T

ляет 4,8 мА, ниже 843 К выделение электрической энергии практически не наблюдается. При 973 К потенциал разомкнутой цепи, т. е. электродвижущая сила топливного элемента E , составил 0,84 В.

Интересно сопоставить полученное в опыте значение E с максимально возможным для потенциалообразующей реакции



при следующих условиях: реакция протекает в топливном элементе обратимо при постоянных температуре, давлении и соотношении реагирующих веществ; число переноса ионов кислорода через циркониевоиттриевую мембрану равняется единице.

Тогда изменение стандартной энергии Гиббса реакции, как известно, равно электрической работе, которую может совершить элемент:

$$\Delta G^0 = nFE,$$

где n — число электронов, участвующих в потенциалообразующей реакции, $n = 4$; F — число

Фарадея. С привлечением справочных данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ [17] была рассчитана величина E при 973 К, которая составила 1,01 В, т. е. полученное в опыте значение E составляет более 80 % от максимального значения, что является достаточно хорошим показателем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом золь-гель синтеза в варианте обратного соосаждения получен наноразмерный порошок-прекурсор, отвечающий керамике состава 92 мол. % ZrO_2 – 8 мол. % Y_2O_3 . Показано, что электрохимические характеристики топливного элемента, в котором использована мембрана, изготовленная из этого порошка, сопоставимы с имеющимися в литературе уже при 973 К. Необходима дальнейшая работа в этой области для создания промышленных установок высокотемпературных топливных элементов.

Библиографический список

1. **Neef, H.-J.** International overview of hydrogen and fuel cell research / H.-J. Neef // *Energy*. — 2009. — Vol. 34. — P. 327–333.
2. **Gottesfeld, S.** Fuel cell techno-personal milestones 1984–2006 / S. Gottesfeld // *J. of Power Sources*. — 2007. — Vol. 171. — P. 37–45.
3. **Kirubakaran, A.** Review on fuel cell technologies and power electronic interface / A. Kirubakaran, J. K. Shailendra, R. K. Nema // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. — 2009. — Vol. 13. — P. 2430–2440.
4. **George, R.** Stats of tubular SOFC field unit demonstration / R. George // *J. of Power Sources*. — 2000. — Vol. 86, Issue 1/2. — P. 134–139.
5. **Wei, Zhou.** Progress in understanding and development of $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\lambda}$ -based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: A review / Zhou Wei, Ran Ran, Shao Zongping // *J. Power Sources*. — 2009. — Vol. 192. — P. 231–246.
6. **Daejong, You.** Park High performance membrane electrode assemblies by optimization of coating process and catalyst layer structure in direct methanol fuel cells / You Daejong, Lee Yoonhoi, Cho Hyejung, Kim Joon-Hee [et al.] // *Intern. J. Hydrogen Energy*. — 2011. — Vol. 36, Issue 8, April. — P. 5096–5103.
7. **Millington, B.** Novel method for preparing proton exchange membrane fuel cell electrodes by the ultrasonic-spray technique / B. Millington, V. Whipple, B. G. Pollet // *J. Power Sources*. — 2011. — Vol. 196, Issue 20, 15 October. — P. 8500–8508.
8. **Иванов-Шуц, А. К.** Ионика твердого тела : в 2 т. Т. 2. / А. К. Иванов-Шуц, И. В. Мурин. — СПб. : С.-Петербургский университет, 2010. — 1000 с.
9. **Masahiro, Yoshimura.** Hydrothermal synthesis of crystallized nano-particles of rare earth-doped zirconia and hafnia / Yoshimura Masahiro, Sōmiya Shigeyuki // *Materials Chemistry and Physics*. — 1999. — Vol. 61. — P. 1–8.
10. **Fuzhi, Shi.** Fabrication of well-dispersive yttrium stabilized cubic zirconia nanoparticles via vapor phase hydrolysis / Shi Fuzhi, Yaogang Li, Zhi Hong [et al.] // *Progress in Natural Sci.: Mat. Intern.* — 2012. — Vol. 22. — P. 15–20.
11. **Young-Hag, Koh.** Freezing of dilute ceramic/camphene slurry for ultra-high porosity ceramics with completely interconnected pore networks / Koh Young-Hag, Song Ju-Ha, Lee Euh-Jung // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2006. — Vol. 89. — P. 3089–3093.
12. **Ivanova, E. A.** The synthesis of nano-sized powders in the ZrO_2 - HfO_2 - Y_2O_3 system / E. A. Ivanova, V. G. Konakov, E. N. Solovyeva // *Rev. Adv. Mater. Sci.* — 2003. — Vol. 4. — P. 41–47.
13. Картотека порошковых PDF (powder diffraction file).
14. **Гинье, А.** Рентгенография кристаллов / А. Гинье. — М. : Физматгиз, 1961. — 604 с.
15. **Дамаскин, Б. Б.** Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. — М. : Химия, Колосс, 2006. — 672 с.
16. **Коровин, Н. В.** Топливные элементы и электрохимические установки / Н. В. Коровин. — М. : МЭИ, 2005. — 280 с.
17. **Barin, J.** Thermochemical properties of inorganic substances / J. Barin, O. Knacke. — Berlin, Heidelberg, N. Y., Düsseldorf : Springer-Verlag, 1973. — 921 p. ■

Получено 29.10.13

© Н. В. Борисова, В. Г. Конаков,
Н. Н. Новик, 2014 г.

Сюйэяю Тао^{1,3} (✉), Сяньюнь Вэй³, Сяолань Чэнь¹, Ваньчжэн Лу¹,
Минь Ма¹, Тун Чжаю²

¹ Отделение материаловедения и инжиниринга, Китайский университет горного дела и технологии, Сюйчжэю, Китай

² Лаборатория передовых полимерных материалов, Институт химии, Китайская академия наук, Пекин, Китай

³ Отделение химического инжиниринга и технологии, Китайский университет горного дела и технологии, Сюйчжэю, Китай

УДК 666.762.55-494

СИНТЕЗ НАНОКЕРАМИКИ ИЗ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ПРЕКЕРАМИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА

Изготовление полицирконоксана (PZO) изучалось на примере реакции октагидрата оксихлорида циркония (ZOC) с ацетилацетоном. Триэтиламин добавлялся каплями в смесь октагидрата оксихлорида циркония, ацетилацетона и метанола, в результате чего получился стабильный PZO. Полимер PZO был исследован методами трансформации инфракрасного спектра Фурье (FT-IR), ядерного магнитного резонанса (¹H-NMR) и гелепроникающей хроматографии (Gel permeation chromatography — GPC). Продукт предшествующей стадии реакции (предшественник) продемонстрировал стабильность в атмосфере воздуха и растворимость в обычных органических растворителях. Поведение PZO при тепловых нагрузках можно разделить на три стадии: потеря воды и растворителя, разложение органических остатков и дегидроксиляция Zr—OH в ZrO₂. При пиролизе этого полимера при 1000 °С в азоте получается нанодиоксид циркония со сферической морфологией и размером частиц 50–100 нм.

Ключевые слова: полицирконоксан, октагидрат оксихлорида циркония, диоксид циркония, наночастицы.

ВВЕДЕНИЕ

Среди различных переходных оксидов металлов диоксид циркония ZrO₂ считается перспективным материалом благодаря нескольким уникальным свойствам. Диоксид циркония можно с успехом использовать в качестве катализатора [1, 2], носителя катализатора [3, 4], в диэлектрических материалах [5, 6], в высококачественных керамических материалах [7, 8], в химических датчиках [9, 10], топливных элементах на твердых оксидах [11, 12], а также в качестве отдельных фотокаталитических материалов [13, 14]. Таким образом, это один из наиболее многообещающих оксидов для производства функциональных и структурных материалов.

Существует много методов синтеза диоксида циркония, среди которых можно назвать осаждение, золь-гель, тепловое разложение, гидротермическую обработку и метод продукта предшествующей стадии реакции. Метод прекерамического полимера относительно новый, но эффективный

прием изготовления передовой керамики путем теплового разложения полимеров [15]. Основные преимущества метода получения керамики из синтезированного полимера заключаются в следующем: при его использовании применяется технология обработки полимера; продукты предшествующей стадии реакции однородны на молекулярном уровне; используются более низкие температуры обработки по сравнению с необходимыми для обычных методов спекания порошков; имеется возможность синтеза новых соединений. С помощью такого химического подхода можно разработать химический состав и ход полимеризации исходного молекулярного предшественника таким образом, чтобы получить желаемый состав и вязкоупругие свойства разработанного прекерамического полимера и изготовить таким образом комплексные формованные изделия (пленки, волокна, покрытия) и керамические матричные композиты в большом разнообразии систем. Несмотря на многочисленные исследования, основанные на способах синтеза предшественников, различных классов прекерамических полимеров, таких как полисиланы, полисилоксаны, полисилазаны и другие, лишь в нескольких работах идет речь о синтезе прекерамического полимера из ZrO₂ с помощью химических реакций.



Сюйэяю Тао
E-mail: taoxueyu@iccas.ac.cn

Полицирконоксан [16, 17], как предшественник при изготовлении керамики из ZrO_2 , является безводным полимером, растворимым в алифатических веществах и арене. Этилацетоацетат (Хетак – Hetac) используется для реакции с оксихлоридом циркония в присутствии триэтиламина для синтеза полицирконоксанов в качестве предшественников для изготовления волокон из диоксида циркония [18–21]. Сообщается, что этиленгликоль (EG) вступает в реакцию с оксихлоридом циркония, в результате чего синтезируется EG-PZO [22]. В нашей работе мы использовали в качестве источника циркония органический оксихлорид циркония, а в качестве лиганда — ацетилацетон для синтеза нового предшественника наноразмерного ZrO_2 . Исследованы характеристики, свойства и пиролитическое поведение синтезированного вещества.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

Оксихлорид циркония аналитической марки производства фирмы «Синофарм Хемикал Реагент Ко.» Лтд, Шанхай, Китай («Sinopharm Chemical Reagent Co.», Ltd, Shanghai, China), спирт (Fluka, 98 %) и прочие материалы находятся в свободной продаже. Нами они использованы непосредственно в том виде, в каком получены.

Синтез

9,0 г (0,09 моля) ацетилацетона и 12,2 г (0,12 моля) триэтиламина добавляли каплями в 260 мл метанолового раствора 19,4 г (0,06 моля) октагидрата оксихлорида циркония (ZOC) при 5 °C и мольном отношении $Et_3N / ZOC = 2,0$. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч и затем подвергали концентрации. Сначала было добавлено 150 мл THF, затем осадок профильтровали, а фильтрат подвергли концентрации, в результате чего получился очень вязкий раствор. PZO был выделен в виде белого порошка путем добавления вязкого раствора к 150 мл гексана. Молекулярная структура PZO представляла собой полимеры низкой степени полимеризации, главной цепочкой в которых была $Zr-O-Zr$, а ацетилацетон лиганда и гидроксильная группа были подвесками. Результаты исследований методом FT-IR, волновое число, cm^{-1} : 3415, 1592, 1529, 1483, 1368, 1280, 1027, 932, 652, 543 и 428.

Полученный PZO был подвергнут пиролизу в Ar при определенных температурах. Типичная программа нагрева состояла из следующего: от комнатной температуры 25 °C до определенной температуры нагрев происходил со скоростью 3 °C/мин; при установленной температуре вещество находилось 2 ч; от установленной температуры до комнатной охлаждение проходило со скоростью 5 °C/мин.

Характеристика

Подвергнутые предварительной обработке предшественники и образцы, подвергнутые пиролизу при различных температурах, были измельчены в порошок для проведения исследований с помощью термогравиметрического (TG) и дифференциально-термического анализов (DTA), рентгеновского дифрактометра (XRD) и на просвечивающем электронном микроскопе (TEM). FT-IR спектры записывались в диапазоне от 4000 до 400 cm^{-1} на спектрометре марки «Bruker Tensor 27». Спектр 1H -NMR исследовали в растворе метанола- d_4 с помощью спектрометра Bruker AV400. Термогравиметрический анализ проводили на приборе Netzsch STA 409 PC (компания «Netzsch», Германия) при скорости нагрева 10 °C/мин в атмосфере аргона. Исследование с помощью рентгеновского дифрактометра (XRD) проводили на подвергнутых пиролизу образцах с помощью порошкового дифрактометра марки Rigaku D/M4X 2500 в $Cu K\alpha$ -излучении. Морфологию образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM (HITACHI S-4800, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показан путь синтеза PZO-предшественника, исследованного в данной работе. Было обнаружено, что $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ легко вступает в реакцию с ацетилацетоном в присутствии триэтиламина с образованием цирконий-содержащих полимеров. В проведенном эксперименте триэтиламин способствует реакции, так как удаляет образовавшийся хлорид водорода. Продукт был выделен в виде стабильного на воздухе белого вещества, которое демонстрировало хорошую растворимость в обычных органических растворителях, таких как этанол, метанол, ацетон, тетрагидрофуран и хлороформ.

Спектры FT-IR и 1H -NMR вещества PZO представлены соответственно на рис. 2 и 3. Как видно на рис. 2, сильная абсорбция при 3415 cm^{-1} объясняется воздействием O–H, абсорбция при 1596 и 1529 cm^{-1} — C=O и C=C в лиганде ацетилацетоната; абсорбция при 1483, 1368 cm^{-1} — C–H и CH_3 ; при 1280 cm^{-1} — C–H и C– CH_3 , 1027 cm^{-1} — CH_3 ; абсорбция при 428 cm^{-1} происходит в результате воздействия $Zr-O-Zr$. На рис. 3 видно, что 1H -NMR-спектр демонстрирует мультиплеты и расширенные пики, что и ожидаемо в структуре полимера. Сигнал на 1,3 ppm вызван энольной

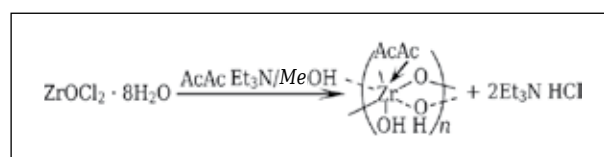


Рис. 1. Путь синтеза PZO-предшественника

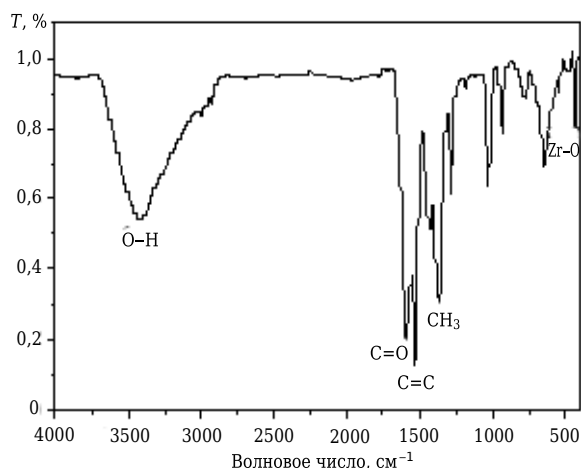


Рис. 2. FT-IR-спектр PZO

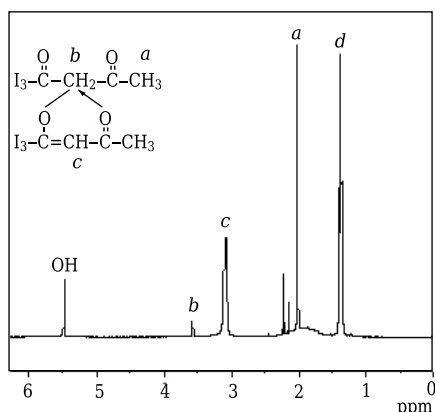


Рис. 3. ¹H-NMR-спектр PZO

формой CH_3CO энла, широкий синглет на 2,1 ppm — кето-формой CH_3CO ; кватер на 3,1 ppm — кето-формой CH_2 ; сигналы на 3,6 ppm объясняются энльной формой CH , а 5,5 ppm вызван, соответственно, OH .

Среднечисловые молекулярные массы полимеров в диапазоне 2000–3000 относительно полистироновых стандартов определяли с помощью метода гелепроникающей хроматографии (GPC).

Согласно результатам исследований методами FT-IR, ¹H-NMR, GPC полученный PZO может быть линейным полимером с цепочкой Zr-O-Zr , подвесками в котором служат ацетилацетонат и гидроксильная группа, а молекулярная масса составляет примерно 2000–3000.

Для того чтобы определить характеристики пиролиза прекерамического полимера, был осуществлен ряд испытаний в трубчатой печи, а также проведены испытания на тахогенераторе TG. На рис. 4 показаны типичные графики TG и DTG образца-предшественника. По кривой TG видно, что ацетилацетон лиганда разложился в три приема в температурном диапазоне 100–900 °C: от комнатной температуры до ~100 °C, от 100 до ~500 °C и от 500

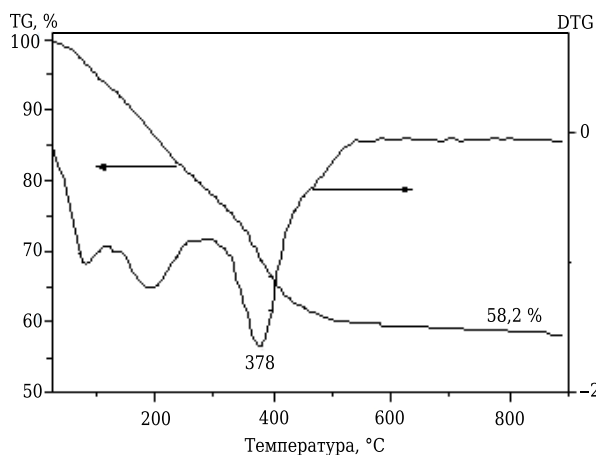


Рис. 4. Кривые TG и DTG PZO при исследовании в азоте, скорость нагрева 10 °C/мин

до ~900 °C. Потери массы при температуре ниже 100 °C объясняются удалением гидрохлорида триэтиламина и поглощенных летучих веществ; наблюдается резкая потеря массы в диапазоне 100–500 °C, что произошло в результате удаления лигандов ацетилацетона из комплекса. Потеря массы составила примерно 35 %. В промежутке температур 500–900 °C заметной потери массы не наблюдалось, что означает фазовую трансформацию и усиление кристалличности. Выход керамики составил 58,2 % при 900 °C.

Графики рентгеновской дифракции порошков предшественника при различных температурах тепловой обработки представлены на рис. 5. Как можно заметить, на графике, соответствующем 300 °C, не наблюдается дифракционных пиков. Это означает, что продукт аморфен и не кристаллизуется. Начало кристаллизации тетрагонального или моноклинного диоксида циркония обнаруживается при исследовании на рентгеновском дифрактометре продуктов, обра-

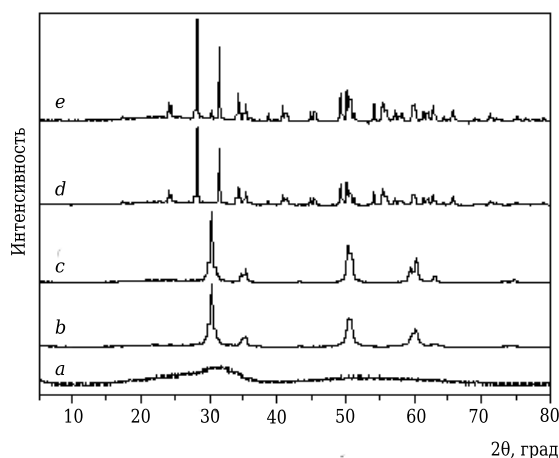


Рис. 5. Графики исследования методом рентгеновской дифракции (XRD) керамических продуктов, полученных при различных температурах, °C: а — 300; б — 400; в — 500; д — 1200; е — 1400

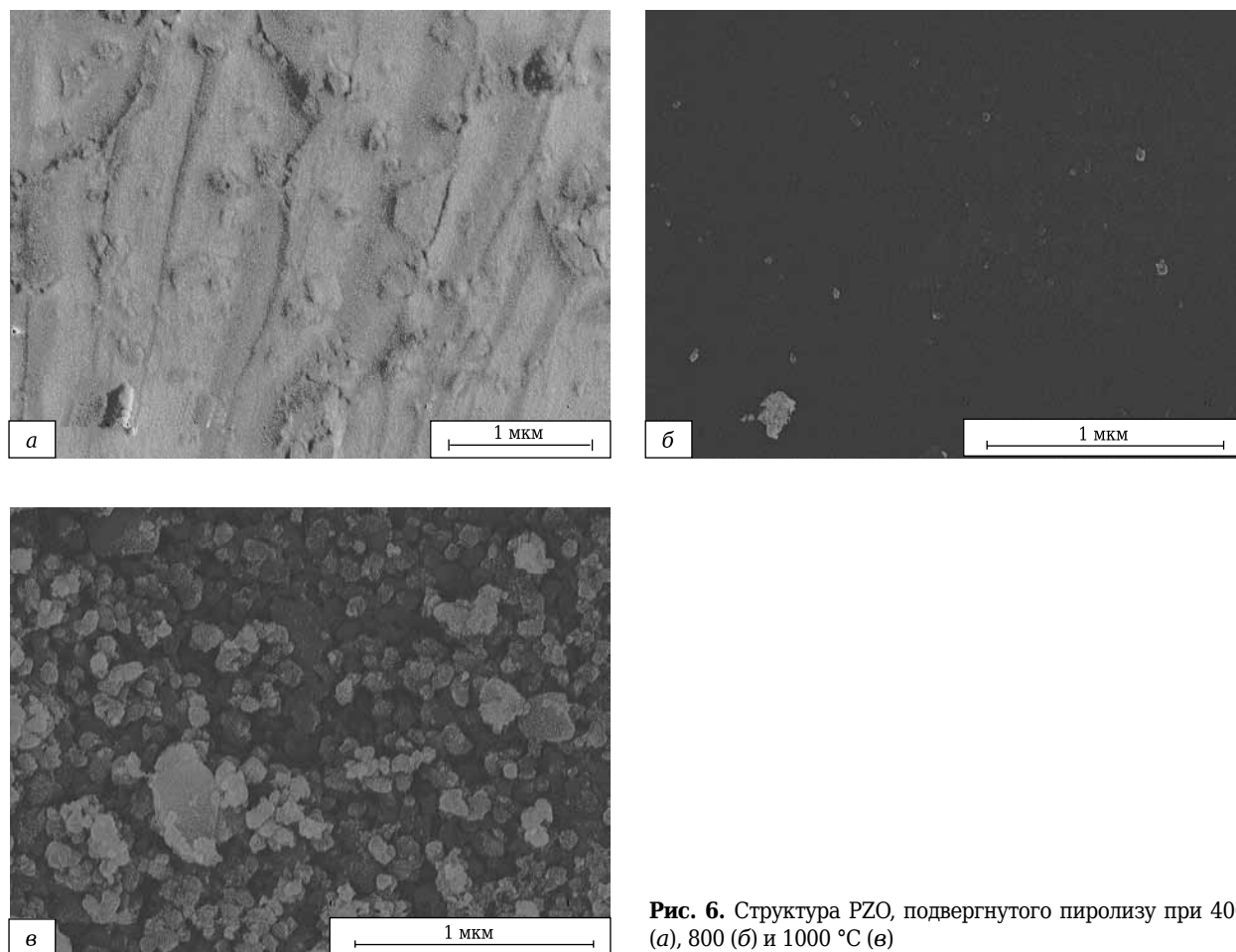


Рис. 6. Структура PZO, подвергнутого пиролизу при 400 (а), 800 (б) и 1000 °С (в)

ботанных при 400 °С, но пики не широкие. Кристалличность диоксида циркония возрастает по мере повышения температуры термообработки с 500 до 1400 °С, что также можно видеть на рис. 5. По графикам рентгеновской дифракции можно определить, что частицы диоксида циркония имеют наноразмеры.

Морфология образцов, подвергнутых пиролизу при различных температурах, сравнивается на рис. 6. Видно, что ядро диоксида циркония образуется при 400 °С и вырастает по мере повышения температуры до 800 °С. Затем частицы диоксида циркония демонстрируют гладкосферическую морфологию при 1000 °С, средний размер кристалла 50–100 нм, но появляется несколько скоплений кристаллов. У образцов, подвергнутых тепловой обработке при 1200 °С, размер зерна возрастает по мере повышения температуры. При этом наблюдается кубическая морфология у частиц, больших по размеру тех, которые возникли при 1000 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном исследовании был успешно синтезирован PZO, который затем был исследован ме-

тодами FT-IR и $^1\text{H-NMR}$. Полученный предшественник продемонстрировал стабильность в атмосфере воздуха и отличную растворимость. В атмосфере азота было изучено тепловое поведение PZO. Тепловое разложение предшественников PZO проходило в три приема: удаление органических растворителей и поглощенных веществ, разложение органических осадков. Наноразмерный ZrO_2 (50–100 нм) образовался в результате пиролиза предшественника при 1000 °С, что подтвердили исследования на просвечивающем электронном микроскопе и на рентгеновском дифрактометре. Синтезированный PZO пригоден для производства ZrO_2 -волокна. Метод можно также применять для синтеза других оксидов переходных металлов.

* * *

Выражаем благодарность за финансовую поддержку данному исследованию Фондам фундаментальных исследований центральных университетов (No 2011QNA20 и 2012DXS02) и Фонду естественных наук провинции Джансу, Китай (No. BK2012134).

Библиографический список

1. **Kauppi, E. I.** Influence of H₂S on ZrO₂-based gasification gas clean-up catalysts: MeOH temperature-programmed reaction study / *E. I. Kauppi, E. H. Rönkkönen, S. M. K. Airaksinen* [et al.] // *Appl. Catal. B: Environ.* — 2012. — № 111–112. — P. 605–613.
2. **Labaki, M.** Electron Paramagnetic Resonance investigation of the nature of active species involved in carbon black oxidation on ZrO₂ and Cu/ZrO₂ catalysts / *M. Labaki, H. Laversin, E. A. Zhilinskaya* [et al.] // *Catal. Commun.* — 2012. — № 17. — P. 64–70.
3. **Zhang, X.** Catalytic performance of a three-dimensionally ordered macroporous Co/ZrO₂ catalyst in Fischer-Tropsch synthesis / *X. Zhang, H. Su, X. Yang* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* — 2012. — № 360. — P. 16–25.
4. **Signoretto, M.** Au/ZrO₂: an efficient and reusable catalyst for the oxidative esterification of renewable furfural / *M. Signoretto, F. Menegazzo, L. Contessotto* [et al.] // *Appl. Catal. B: Environ.* — 2013. — № 129. — P. 287–293.
5. **Zhang, W. Wu.** Structural, optical and electrical properties of high-k ZrO₂ dielectrics on Si prepared by plasma assisted pulsed laser deposition / *W. Zhang, Y. Cui, Z. G. Hu* [et al.] // *Thin Solid Films.* — 2012. — № 520. — P. 6361–6367.
6. **Bethge, O.** Stability of La₂O₃ and GeO₂ passivated Ge surfaces during ALD of ZrO₂ high-k dielectric / *O. Bethge, C. Henkel, S. Abermann* [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* — 2012. — № 258. — P. 3444–3449.
7. **Shukla, P. P.** Characterization and compositional study of a ZrO₂ engineering ceramic irradiated with a fibre laser beam / *P. P. Shukla, J. Lawrence* // *Opt. Laser Technol.* — 2011. — № 43. — P. 1292–1300.
8. **Wang, Y.** Moderate temperature compression incorporating plastic deformation and rearrangement in Al₂O₃-ZrO₂ ceramics / *Y. Wang, J. Liu, A. Guo* // *Ceram. Int.* — 2013. — № 39. — P. 883–886.
9. **Liu, T.** An electrochemical sulfur sensor based on ZrO₂ (MgO) as solid electrolyte and ZrS₂ + MgS as auxiliary electrode / *T. Liu, L. Li, J. Yu* // *Sens. Actuators B: Chem.* — 2009. — № 139. — P. 501–504.
10. **Zhang, R.** High temperature and pressure chemical sensors based on Zr/ZrO₂ electrode prepared by nanostructured ZrO₂ film at Zr wire / *R. Zhang, X. Zhang, S. Hu* // *Sens. Actuators B: Chem.* — 2010. — № 149. — P. 143–154.
11. **Cho, H. J.** Effect of milling methods on performance of Ni-Y₂O₃ stabilized ZrO₂ anode for solid oxide fuel cell / *H. J. Cho, G. M. Choi* // *J. Power Sources.* — 2008. — № 176. — P. 96–101.
12. **Sun, W.** Preparation of dual-pore anode supported Sc₂O₃-stabilized-ZrO₂ electrolyte planar solid oxide fuel cell by phase inversion and dip-coating / *W. Sun, N. Zhang, Y. Mao* [et al.] // *J. Power Sources.* — 2012. — № 218. — P. 352–356.
13. **Ashkarran, A. A.** Photocatalytic activity of ZrO₂ nanoparticles prepared by electrical arc discharge method in water / *A. A. Ashkarran, S. A. A. Afshar, S. M. Aghigh* [et al.] // *Polyhedron.* — 2010. — № 29. — P. 1370–1374.
14. **Nawale, A. B.** Influence of Crystalline phase and defects in the ZrO₂ nanoparticles synthesized by thermal plasma route on its photocatalytic properties / *A. B. Nawale, N. S. Kanhe, S. V. Bhoraskar* [et al.] // *Mater. Res. Bull.* — 2012. — № 47. — P. 3432–3439.
15. **Bernardo, E.** SiAlON ceramics from preceramic polymers and nano-sized fillers: Application in ceramic joining / *E. Bernardo, G. Parciannello, P. Colombo* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2012. — № 32. — P. 1329–1335.
16. **Pan, M.** Preparation of zirconia xerogels and ceramics by sol-gel method and the analysis of their thermal behavior / *M. Pan, J. R. Liu, M. K. Lü* [et al.] // *Thermochim. Acta.* — 2001. — Vol. 376, № 1. — P. 77–82.
17. **Zhu, L. Y.** Thermal behavior of polyacetylacetonozirconium (PAZ) / *L. Y. Zhu, G. Yu, X. Q. Wang* [et al.] // *Thermochim. Acta.* — 2008. — № 473. — P. 81–85.
18. **Marshall, D. B.** Zirconia fibers from the zirconium n-propoxide-acetylacetone-water-isopropanol system / *D. B. Marshall, F. F. Lange, P. D. Morgan* // *J. Mater. Sci. Lett.* — 1990. — № 9. — P. 845–846.
19. **Abe, Y. A.** One-Pot Synthesis of Polyzirconoxane as a Precursor for Continuous Zirconia Fibres / *Y. Abe, H. Tomioka, T. Gunji* [et al.] // *J. Mater. Sci. Lett.* — 1994. — № 13. — P. 960–962.
20. **Abe, Y.** Preparation of Continuous Zirconia Fibres from Polyzirconoxane Synthesized by the Facile One-Pot Reaction / *Y. Abe, T. Kudo, H. Tomioka* [et al.] // *J. Mater. Sci.* — 1998. — № 33. — P. 1863–1870.
21. **Chakrabarty, P. K.** Zirconia Fibre Mats Prepared by a Sol-Gel Spinning Technique / *P. K. Chakrabarty, M. Chatterjee, M. K. Naskar* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2001. — № 21. — P. 355–361.
22. **Takahiro, G.** Preparation of Polyzirconoxane from zirconium Oxychloride Octahydrate and Ethylene Glycol as a precursor for zirconia ceramics / *G. Takahiro, Y. Hiroshi, H. Takaaki* [et al.] // *Appl. Organometal. Chem.* — 2000. — № 14. — P. 119–126. ■

Получено 14.10.13

© Сюйэяо Тао, Сянъюнь Вэй, Сяолань Чэнь, Ваньчжэн Лу, Минь Ма, Тун Чжэю, 2014 г.

Пер. — **С. Н. Клявли**
(ОАО «Комбинат «Магнезит»).

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ISSNOX4

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

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

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

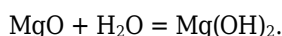
УДК 666.76:621.365.2.001.5

ВЛИЯНИЕ ВЛАГИ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОГНЕУПОРА МАГНЕЗИАЛЬНОГО СОСТАВА И МЕТОДЫ, УВЕЛИЧИВАЮЩИЕ ВЛАГОСТОЙКОСТЬ ОГНЕУПОРА

Проведено изучение влияния влаги и окружающей среды на прочностные свойства огнеупора магнезиального состава. Предложен метод увеличения влагостойкости огнеупора путем применения пропитки фосфатными связующими. По результатам работы определено, что наиболее эффективно алюмохромфосфатное связующее (АХФС). Промышленные испытания пропитанной этим связующим футеровки фурменного пояса горизонтального конвертера Кировградского медеплавильного завода показали увеличение срока службы на 12–15 %. Установлена целесообразность применения пропитанных огнеупоров в наиболее изнашиваемых частях футеровки тепловых агрегатов, таких как фурменная зона конвертеров, шлаковый пояс рудно-термических печей, шнуровые узлы электропечей.

Ключевые слова: фосфатные связующие, термостойкость, гидратация, удельная нагрузка, магнезиальный огнеупор.

Известно, что магнезиальный материал склонен к гидратации по реакции



При эксплуатации футеровок на основе огнеупоров магнезиального состава $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при нагреве до 900 °С переходит в MgO пылевидной фракции, что ведет к снижению прочности кладки. Длительная доставка огнеупоров, например, в районы Крайнего севера, неудовлетворительные условия хранения, способствующие попаданию влаги из воздуха в готовые изделия, контакт магнезиальных изделий с водой при аварийных утечках из кессонов и других охлаждающих устройств способствуют ухудшению качества огнеупоров по сравнению с исходными показателями. Однако данных по изменению прочности огнеупоров в результате взаимодействия их с влагой в литературных источниках явно недостаточно.

Нами был проведен анализ изменения предела прочности при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$ огнеупоров в зависимости от продолжительности их хранения до установки в металлургические агрегаты. Это может быть хранение в складских помещениях заводов — изготовителей огнеупоров и металлургических комбинатов. Результаты исследо-

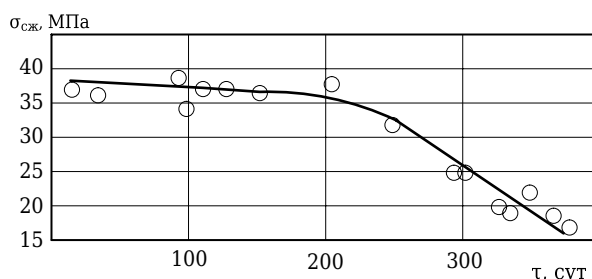


Рис. 1. Зависимость предела прочности при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$ от продолжительности τ контакта огнеупора с влагой воздуха

ваний показывают, что с увеличением времени контакта магнезиального изделия с влагой воздуха механическая прочность его уменьшается (рис. 1) [1].

Для определения влияния влаги на прочностные характеристики огнеупора использовали исходные обожженные при 1530 °С магнезиальные образцы (ПХС) размерами 36×36×50 мм и образцы таких же размеров, пропитанные алюмохромфосфатным связующим (АХФС). Для пропитки обожженные образцы выдерживали в течение 0,5 ч в связующем и затем прокачивали при 900 °С. Подготовленные образцы помещали в емкость с водой на 1, 15, 30 сут. После выдержки в воде их вынимали и для удаления механически связанной воды просушивали при 150–200 °С в течение 0,5 ч, после чего образцы взвешивали. По разнице между конечной и исходной массой образца судили о количестве образованного $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Данные экспериментов, приведенные в табл. 1 и 2, показывают, что ко-



А. В. Гуляева

E-mail: a.gulyaewa2012@yandex.ru

Таблица 1. Испытание исходных образцов магнезиального состава на гидратацию

Масса образца, г		Увеличение массы		Средний прирост массы, %
начальная	конечная	абсолютное ΔP , г	относительное $\Delta P/P$, %	
Выдержка в воде 1 сут				
190,5	190,5	0	0,10	0,08
158,0	158,0	0	0,0	
186,7	187,0	0,3	0,16	
167,4	167,5	0,1	0,05	
Выдержка в воде 15 сут				
183,0	183,6	0,6	0,32	0,28
149,6	150,1	0,5	0,33	
207,0	207,9	0,9	0,32	
145,8	146,1	0,3	0,23	
Выдержка в воде 30 сут				
187,0	188,2	1,2	0,64	0,55
147,8	148,4	0,6	0,51	
224,0	225,1	1,1	0,71	
161,5	167,1	5,6	0,46	

Таблица 2. Испытание пропитанных фосфатным связующим магнезиальных образцов на гидратацию

Испытание	Масса, г, образца		
	1	2	3
До пропитки АХФС	180,3	204,0	204,0
После АХФС	186,2	211,5	210,0
С сухими АХФС после выдержки в воде, сут:			
1	182,1	207,1	207,1
15	183,6	207,9	207,9
30	184,7	208,2	—

личество образовавшегося $Mg(OH)_2$ возрастает с 0,08 % после 1 сут выдержки в воде до 0,28 и 0,55 % после 15 и 30 сут соответственно. Предел прочности при сжатии уменьшается с 27,8 МПа у исходного материала до 15,25, 13,6 и 11,7 МПа соответственно (табл. 3).

При этом необходимо отметить, что с увеличением продолжительности выдержки в воде прочность у пропитанных фосфатной связкой огнеупоров практически остается постоянной. Это, вероятно, можно объяснить дополнительным цементирующим действием, оказываемым на крупные зерна периклаза.

В то же время крупные зерна у пропитанного огнеупора находятся в оболочке сухого фосфатного связующего, что препятствует взаимодействию воды с оксидом магния. Параллельно показано, что прочность пропитанного фосфатом (АХФС) огнеупора примерно на 30 % выше, чем

Таблица 3. Предел прочности при сжатии исходных и пропитанных АХФС образцов магнезиального состава после выдержки в воде

Образец*	Размеры образцов, мм		Площадь контакта с водой S, см²	Предел прочности при сжатии σ, МПа	Примечание
	a, основание	b, высота			
Исходные образцы					
1ф	37,4	51,0	18,6	52,12	σ _{ср} = 27,8 ± 4,23 МПа σ _{ср/ф} = 39,5 ± 6,35 МПа
2	37,8	41,0	15,6	31,03	
3ф	50,0	38,3	19,0	34,53	
4	37,0	37,7	14,1	19,50	
5ф	51,9	39,5	20,8	31,88	
6	44.0	36,7	16,3	33,07	
Образцы после выдержки 1 сут					
7ф	38,8	35,4	13,4	30,45	σ _{ср} = 15,25 ± 1,7 МПа σ _{ср/ф} = 27,7 ± 7,98 МПа
8	41,7	36,2	15,1	15,56	
9ф	54,3	36,3	19,4	12,73	
10	39,0	39,9	15,6	12,88	
11ф	51,8	37,5	16,2	39,95	
12	37,5	43,1	15,9	18,81	
Образцы после выдержки 15 сут					
13ф	52,2	38,5	19,8	18,59	σ _{ср} = 13,6 ± 2,55 МПа σ _{ср/ф} = 25,16 ± 3,37 МПа
14	40,1	39,3	15,6	8,72	
15ф	51,0	41,9	21,4	27,10	
16	40,2	33,2	13,2	14,77	
17ф	52,3	36,6	19,2	29,79	
18	39,1	38,0	14,8	17,34	
Образцы после выдержки 30 сут					
19ф	51,4	40,6	21,3	19,91	σ _{ср} = 11,7 ± 2,66 МПа σ _{ср/ф} = 22,9 ± 2,46 МПа
20	37,1	40,0	14,8	9,53	
21ф	50,3	39,0	19,5	21,18	
22	42,6	39,8	17,2	8,61	
23ф	50,7	38,4	19,4	27,84	
24	31.0	40,6	12,7	17,01	

* Буквой ф отмечены образцы, пропитанные АХФС, эти образцы подвергнуты обжигу в течение 0,5 ч при 900 °С.

у исходного материала. Связующее АХФС было выбрано из ряда связующих, так как лучше заполняет поры (рис. 2). Дополнительная предварительная пропитка АХФС увеличивает стойкость магнезиального огнеупора при гидратации, при этом $\sigma_{сж}$ при выдержке в воде в течение 1, 15 и 30 сут составляет 27,7, 25,2 и 23,0 МПа соответственно.

Проводились также испытания на термостойкость. Термостойкость огнеупора, пропитанного АХФС, в 3,5 раза выше, чем непропитанных (табл. 4).

Таблица 4. Термостойкость периклазохромитового огнеупора (ПХС)

Образец	Количество водяных теплосмен до разрушения исходного образца (среднее 2,5)	Количество водяных теплосмен до разрушения исходного образца, пропитанного АХФС (среднее 8,75)	Примечание
ПХС-1	2	10	Термостойкость пропитанных АХФС образцов выше $8,7 : 2,5 = 3,5$
ПХС-2	3	9	
ПХС-3	3	7	
ПХС-4	2	9	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, огнеупоры магнезиального состава могут быть использованы после контакта с водой или влагой воздуха в футеровке металлургических агрегатов. Экспериментально выявлено, что после выдержки в течение 1 сут огнеупоры магнезиального состава могут быть использованы в рабочих слоях футеровок без снижения стойкости кладки, после выдержки в воде 15–30 сут могут быть использованы во вторых, третьих окатах футеровки (подина, стены).

Хорошей пропитывающей способностью обладает АХФС, плотность пропитанного фосфатами магнезиального огнеупора возрастает, а пористость падает. Испытания показали, что увеличение стойкости футеровок фурменного пояса горизонтального конвертера Кировградского медеплавильного завода составило 12–15 %. Предварительная пропитка в фосфате также увеличивает стойкость магнезиального огнеупора к гидратации, механическую прочность на 15–20 %, термостойкость возрастает в 3 раза.

Пропитанные фосфатной связкой или АХФС магнезиальные изделия целесообразно приме-

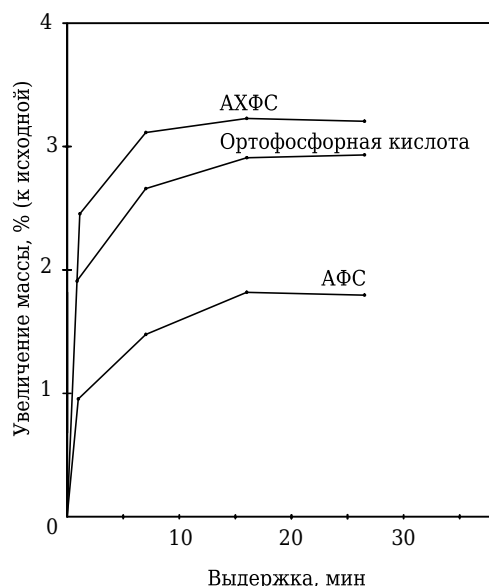


Рис. 2. Кинетика пропитки фосфатами (указаны на кривых) магнезиальных огнеупоров

нять в наиболее изнашиваемых частях футеровки, таких как фурменная зона конвертеров, шлаковый пояс рудно-термических печей, шпуровые узлы электропечей.

Библиографический список

1. **Словицкий, В. В.** Технологические свойства магнезиальных огнеупоров / В. В. Словицкий, В. В. Чунаев, О. Д. Демина // Цветная металлургия. — 1984. — № 3. — С. 71–72.
2. **Словицкий, В. В.** Изучение процесса пропитки фосфатами огнеупорных изделий / В. В. Словицкий, В. В. Каршавин, В. А. Лебедев [и др.] // 5-я региональная научно-практическая конференция «Алюминий Урала-2000», г. Краснотурьинск, 2000. — С. 211, 212.

3. **Словицкий, В. В.** Изучение влияния влаги на прочностные характеристики огнеупоров магнезиального состава / В. В. Словицкий, К. С. Морозова, Н. С. Медведев // Сб. трудов 7-й международной конференции молодых ученых по приоритетным направлениям развития науки и техники. Программа УМНИК, г. Екатеринбург, УрФУ, 2010. ■

Получено 18.12.12

© А. В. Гуляева, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



9th Annual Ceramic Materials, Machinery, Supplies & Technology Show

**9-я Международная выставка
«Керамика Индии»**

26–28 февраля 2014 г. г. Ахмедабад, Индия

www.indian-ceramics.com

INCORPORATING
IBART
EXPO 2014

National & International
Ceramic Industry
Suppliers Expo

К. т. н. **А. В. Галахов** (✉), к. ф.-м. н. **В. А. Зеленский**, к. т. н. **Е. В. Шелехов**,
д. т. н. **Л. В. Коваленко**

*Учреждение Российской академии наук Институт металлургии
и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва, Россия*

УДК 666.762.1.092.8

ВЛИЯНИЕ ЗАТРАВКИ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ α - Al_2O_3 В АЛЮМОГЕЛЯХ

Представлены результаты изучения фазовых превращений при синтезе α - Al_2O_3 из обезвоженного алюмогеля. Показано, что введение в гель затравочных кристаллов α - Al_2O_3 не влияет на температуру инициации превращения γ - Al_2O_3 в α -фазу. Однако присутствие затравки существенно увеличивает скорость превращения, что при определенных условиях приводит к понижению температуры полной кристаллизации α -фазы.

Ключевые слова: α - Al_2O_3 , оксид алюминия, фазовые превращения, алюмогель, затравка.

Метод термической деструкции алюмогелей часто используется для получения порошков α - Al_2O_3 как в промышленной, так и в лабораторной практике. В предыдущей публикации [1] нами рассмотрено различие в кристаллизации α - Al_2O_3 из алюмогелей, содержащих гидроксидные соединения алюминия, и алюмогелей с аморфной структурой. Было установлено, что температура кристаллизации α - Al_2O_3 из обезвоженного аморфного геля значительно ниже (на 300 °С) температуры кристаллизации этой фазы из гидроксидов алюминия. В то же время удаление воды из алюмогелей эффективный, но не единственный путь понижения температуры превращения γ - Al_2O_3 в α -фазу. Большой популярностью пользуется так называемый «зародышевый» метод, который заключается в ускорении процесса кристаллизации α - Al_2O_3 на зародышевых α -кристаллах, вводимых в алюмо-содержащий прекурсор перед его термическим разложением. Введение зародышевых кристаллитов α -фазы позволяет искусственно обеспечить протекание первого этапа фазового превращения γ - Al_2O_3 в α -фазу (или θ - Al_2O_3 в α -фазу) — зародышеобразования — с дальнейшим существенным ускорением роста кристаллов в условиях повышенной концентрации центров роста. Использованию этого метода посвящено много публикаций [2–4], однако результаты исследований получены на алюмогелях, содержащих гидроксидные соединения алюминия. В настоящем исследовании нами сделана попытка оценить эффект влияния зародышевых кристаллов α - Al_2O_3 на кристаллизацию α -фазы в обезвоженном аморфном алюмогеле.

Аморфный гель получали методом, описанным в статье [1]. Для этого 1 М водный раствор нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ обезвоживали на вакуумном ротационном испарителе. Из той же партии раствора параллельно готовили одну так называемую «чистую» порцию геля, а в исходный раствор для другой порции вводили 1 мас. % затравочных кристаллов α - Al_2O_3 . Затравочные кристаллы получали, используя часть «чистого» геля, которую после обезвоживания и сушки обжигали при 900 °С в течение 3 ч. Этого достаточно для полной кристаллизации α -фазы [1]. Для сопоставления температурной последовательности кристаллизации из раствора с аналогичными характеристиками приготавливали гели, содержащие гидроксид алюминия (в виде бёмита), далее называемые осадками. Осадки получали осаждением гидроксида алюминия из раствора концентрированным (3 М) водным раствором аммиака. Как и в случае безводных гелей, приготавливали «чистый» осадок и осадок, содержащий 1 мас. % кристаллов α - Al_2O_3 .

Далее гели и осадки подвергали термической обработке, заключающейся в серии обжигов при различных температурах, с мониторингом фазового состава. Съемку образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. Для определения количественного соотношения фаз использовали метод Ритвельда [5], реализованный в пакете программ [6]. На рисунке в качестве иллюстрации показаны рентгенограммы для «чистого» осадка без затравки и геля с затравкой. Приведенная последовательность рентгенограмм хорошо иллюстрирует различия в ходе фазовых превращений в осадке гидроксидов и в аморфном алюмогеле [1]. Кристаллизация бёмитного осадка начинается уже при 350 °С с формирования γ - Al_2O_3 . В аморфном геле кристаллизация γ - Al_2O_3 начинается значительно позже — только при 750 °С. В аморфном геле α - Al_2O_3 формируется непосредственно из γ - Al_2O_3 . В отличие от аморфного геля в ходе пре-

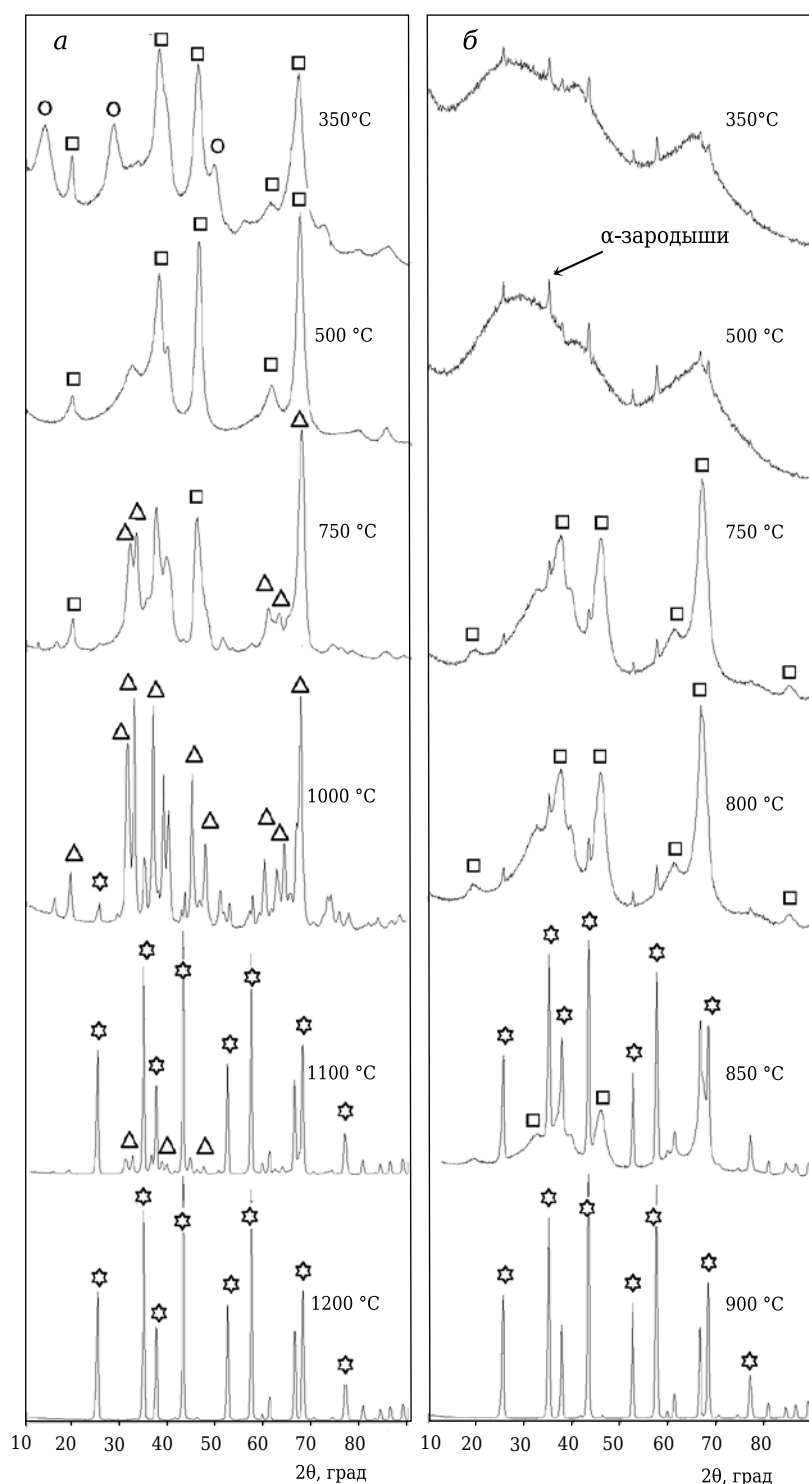


А. В. Галахов
E-mail: aleksander.galakhov@yandex.ru

вращения бёмитного осадка прямое превращение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ исключено, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ кристаллизуется из промежуточной моноклинной θ -фазы. Температура полной кристаллизации α -фазы для обезвоженного аморфного геля значительно ниже — на 300 °С.

Более полное представление о влиянии затравочных кристаллов на ход фазовых превращений дает анализ данных, приведенных в табл. 1 и 2. Введение затравочных кристаллов в осадок (см. табл. 1) существенно повышает температуру начала кристаллизации промежуточной θ -фазы из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Если в «чистом» осадке она формируется при 750 °С, то температура начала образования θ -кристаллов в осадке с затравкой сдвигается в более высокотемпературную область и соответствует 900 °С. При этом в «чистом» осадке эта фаза сохраняется в заметном количестве до 1100 °С, а в осадке с затравкой только до 1000 °С, т. е. добавление затравочных α -кристаллов существенно сужает температурную область существования $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. В осадке без затравки эта область занимает «широкий» температурный промежуток от 1100 до 750 °С (350 °С). Не удивительно, что внутри этой области существует температура (900 °С), при которой весь объем осадка находится в θ -форме. В осадке с затравкой «протяженность» существования θ -фазы значительно сокращается до 100 °С от 1000 до 900 °С. Сужение этой области также сопровождается резким ростом скорости $\theta \rightarrow \alpha$ -превращения, чем обусловлено понижение температуры полной кристаллизации α -фазы с 1200 °С в «чистом» осадке до 900 °С в осадке с затравкой.

В отличие от бёмитного осадка в аморфном геле 3-ч выдержка при различных температурах не порождает заметных количественных различий в расписке протекания фазовых превращений в «чистом» геле и геле с затравкой (см.



Рентгенограммы осадка (а) и геля (б) после серии 3-ч обжигов при различных температурах: ○ — бёмит, □ — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, △ — $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, ✱ — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

табл. 2). И в том и в другом случае образование промежуточной θ -фазы исключается, превращение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ инициируется при 750 °С и завершается полным синтезом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 900 °С. Обращает на себя внимание только существен-

Таблица 1. Фазовый состав бёмитного осадка после 3-ч обжига при различных температурах

Температура обжига, °С	Фазы кристаллизации							
	в «чистом» осадке				в осадке с затравкой			
	бёмит	γ	θ	α	бёмит	γ	θ	α
350	31,2	68,8	—	—	98,8	—	—	0,2
500	—	100	—	—	—	99	—	1,0
750	—	31,2	68,8	—	—	99,1	—	0,9
900	—	—	100	—	—	33,0	66,0	1,0
1000	—	—	96,4	3,6	—	13,2	89,5	17,1
1100	—	—	19,4	80,6	—	—	—	100,0
1200	—	—	—	100	—	—	—	—

ный рост скорости кристаллизации α-фазы в геле с затравочными кристаллами в сравнении с «чистым» в температурном промежутке 750–900 °С. Последнее наталкивает на мысль о том, что увеличение длительности обжига должно привести к полному завершению формирования α-фазы при более низкой температуре внутри интервала превращения 750–900 °С. Это подтверждают данные по фазовому составу гелей с затравкой, обожженных при пониженной температуре (850 °С), но с увеличенным временем выдержки. Содержание α-Al₂O₃ в образцах аморфного геля после обжига при 850 °С в функции времени выдержки:

Время выдержки при 850 °С, ч.....	3	6	9	12
Содержание α-Al ₂ O ₃ , мас. %.....	32,0	72,3	91,5	98,8

Приведенные результаты можно трактовать как снижение температуры кристаллизации α-Al₂O₃ до 850 °С. Не исключено, что при увеличении времени выдержки до некоторых обозримых пределов можно достигнуть полного превращения γ-Al₂O₃ в α-фазу и при 800 °С или более низкой температуре в пределах температурного «коридора» превращения (750–900 °С).

Библиографический список

1. **Галахов, А. В.** Влияние воды на кристаллизацию α-Al₂O₃ в алюмогелях / А. В. Галахов, В. А. Зеленский, Е. В. Шелехов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 1. — С. 24–27.
2. **Shelleman, R. A.** Alpha alumina transformation in seeded boehmite gels / R. A. Shelleman, G. L. Messing, M. Kumagai // J. Non-crystalline Solids. — 1986. — Vol. 82. — P. 277–285.
3. **Li, J. G.** Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline α-alumina powders / J. G. Li, X. Sun // Acta mater. — 2000. — Vol. 48. — P. 3103–3112.
4. **Krell, A.** Nanocorundum — advanced synthesis and processing / A. Krell, H. Ma // NanoStructured Materials. — 1999. — Vol. 11, № 8. — P. 1141–1153.

Таблица 2. Фазовый состав аморфного геля после 3-ч обжига при различных температурах

Температура обжига, °С	Фазы кристаллизации			
	в «чистом» геле		в геле с затравкой	
	γ	α	γ	α
350	—	—	—	0,9
500	—	—	—	1,0
750	100	—	98,2	1,8
800	97,3	2,7	97,3	2,7
850	93,5	6,5	67,4	32,7
900	4,2	95,8	—	100

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных в настоящей работе результатов позволяет сделать следующие выводы. Введение затравочных кристаллов α-Al₂O₃ как в алюмогели, содержащие гидроксид алюминия в виде бёмита, так и в аморфный гель, получаемый из обезвоженного прекурсора, не влияет на температуру начала формирования α-фазы. В то же время присутствие затравочных кристаллов α-Al₂O₃ существенным образом увеличивает скорость роста α-фазы в гелях на втором этапе превращения, где фактор частоты зародышеобразования играет не столь существенную роль. Это позволяет сократить время завершения полного превращения γ-Al₂O₃ в α-фазу и при некоторых условиях понизить температуру завершения кристаллизации α-Al₂O₃. Однако эффект такого «зародышевого» метода понижения температуры кристаллизации α-Al₂O₃ не столь значителен (50–100 °С) в сравнении с эффектом, достигаемым при обезвоживании исходного прекурсора (300 °С) [1].

Получено 17.10.13

© А. В. Галахов, В. А. Зеленский,
Е. В. Шелехов, Л. В. Коваленко, 2014 г.

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

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

УДК 533.6:628.511

МЕТОДЫ СНИЖЕНИЯ ЭНЕРГОЕМКОСТИ СИСТЕМ АСПИРАЦИИ. ЧАСТЬ 1. ВЫВОД ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ ЭЖЕКЦИИ ВОЗДУХА ПОТОКОМ СЫПУЧЕГО МАТЕРИАЛА В ПЕРФОРИРОВАННОМ ЖЕЛОБЕ С БАЙПАСНОЙ КАМЕРОЙ

Получены гидродинамические уравнения для исследования рециркуляции воздуха в вертикальной перфорированной трубе, размещенной в байпасной камере, при перемещении в ней потока сыпучего материала и эжектируемого воздуха. Рассмотрен случай, когда рециркуляция восходящего в байпасной камере воздуха осуществляется как через отверстия равномерной перфорации стенок желоба, так и через торцевые отверстия на концах байпасной камеры.

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

ВВЕДЕНИЕ

При растаривании сырья и фасовке сыпучих материалов в узлах их перегрузок ленточными конвейерами при погрузочно-разгрузочных работах в производстве огнеупорных изделий, многих других отраслях промышленности и сельского хозяйства нашли широкое применение аспирационные укрытия. Локализация пылевыведений с помощью аспирационных укрытий является достаточно простым и надежным способом, но остро стоит вопрос снижения их энергоемкости. В статье [1] сформулированы направления энергосбережения и разработана классификация способов и средств минимизации расхода воздуха, поступающего в аспирационные укрытия через неплотности и уменьшения объема воздуха, поступающего в укрытие по загрузочному желобу. В трудах [2–7] разрабатывался способ управления потоком на входе во всасывающие каналы, что дает возможность снизить объем воздуха, поступающего в укрытие через неплотности, на 20 %. Большого снижения энергоемкости систем аспирации можно добиться путем снижения объема воздуха, эжектируемого потоком сыпучего материала. Для этого во многих случаях применяют байпасные каналы, обеспечивающие внутренний рецикл

воздуха, уменьшая тем самым поступление воздуха из перегрузочных желобов в аспирируемые укрытия. Известны решения, когда полости желоба соединены с байпасной камерой не только в верхней и нижней частях [8], но и по всей высоте желоба путем перфорации его стенок [9–11].

Целью настоящей работы является создание и теоретическое обоснование методов снижения энергоемкости системы аспирации за счет уменьшения объема аспирируемого воздуха и пылеуноса, а также совершенствование методов расчета пылевоздушных потоков. В частях 1 и 2 статьи обосновывается способ снижения объема эжекции за счет рециркуляции восходящего в байпасной камере воздуха, которая осуществляется как через отверстия равномерной перфорации стенок желоба, так и через торцевые отверстия на концах байпасной камеры. В части 3 по разработанной методике производится расчет телескопического погрузочного устройства и предлагаются меры по снижению энергозатрат на эксплуатацию системы аспирации. В части 4 предлагается новое направление снижения пылеуноса в аспирационную сеть за счет использования закрученных воздушных потоков. Часть 5 посвящена разработке метода расчета оптимального объема аспирации в условиях перегрузки слипающихся порошков.

ИСХОДНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим случай байпасной камеры с транзитным обменом воздуха между укрытиями перегрузочного узла при аспирации нижне-



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

го укрытия (рис. 1). В этом случае движение эжектируемого и рециркулируемого воздуха осуществляется не только вследствие аэродинамических сил падающих в желобе частиц перегружаемого материала, но и вследствие разрежения в нижнем укрытии, создаваемого вентилятором аспирационной системы. Причем рециркуляция восходящего в байпасной камере воздуха осуществляется как через отверстия равномерной перфорации стенок желоба, так и через торцевые отверстия на концах байпасной камеры. Через эти отверстия воздух поступает из внутренней камеры нижнего укрытия в полость байпасной камеры и выходит в полость верхнего неаспирируемого укрытия, снижая разрежение в последнем и уменьшая тем самым расход транзитного воздуха Q_1 . По мере движения восходящего потока воздуха его расход увеличивается за счет непрерывного поступления через перфорационные отверстия стенок желоба эжектируемого воздуха в нижней части и уменьшается в верхней части байпасной камеры. Таким образом, имеем два кольца рециркулируемого воздуха: внутреннее малое кольцо, по которому циркулирует эжектируемый воздух, и внешнее большое кольцо, по которому осуществ-

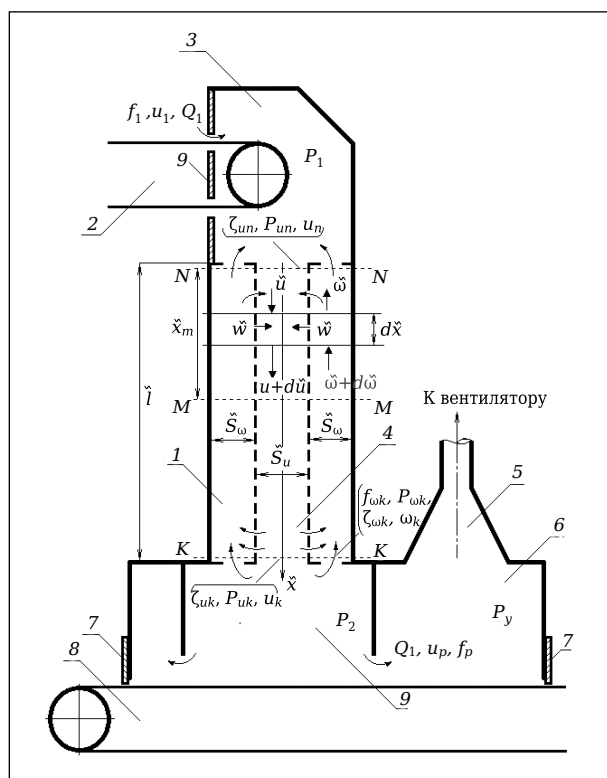


Рис. 1. Схема эжектируемого и рециркулируемого воздуха в желобе с комбинированной байпасной камерой: 1 — байпасная камера с транзитным проходом рециркулируемого воздуха; 2 — верхний конвейер; 3 — верхнее укрытие; 4 — желоб с перфорированными стенками; 5 — аспирационный патрубок; 6 — нижнее укрытие с внутренней камерой 9 для приема перегружаемого материала; 7 — уплотнительные фартуки; 8 — нижний конвейер

ляется так называемый транзитный обмен воздуха между укрытиями перегрузочного узла.

Количественная оценка объема рецикла воздуха и снижения расхода эжектируемого воздуха, поступающего в аспирируемое нижнее укрытие, отличается от рассмотренных ранее [9–11] тем, что скорость и величина статического давления на концах байпасной камеры, как и на концах перегрузочного желоба, неодинаковы. Это, несомненно, усложняет анализ минимизации расхода эжектируемого воздуха. Далее речь будет идти о решении системы трех нелинейных алгебраических (трансцендентных) уравнений, решение которых даже численными методами требует заметных усилий по времени счета. Что касается решения дифференциальных уравнений перетекания воздуха через перфорированные отверстия стенок желоба, используем приемы линеаризации неоднородного уравнения второго порядка.

Для формирования граничных условий выделим три характерных сечения: начальное N — N (удаленное на бесконечно малое расстояние ε от начала координат, т. е. при $x^* = 0 + \varepsilon$), конечное K — K (сечение при $x^* = l^* - \varepsilon$) и промежуточно-экстремальное M — M (сечение, удаленное на расстояние x_m^* от начала координат), в котором наблюдаются экстремальные скорости (расходы) эжектируемого и рециркулируемого воздуха.

Будем обозначать размерные величины верхним значком $\sim$ (тильда), усредненные по длине l^* — нижним индексом s (или простой чертой над буквой), безразмерные величины — теми же буквами, но без тильды. Уравнения неразрывности в силу того, что сечения желоба и байпасной камеры постоянны и равны соответственно S_u^* , m^2 , и S_ω^* , m^2 , а перфорация стенок желоба однородна по длине, примут вид:

$$\frac{du}{dx} = \frac{S_0^*}{S_u^*} w; \frac{d\omega}{dx} = \frac{S_0^*}{S_\omega^*} w, \quad (1)$$

где S_0^* — суммарная площадь перфорационных отверстий стенок желоба, $S_0^* = \Pi^* l^* \varepsilon_0$; Π^* — периметр сечения желоба, m ; l^* — длина желоба, m ; ε_0 — степень перфорации, безразмерная величина.

Учитывая, что отношение $r = S_\omega^*/S_u^*$ постоянно по длине, можем записать систему (1) в виде

$$du = r d\omega \Rightarrow u - r\omega = z - \text{const} = u_n - r\omega_n = u_k - r\omega_k. \quad (2)$$

Для выяснения физической природы константы z запишем очевидный баланс расходов воздуха для укрытий:

$$\left. \begin{aligned} Q_1^* + \omega_n^* S_\omega^* &= u_n^* S_u^*, \\ u_k^* S_u^* &= Q_1^* + \omega_k^* S_\omega^* \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{aligned} u_n^* &= r\omega_n^* + Q_1^*/S_u^*, \\ u_k^* &= r\omega_k^* + Q_1^*/S_u^*, \end{aligned} \quad (3)$$

где Q_1^* — расход транзитного воздуха, m^3/c ; v_n и v_k — скорость частиц в начале и конце желоба со-

ответственно; u_n — проекция вектора скорости эжектируемого воздуха на внешнюю нормаль элементарной площадки; u_k — скорость эжектируемого воздуха в конечном сечении пористой трубы; ω_n — проекция вектора скорости восходящего потока воздуха в байпасной камере на внешнюю нормаль элементарной площадки; ω_k — скорость восходящего потока воздуха в байпасной камере в конечном сечении трубы. Сопоставляя эту систему уравнений с (2), имеем

$$z = \frac{Q_1^{\%}}{v_k^{\%} S_u^{\%}},$$

где константа z — отношение расхода «глобального транзитного» воздуха к максимально возможному расходу эжектируемого воздуха. В силу того, что $Q_1^{\%}$ является частью аспирируемого воздуха (общий объемный расход воздуха, аспирируемого из нижнего укрытия, $Q_a^{\%} = Q_1^{\%} + Q_{nm}^{\%}$, где $Q_{nm}^{\%}$ — объемный расход воздуха, поступающего через неплотности этого укрытия), константа z и является главной искомой величиной нашей задачи.

Укажем еще на одно важное соотношение, легко получаемое из баланса (3):

$$\frac{u_k - u_n}{\omega_k - \omega_n} = \frac{S_{\omega}^{\%}}{S_u^{\%}} \Rightarrow S_u^{\%}(u_k - u_n)v_k^{\%} = S_{\omega}^{\%}(\omega_k - \omega_n)v_k^{\%} = Q_R^{\%},$$

где $Q_R^{\%}$ — объемный расход воздухообмена между потоком эжектируемого воздуха в желобе и потоком воздуха, рециркулируемого в байпасной камере, м³/с.

Коэффициент рецикла определяется очевидным соотношением

$$R_z = \frac{Q_{\omega}^{\%}}{Q_u^{\%}} = \frac{r\omega_n}{u_k} = \frac{u_k - z}{u_k} = 1 - \frac{z}{u_k}.$$

Безразмерное уравнение динамики восходящего течения воздуха в байпасной камере имеет вид

$$dp_{\omega} + 4\omega d\omega = 0; p_{\omega} = 2p_{\omega}^{\%} / p^{\%} v_k^{\%}; \omega = \omega^{\%} v_k^{\%}. \quad (4)$$

Уравнение эжектируемого воздуха в перфорированном желобе:

$$dp + 4udu = Le(v - u)|v - u|/v dx, Le = 1,5\psi \beta_k l^{\%} / d_e^{\%}, \quad (5)$$

где p — избыточное статическое давление в трубе; ψ — коэффициент лобового сопротивления частиц; β_k — объемная концентрация частиц в конце желоба; d_e — эквивалентный диаметр частиц сыпучего материала.

Заметим, что безразмерное число Le («параметр эжекции») представляет собой отношение максимальных сил эжекционного давления (при $v^{\%} - u^{\%} = v_k^{\%}$) и динамического давления эжектируемого воздуха.

Условие перетекания воздуха через перфорационные отверстия стенки желоба:

$$p_{\omega} - p_w = \zeta_0 |w| w.$$

Здесь w — безразмерная скорость перетекания воздуха, которую с учетом первого уравнения системы (1) можно выразить через изменение безразмерной скорости эжектируемого воздуха:

$$w = \frac{1}{E \sqrt{\zeta_0}} \frac{du}{dx}, \quad (6)$$

где E — безразмерный параметр, характеризующий степень перфорации стенки желоба и коэффициент местных сопротивлений (к.м.с.) ζ_0 отверстий, равный в наших обозначениях

$$E = \frac{S_{\omega}^{\%}}{S_u^{\%} \sqrt{\zeta_0}}.$$

Прежде чем перейти к интегрированию уравнений (4) и (5), сформулируем краевые условия.

Не снижая общности рассматриваемой задачи, будем полагать, что площади конечных сечений желоба и байпасной камеры равны соответственно площади поперечного сечения желоба и камеры*¹. В этой связи краевые условия для скорости воздуха запишем в следующем виде:

в начальном сечении $N-N$ (при $x = 0$)

$$u(0) = u_n; \omega(0) = \omega_n; \quad (7)$$

$$w(0) = \frac{u'(0)}{E \sqrt{\zeta_0}} = \gamma_w(0) \sqrt{\frac{p_{\omega}(0) - p_u(0)}{\zeta_0}}, \gamma_w(0) = \text{signum}(p_{\omega}(0) - p_u(0)); \quad (8)$$

в конечном сечении $K-K$ (при $x = 1$)

$$u(1) = u_k; \omega(1) = \omega_k; \quad (9)$$

$$w(1) = \frac{u'(1)}{E \sqrt{\zeta_0}} = \gamma_w(1) \sqrt{\frac{p_{\omega}(1) - p_u(1)}{\zeta_0}}, \gamma_w(1) = \text{signum}(p_{\omega}(1) - p_u(1)). \quad (10)$$

Краевые условия для статических давлений выразим через к.м.с. и величины избыточных давлений p_1 , p_2 в укрытии перегрузочного узла:

в начальном сечении $N-N$

$$\left. \begin{aligned} p_u(0) &= p_1 - \zeta_{un} u_n^2; \\ p_{\omega}(0) &= p_1 - \zeta_{\omega n} \omega_n^2; \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

в конечном сечении $K-K$

$$\left. \begin{aligned} p_u(1) &= p_2 - \zeta_{uk} u_k^2; \\ p_{\omega}(1) &= p_2 - \zeta_{\omega k} \omega_k^2; \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

где ζ_{un} , ζ_{uk} — к.м.с. соответственно входу эжектируемого воздуха в желоб и выходу его из желоба; $\zeta_{\omega n}$, $\zeta_{\omega k}$ — к.м.с. соответственно выходу восходящего потока воздуха из байпасной камеры и входу его в эту камеру; p_1 , p_2 — избыточные

*¹ При необходимости устройства суженных сечений это обстоятельство можно учесть при помощи увеличения коэффициента местных сопротивлений отверстия в результате пересчета его величины на скорость в сечении желоба или камеры.

статические давления соответственно в верхнем (неаспирируемом) укрытии и в приемной камере нижнего (аспирируемого) укрытия; γ_w — знак разности $p_w - p_u$ (т. е. +1, если эта разность положительна и -1, если она отрицательна). Величины p_1 и p_2 могут быть выражены через к.м.с. неплотностей верхнего укрытия ζ_1 , перегородки приемной камеры ζ_p , безразмерного разрежения в нижнем укрытии p_u и искомого параметра z :

$$p_1 = -\zeta_1 \left(\frac{S_u}{f_1} \right)^2 z^2 = -\zeta_1^* z^2, \quad \zeta_1^* = \zeta_1 \left(\frac{S_u}{f_1} \right)^2; \quad (13)$$

$$p_2 = p_2 + \zeta_p \left(\frac{S_u}{f_1} \right)^2 z^2 = p_y + \zeta_p^* z^2, \quad \zeta_p^* = \zeta_p \left(\frac{S_u}{f_p} \right)^2, \quad (14)$$

где f_1^* — суммарная площадь неплотностей верхнего укрытия, m^2 ; f_p^* — суммарная площадь зазора между стенками приемной камеры нижнего укрытия и грузовой конвейерной лентой, m^2 ; S_u — площадь поперечного сечения желоба, m^2 .

ЧАСТНЫЙ СЛУЧАЙ БАЙПАСИРОВАНИЯ НЕПЕРФОРИРОВАННОГО ЖЕЛОБА

Прежде чем перейти к решению поставленной задачи определения параметра z при устройстве комбинированной байпасной камеры, рассмотрим случай перегрузки сыпучего материала по желобу с непроницаемыми стенками (при $\zeta_1 \rightarrow \infty$, $E = 0$). Задача упрощается тем, что с небольшой погрешностью можно записать

$$u_n = u_k = u \equiv u_c - \text{const}, \quad (15)$$

$$\omega_n = \omega_k = \omega \equiv \omega_c - \text{const}.$$

В этом случае возможно интегрирование уравнения динамики эжектируемого воздуха (5) в конечном виде, например при равноускоренном потоке падающих частиц, скорость которых

$$v = \sqrt{(1-n^2)x + n^2}; \quad n = v_0^*/v_k^*$$

может служить в качестве независимой переменной интегрирования (v_0^* — скорость частиц при входе в желоб).

Исходное уравнение при этом, в силу того что

$$dx = \frac{2vdv}{1-n^2},$$

примет простой вид

$$dp_y = \frac{2Le}{1-n^2} (v - u_c) |v - u_c| dv.$$

Конечное решение этого уравнения при краевых условиях (11), (12) и с учетом (15) после несложных

преобразований можно записать в виде следующего критериального уравнения^{*2}:

$$Eu + u_c |u_c| = Bu \frac{|1 - u_c|^3 - |n - u_c|^3}{3}, \quad (16)$$

где Eu — критерий Эйлера, равный

$$Eu = \frac{p_2 - p_1}{\zeta_u}; \quad (17)$$

Bu — критерий Бутакова–Нейкова, вычисляемый по формуле

$$Bu = \frac{2Le}{\zeta_u(1-n^2)};$$

ζ_u — сумма к.м.с. желоба, $\zeta_u = \zeta_{un} + \zeta_{uk}$.

Заметим, что в силу уравнений (13) и (14) число Эйлера можно выразить через к.м.с. неплотностей верхнего укрытия ζ_1^* и перегородки приемной камеры ζ_p^* , отнесенных к скорости эжектируемого воздуха u_c :

$$Eu = \frac{\zeta_1^* z_c |z_c| + p_y}{\zeta_u}, \quad (18)$$

где

$$z_c = u_c - r\omega_c, \quad (19)$$

$$\zeta_n^* = \zeta_1^* + \zeta_p^*.$$

С другой стороны, из уравнения (4) при $\omega = \omega_c$, $dp_w = 0$, с учетом тех же краевых условий для давлений, получим

$$p_2 - p_1 = \zeta_\omega \omega_c |\omega_c|,$$

ζ_ω — сумма к.м.с. байпасной камеры, $\zeta_\omega = \zeta_{\omega n} + \zeta_{\omega k}$, и потому критерий Эйлера Eu (17) можем записать через скорость восходящего потока ω_c :

$$Eu = \frac{\zeta_\omega}{\zeta_u} \omega_c |\omega_c|. \quad (20)$$

С учетом этого результата перепишем уравнение (16) в виде следующего равенства:

$$\frac{\zeta_\omega}{\zeta_u} \omega_c |\omega_c| + u_c |u_c| = Bu \frac{|1 - u_c|^3 - |n - u_c|^3}{3},$$

решая которое с учетом (19) и уравнения

$$\frac{\zeta_\omega}{\zeta_u} \omega_c |\omega_c| = \zeta_n^* z_c |z_c| + p_y,$$

полученного из сопоставления правых частей соотношений (18) и (20), найдем следующие уравнения для определения параметра z_c , скорости эжектируемого воздуха в желобе u_c и скорости восходящего потока рециркулируемого воздуха в байпасной камере ω_c :

$$\frac{f}{\zeta_u} + F|F| = Bu \frac{|1 - F|^3 - |n - F|^3}{3}, \quad (21)$$

$$u_c = F; \quad \omega_c = \frac{f}{\sqrt{\zeta_\omega |f|}}, \quad (22)$$

^{*2} Здесь и далее вместо квадрата скорости принята форма записи $u|u|$, обеспечивающая расширение области применения уравнений на область отрицательных значений скорости.

где для простоты записи введены функции от параметра z_c :

$$f = \zeta_n^* z_c |z_c| + p_y, F = z_c + \frac{rf}{\sqrt{\zeta_\omega |f|}}.$$

Определив решением уравнения (21) величину z_c , можно найти расход воздуха Q_1^* (м³/с), нагнетаемого в нижнее укрытие в результате динамического взаимодействия потока сыпучего материала и разрежения в укрытии:

$$Q_1^* = z_c^* v_k^* S_u^*,$$

а также расход рециркулируемого воздуха в байпасной камере:

$$Q_k^* = \omega_c^* v_k^* S_\omega^*$$

и расход воздуха Q_u^* (м³/с), поступающего из желоба во внутреннюю камеру:

$$Q_u^* = u_c^* v_k^* S_u^*.$$

Естественно, при изотермических условиях должен соблюдаться очевидный баланс этих расходов:

$$Q_1 + Q_k = Q_u.$$

Легко определить и расход воздуха, поступающего из желоба в нижнее укрытие при закрытых торцевых отверстиях байпасной камеры (т. е. при $Q_k^* = 0$). Для этого необходимо решить уравнение (16) с учетом того, что $u_c = u_0 - z_c$ и потому

$$Eu_0 + u_c |u_c| = Bu \frac{|1 - u_0|^3 - |n - u_0|^3}{3}, \quad (23)$$

где Eu_0 в силу уравнения (18) имеет вид

$$Eu_0 = \frac{\zeta_n^* u_0^2 + p_y}{\zeta_u}.$$

Определив из уравнения (23) безразмерную скорость эжектируемого воздуха u_0 , найдем расход воздуха

$$Q_0 = u_0 v_k^* S_u^*,$$

поступающего из желоба в нижнее укрытие при отсутствии байпасной камеры.

Как показали расчеты на «опытном» примере перегрузочного узла (рис. 2, 3), расход этого воздуха заметно возрос по сравнению с объемом при перегрузке по желобу при наличии байпасной камеры с малым аэродинамическим сопротивлением ($\zeta_\omega < 2$) и небольшой площадью неплотностей верхнего укрытия ($f_1 < 0,2$ м²), особенно при больших числах эжекции ($Le > 5$). С ростом параметра эжекции Le изменяется и коэффициент рецикла R_z (см. рис. 3) от -1 до положительных «асимптотических» величин при $Le \geq 3$. Отрицательные величины R_z при малых величинах Le объясняются тем, что из-за большого разрежения в нижнем укрытии ($p_3 \leq -10$) и малой эжекти-

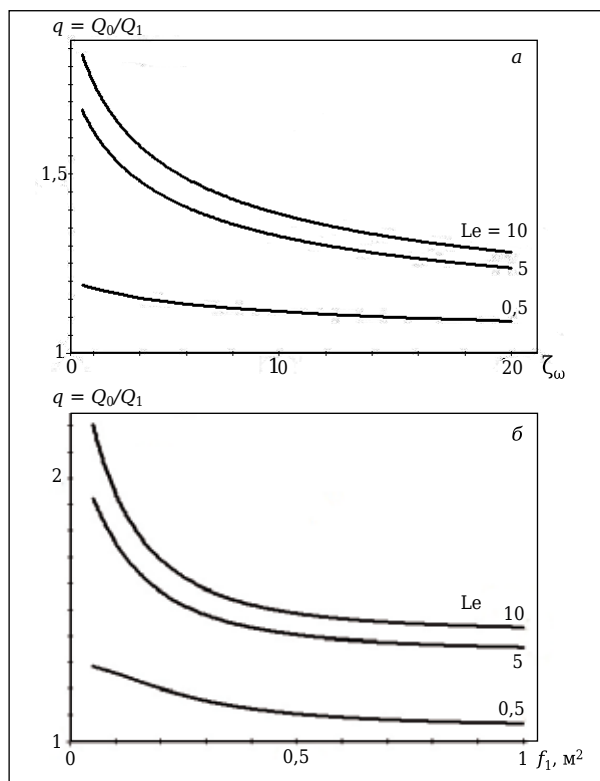


Рис. 2. Изменение относительного расхода воздуха $q = Q_0/Q_1$, нагнетаемого в нижнее укрытие потоком сыпучего материала, в зависимости от к.м.с. байпасной камеры ζ_ω (а) и от площади неплотностей верхнего укрытия f_1 (б) при $v_0 = 3$ м/с; $v_k = 10$ м/с; $P_3 = -10$ Па; Q_1 — с байпасной камерой; Q_0 — при $\zeta_\omega \rightarrow \infty$ (при отсутствии байпасной камеры): а — при $S_u = 0,3$ м², $f_1 = f_p = 0,3$ м², $\zeta_u = 1,5$, $\zeta_1 = \zeta_p = 2,4$; б — при $S_u = S_\omega = 0,3$ м², $f_p = 0,3$ м², $\zeta_u = 1,5$, $\zeta_\omega = 4$, $\zeta_1 = \zeta_p = 2,4$

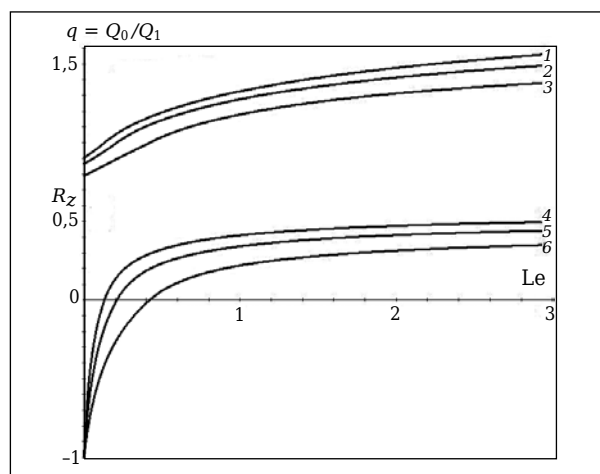


Рис. 3. Изменение относительного расхода воздуха $q = Q_0/Q_1$, нагнетаемого в нижнее укрытие в результате эжекции потока сыпучего материала, и степени рецикла эжектируемого воздуха в зависимости от числа Le при $S_u = S_\omega = 0,3$ м², $f_1 = f_p = 0,3$ м², $v_k = 10$ м/с, $\zeta_1 = \zeta_p = 2,4$, $n = 0,3$, разрежении в укрытии, создаваемом вентилятором аспирационной установки, $P_3 = -10$ Па: 1 — q при $\zeta_u = \zeta_\omega = 1,5$; 2 — q при $\zeta_u = \zeta_\omega = 2,4$; 3 — q при $\zeta_u = \zeta_\omega = 4,8$; 4 — R_z при $\zeta_u = 1,5$; 5 — R_z при $\zeta_u = \zeta_\omega = 2,4$; 6 — R_z при $\zeta_u = \zeta_\omega = 4,8$

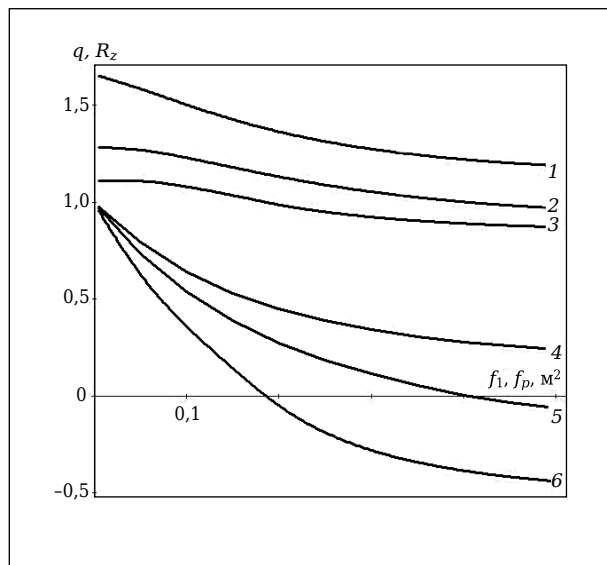


Рис. 4. Изменение относительного расхода воздуха $q = Q_0/Q_1$ и степени рецикла эжектируемого воздуха R_z в зависимости от площади неплотностей верхнего укрытия f_1 (при $f_p = 0,3 \text{ м}^2$) или от площади зазора приемной камеры f_p (при $f_1 = 0,3 \text{ м}^2$) при $S_{\omega} = S_{\omega} = 0,3 \text{ м}^2$, $\zeta_1 = \zeta_p = \zeta_{\omega} = 2,4$, $v_k = 10 \text{ м/с}$, $n = 0,3$, $P_3 = -10 \text{ Па}$: 1 — q при $Le = 1,0$; 2 — q при $Le = 0,3$; 3 — q при $Le = 0,1$; 4 — R_z при $Le = 1,0$; 5 — R_z при $Le = 0,3$; 6 — R_z при $Le = 0,1$

рующей способности потока сыпучего материала байпасная камера выполняет роль параллельного воздуховода, по которому из верхнего укрытия воздух поступает в приемную камеру — наблюдается «отрицательный рецикл» ($\omega_c < 0$, $q < 1$). Этого можно избежать, увеличив аэродинамическое сопротивление ζ_n^* и уменьшив площади неплотностей f_1 и f_p (рис. 4).

Заметна роль герметизации верхнего укрытия и устройства приемной камеры с небольшими зазорами для прохода материала. Естественно, при отсутствии этой камеры «положительная» рециркуляция возможна лишь в случае, когда разрежение в верхнем укрытии за счет хорошей герметизации будет больше разрежения, создаваемого вентилятором в нижнем укрытии.

* * *

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).

Библиографический список

1. **Логачёв, И. Н.** Способы и средства снижения энергоёмкости аспирационных систем при перегрузке сыпучих материалов / И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова // Новые огнеупоры. — 2013. — № 6. — С. 66–70.
2. **Logachev, I. N.** Methods and Means of Reducing the Power Requirements of Ventilation Systems in the Transfer of Free-Flowing Materials / I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 3. — P. 258–262.

3. **Аверкова, О. А.** Численное моделирование воздушных течений на входе в щелевые неплотности аспирационных укрытий / О. А. Аверкова, В. Ю. Зоря, К. И. Логачёв [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 5. — С. 31–36.

4. **Averkova, O. A.** Numerical simulation of air currents at the inlet to slot leaks of ventilation shelters / O. A. Averkova, V. Yu. Zorya, K. I. Logachev [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 3. — P. 177–182.

5. **Логачёв, К. И.** Расчеты щелевых отсосов, экранированных тонкими козырьками / К. И. Логачёв, Н. М. Анжеуров // Новые огнеупоры. — 2002. — № 7. — С. 38–41.

6. **Logachev, K. I.** Flow Analysis of Slit-Type Suction Ports Shielded with Slender Visors / K. I. Logachev, N. M. Anzheurov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2003. — Vol. 44, № 3. — P. 145–148.

7. **Аверкова, О. А.** Моделирование отрыва потока на входе в щелевые неплотности аспирационных укрытий / О. А. Аверкова, И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв // Новые огнеупоры. — 2012. — № 10. — С. 56–60.

8. **Анжеуров, Н. М.** Комплекс компьютерных программ для расчета пылевоздушных течений в системах аспирации / Н. М. Анжеуров, О. А. Аверкова // Новые огнеупоры. — 2008. — № 5. — С. 53–58.

9. **Anzheurov, N. M.** Software for computing dusty air flows in ventilation systems / N. M. Anzheurov, O. A. Averkova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2008. — Vol. 49, № 3. — P. 229–234.

10. **Аверкова, О. А.** Моделирование отрывных потоков на входе в круглые всасывающие каналы с кольцевыми экранами / О. А. Аверкова, И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 10. — С. 57–61.

11. **Аверкова, О. А.** Закономерности отрывного течения при входе в выступающий канал с экранами / О. А. Аверкова, И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв [и др.] // Ученые записки ЦАГИ. — 2013. — Т. 44, № 2. — С. 33–49.

12. **Logachev, I. N.** Industrial Air Quality and Ventilation: Controlling Dust Emissions / I. N. Logachev, K. I. Logachev // CRC Press, 2014. — 415 p.

13. **Логачёв, И. Н.** Эжекция воздуха ускоренным потоком частиц в перфорированном вертикальном канале с байпасной камерой. Сообщение 1. Уравнения динамики эжектируемого и рециркулируемого воздуха / И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова // Изв. вузов. Строительство. — 2012. — № 10. — С. 46–53.

14. **Логачёв, И. Н.** Эжекция воздуха ускоренным потоком частиц в перфорированном вертикальном канале с байпасной камерой. Сообщение 2. Линеаризация дифференциальных уравнений / И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова // Изв. вузов. Строительство. — 2012. — № 11/12. — С. 62–70.

15. **Логачёв, И. Н.** Эжекция воздуха ускоренным потоком частиц в перфорированном вертикальном канале с байпасной камерой. Сообщение 3. Численный эксперимент и результаты исследований / И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова // Изв. вузов. Строительство. — 2013. — № 1. — С. 79–87. ■

Получено 14.01.14

© И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова, И. В. Крюков, 2014 г.

К. т. н. А. Д. Бураков¹, М. Зима², Е. З. Коварская³,
д. т. н. И. Б. Московенко⁴ (✉)

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

² Abrasiv, a.s. Mladá Boleslav, Чехия

³ ООО «Звук», Санкт-Петербург, Россия

⁴ Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, Россия

УДК 66.012.1:534]:666.762.3

РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО КОНТРОЛЮ АКУСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ КАЧЕСТВА ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ПЕРИКЛАЗА, В ТОМ ЧИСЛЕ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ

Приведены результаты неразрушающего контроля свойств некоторых периклазохромитовых изделий акустическими низкочастотными методами и их сравнение с результатами механических испытаний и визуального контроля. Даны рекомендации по порядку введения неразрушающего экспресс-контроля качества подобных изделий.

Ключевые слова: неразрушающий контроль, огнеупоры, акустические методы контроля, частота собственных колебаний, скорость распространения акустических волн.

Задача оперативного контроля качества периклазоуглеродистых изделий различных типов в настоящее время достаточно актуальна. Контроль периклазоуглеродистых изделий не имеет существенных отличий от контроля, применяемого для других изделий на основе периклаза. При этом диапазон получаемых результатов контроля может существенно различаться для изделий различного состава и изготовленных по разным технологиям.

На основе опыта использования акустического метода с применением приборов типа «Звук» [1] разработаны рекомендации по организации и проведению контроля качества конкретных типов периклазохромитовых изделий на одном из зарубежных предприятий, входящем в Группу «Магнезит». Для определения возможности использования акустического метода контроля качества подобных изделий была разработана методика проведения измерений с применением прибора «Звук-203М» для контроля периклазохромитовых обожженных изделий К34/228/76 прямоугольной формы размерами: длина (a) = 342,9, ширина (b) = 228,6, высота (h) = 76,2 мм. Выбраны рабочие виды колебаний и соответствующие диапазоны частот. На рисунке в качестве примера представлена методика акустического контроля прибором «Звук-203М» физико-механических свойств изделий К34/228/76, в которой приведены исходные данные, необходимые для проведения контроля изделий прямоугольной формы с ис-

пользованием серийно выпускаемого сертифицированного измерителя частот собственных колебаний типа «Звук-203М».

Разработанная методика опробована в условиях упомянутого предприятия группы «Магнезит». В условиях производства с целью оценки диапазона физико-механических свойств и возможности предварительной оценки качества (дефектоскопии) акустическим методом по частотам свободных колебаний (ЧСК) f_i с помощью прибора «Звук-203М» был проведен контроль некоторых видов периклазовых и периклазохромитовых изделий прямоугольной и клиновидной формы, для контроля которых разработаны аналогичные методики.

На выборках изделий из различных партий измерены ЧСК, рассчитаны соотношения измеренных частот f_i и определены значения скорости распространения акустических волн C_i [2]. По результатам акустических измерений отобраны изделия с существенным различием физико-механических свойств (f_i и C_i) и отклонением соотношений ЧСК в спектре от расчетных или средних значений в выборке. Затем проведены разрушающие испытания отобранных изделий по действующим на предприятии методикам. Произведена визуальная оценка наличия и вида дефектов, выявленных при разрезании изделий, а также определен предел прочности при сжатии. На оставшихся от испытаний на прочность частях разрезанных изделий дополнительно проведен локально-интегральный ультразвуковой (УЗК) контроль с применением метода сквозного прозвучивания. Для этого испытания использован имеющийся на предприятии прибор для определения скорости распространения ультразвуковых колебаний польского производства. По-



И. Б. Московенко
E-mail: info@ndtest.ru

Методика акустического контроля прибором «Звук-203М» физико-механических свойств огнеупорных изделий прямоугольной формы размерами 342,9×228,6×76,2 мм

Установить на табло прибора «Звук-203М» следующие параметры.

1. Время задержки (пункт «✓» основного меню) — 0 мс.
2. Время измерения (пункт «↖» основного меню) — 23 мс.
3. Диапазон и коэффициент формы в зависимости от номера изделия и типа колебаний по таблице.

Номер по порядку	Обозначение	Размеры изделия			Тип колебаний	Коэффициент формы, $F \times 10^3$	Номер поддиапазона
		a	b	h			
1	К34/228/76	342,9	228,6	76,2	$f_{изг1}(h)$	0,579	11
					$f_{изг2}(h)$	1,600	13–14

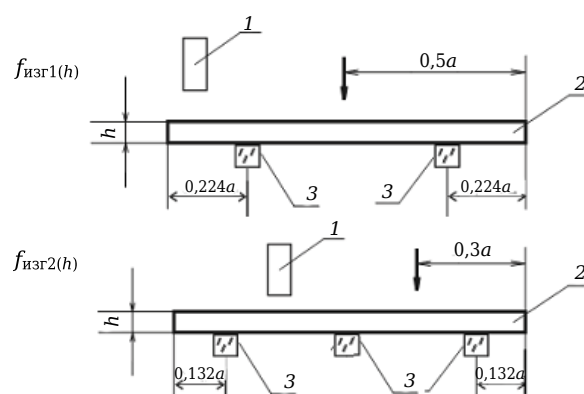


Схема расположения изделий при контроле по частотам различных типов: 1 — микрофон; 2 — изделие; 3 — поролоновая или резиновая прокладка толщиной не менее 30 мм и с размерами не менее 230×50 мм; ↓ — направление и место нанесения удара

лученные результаты приведены в табл. 1–3.

Приведенные данные показывают существенную разницу физико-механических свойств (C_1) изделий, изготовленных с различным содержанием Cr_2O_3 , а также разброс свойств изделий внутри одной технологической партии. При этом для изделий с низкими значениями C_1 характерно наличие различных дефектов. Таким образом, по результатам накопления статистических данных можно определить некоторое пороговое допустимое значение C_1 для различных рецептов и изделий.

С учетом полученных результатов можно предварительно определить браковочное значение C_1 для изделий, приведенных в табл. 1 ($C_1 = 1900$ м/с). Это подтверждается результатами визуального контроля срезов и результатами, приведенными в табл. 2, полученными для другой партии изготовленных по аналогичной рецептуре изделий.

Результаты ультразвукового контроля совпадают с результатами акустического контроля по ЧСК и позволяют вести оценку однородности свойств по площади изделия.

Таблица 1. Результаты измерений выборки изделий с различными значениями ЧСК из ранее проверенной партии изделий прямоугольной формы размерами 250×124×76 мм*

Номер изделия	ЧСК, Гц			Количество обработанных импульсов	$f_{изг(124)} / f_{изг(76)}$	$f_{прод} / f_{изг(76)}$	C_L , м/с	Наличие и характер трещины	Преде прочности при сжа- тии, МПа			ρ , г/см ³	
	$f_{изг(76)}$	$f_{изг(124)}$	$f_{прод}$						образец 1	образец 2	среднее		
165	1666	2174	3113	83	1,30	1,87	1680	Есть		19,1	19,4	19,2	3,04
140	1725	2245	3477		1,30	2,02	1740	»		—	—	—	3,07
166	1761	2276	3399	81	1,29	1,93	1770	»		20,4	19,6	20,0	3,10
208	1783	2283	3372	85	1,28	1,89	1790	Нет	—	15,5	18,6	17,1	3,13
143	1812	2349	3546		1,30	1,96	1820	Есть		34,9	29,3	32,1	3,11
139	1817	2341	3640		1,29	2,00	1830	Нет	—	—	—	—	3,16
146	1820	2379	3537	83	1,31	1,94	1830	»	—	30,4	26,6	28,5	3,11
148	1884	2407	3809	90	1,28	2,02	1900	Не разрезали	—	—	—	—	3,03
159	1924	2450	3807		1,27	1,98	1940	Нет	—	—	—	—	3,14
175	1985	2539	3969	68	1,28	2,00	2000	Есть, по- верхностная		23,0	24,7	23,8	3,13
152	2003	2603	3962	80	1,30	1,98	2020	Не разрезали	—	—	—	—	3,09
149	2035	2596	4080	87	1,28	2,00	2050	Нет	—	—	—	—	3,12

* $C_{\max}/C_{\min} = 1,22$; ρ — кажущаяся плотность; $f_{изг}$ — частота собственных изгибных колебаний стержня, происходящих в направлении, перпендикулярном к оси стержня; $f_{прод}$ — частота собственных продольных колебаний стержня [2].

Таблица 1а. Результаты ультразвукового контроля $C_{узк}$ оставшихся частей разрезанных изделий размерами 198х124х76 мм из ранее проверенной партии, результаты контроля которой приведены в табл. 1

Номер изделия	Наличие и характер трещины	$t_{(76)}$, МКС			$C_{узк}$, М/С		$t_{(125)}$, МКС			$C_{узк}$, М/С		$t_{(198)}$, МКС			$C_{узк}$, М/С	
		мини-мум	макси-мум	макси-мум/мини-мум	мини-мум	макси-мум	мини-мум	макси-мум	макси-мум/мини-мум	мини-мум	макси-мум	мини-мум	макси-мум	макси-мум/мини-мум	мини-мум	макси-мум
165	Есть 	46,0	53,4	1,17	1423	1670	71,3	74,4	1,04	1680	1753	113,3	118,0	1,04	1678	1748
140	» 	Не измеряли			Не измеряли			Не измеряли			Не измеряли			Не измеряли		
166	» 	41,0	50,0	1,21	1520	1845	64,2	70,6	1,10	1076	1184	104,2	114,5	1,10	1729	1900
208	Нет —	43,0	48,2	1,11	1577	1751	66,3	71,5	1,08	1063	1146	109,8	118,0	1,07	1678	1803
143	Есть 	42,0	50,5	1,20	1505	1810	63,8	72,0	1,13	1056	1191	107,6	110,5	1,03	1792	1840
139	Нет —	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
146	» —	42,0	47,8	1,14	1590	1818	62,4	70,5	1,13	1078	1218	101,5	113,8	1,12	1740	1951
159	» —	Не измеряли			Не измеряли			Не измеряли			Не измеряли			Не измеряли		
175	Есть, поверхность 	33,0	35,4	1,08	2147	2317	55,3	58,9	1,07	1290	1374	90,6	96,7	1,07	2048	2185
149	Нет —	Не измеряли			Не измеряли			Не измеряли			Не измеряли			Не измеряли		

Таблица 2. Результаты измерений ЧСК выборки изделий клиновидной формы размерами 230 x 113 (115/111) x 65 мм (15–17 % Cr_2O_3) без дефектов (по результатам визуального контроля после разрезки по длине)

Номер изделия	$f_{изг(65)}$, Гц	$f_{изг(113)}$, Гц	C_1^* , М/С	$f_{изг(113)} / f_{изг(65)}$
9	2418	3354	1920	1,39
8	2442	3419	1940	1,40
12	2466	3367	1960	1,37
7	2481	3441	1970	1,39
15	2490	3362	1970	1,35
4	2552	3512	2020	1,38
10	2582	3518	2050	1,36
1	2615	3534	2070	1,35
2	2626	3387	2080	1,29
3	2669	3534	2120	1,32
11	2677	3550	2120	1,33
14	2698	3610	2140	1,34
13	2722	3646	2140	1,34
6	2748	3758	2180	1,37
5	2803	3789	2220	1,35

* $C_1 = f_{изг(65)} / F$, где $F = 0,001261 \text{ м}^{-1}$ — коэффициент формы для ЧСК изгибных колебаний в направлении $h = 65 \text{ мм}$; $C_{1\text{макс}}/C_{1\text{мин}} = 1,16$.

При наличии существенной неоднородности по площади изделия можно предполагать наличие дефекта с достаточно высокой надежностью.

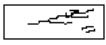
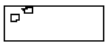
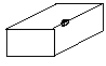
Таким образом, исходя из имеющихся возможностей, для исключения попадания к потребителю изделий с внутренними дефектами и определения браковочных границ может быть рекомендован следующий алгоритм неразрушающего экспресс-контроля изделий.

1. Организация сплошного (100 %) экспресс-контроля по ЧСК с использованием прибора

«Звук-203М». По результатам контроля можно отбраковать изделия со значениями C_1 меньше заданного или полученного в процессе контроля браковочного значения.

2. Изделия с низкими значениями C_1 с целью повышения надежности контроля можно проверить дополнительно как минимум в трех точках ультразвуковым методом и отбраковать изделия с существенной неоднородностью свойств ($C_{узк\text{макс}} / C_{узк\text{мин}} > 1,14$, см. табл. 1а). Для накопления статистических данных, необходимых для

Таблица 3. Результаты измерений ЧСК выборки изделий прямоугольной формы размерами 255 x 122 x 63 мм (не содержит Cr_2O_3)

Номер	$f_{\text{изг}(63)}$, Гц	$f_{\text{изг}(122)}$, Гц	C_1^* , м/с	Наличие и характер трещины (дефекта)	$f_{\text{изг}(113)} / f_{\text{изг}(63)}$
16	4974	7412	5000	Трещины 	1,49
19	5033	7490	5060	Раковины 	1,49
18	5154	7596	5190	Нет дефектов на срезе	1,47
17	5216	7771	5250	Не разрезали	1,49
22	5241	7781	5270	Поверхностный дефект 	1,48
25	5320	7852	5350	Не разрезали	1,48
23	5362	7932	5390	» »	1,48
24	5410	7992	5440	» »	1,48
20	5430	8021	5460	» »	1,48
21	5503	8243	5540	» »	1,50

* $C_1 = f_{\text{изг}(63)} / F$, где $F = 0,000994 \text{ м}^{-1}$ — коэффициент формы для ЧСК изгибных колебаний в направлении $h = 63 \text{ мм}$; $C_{\text{макс}} / C_{\text{мин}} = 1,11$.

уточнения браковочных показателей и алгоритма контроля, целесообразно проводить измерения ультразвуковым методом также на некоторых изделиях со средними и высокими значениями для изделий данной технологической партии.

Библиографический список

1. **Буравов, А. Д.** Возможности использования неразрушающих акустических методов контроля для оценки физико-механических свойств и качества огнеупоров / А. Д. Буравов, С. В. Выхман, Е. З. Коварская [и др.] // Новые огнеупоры. — 2011. — № 12. — С. 39–42.

Buravov, A. D. Potential for the use of nondestructive acoustic methods of inspection for estimation of the physico-mechanical properties and quality of refractories / A. D. Buravov, S. V. Vikhman, E. Z. Kovarskaya [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 52, № 6. — P. 436–439.

2. **ГОСТ Р 52710–2007** «Инструмент абразивный. Акустический метод определения твердости и звуковых индексов по скорости распространения акустических волн». ■

Получено 11.12.13

© А. Д. Буравов, М. Зима, Е. З. Коварская, И. Б. Москоуенко, 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.

г. Минск, Беларусь

Секции конференции:

1. Металлические порошковые материалы. Композиционные порошковые материалы: триботехнические, электротехнические, пористые и специальные. Технологии и моделирование процессов их получения и применения.
2. Наноматериалы и нанотехнологии. Сверхтвердые и керамические материалы.

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

Статистика

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

Продукция	Июль 2013 г.	В % к		Январь – июль 2013 г. / январь – июль 2012 г., %
		июлю 2012 г.	июню 2013 г.	
Чугун, млн т	4,2	99,9	101,4	99,3
Ферросилиций, тыс. т	85,3	95,8	104,4	99,9
Феррохром низкоуглеродистый, тыс. т	18,0	94,0	105,1	94,8
Сталь, млн т	5,7	95,9	100,8	97,0
Трубы стальные, тыс. т	924	114,0	103,3	108,6
Из общего количества стальных труб:				
бурильные для бурения нефтяных или газовых скважин из черных металлов (кроме литейного чугуна)	3,5	82,9	129,2	86,2
обсадные	62,8	100,0	81,3	103,8
насосно-компрессорные	32,5	91,0	111,3	99,9
Проволока из железа или нелегированной стали, тыс. т	119	101,1	100,7	106,5
Проволока из нержавеющей стали и прочих легированных сталей, тыс. т	23,0	79,5	101,3	90,0
Алюминий первичный, тыс. т		84,5	99,4	89,5
Оксид алюминия (глинозем), кроме искусственного корун- да, тыс. т		95,6	107,2	93,9

По данным Федеральной службы государственной статистики РФ

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

Продукция	Июль 2013 г.	В % к		Январь – июль 2013 г. / январь – июль 2012 г., %
		июлю 2012 г.	июню 2013 г.	
Кирпичи, блоки, плитки и прочие огнеупорные изделия из кремнеземистой каменной муки или диатомитовых земель, тыс. т	3,8	95,0	95,0	81,6
Кирпичи, блоки, плитки и прочие огнеупорные изделия, кроме изделий из кремнеземистой каменной муки или диатомитовых земель, тыс. т	105	93,8	101,3	92,9
Неформованные огнеупоры, в том числе цементы, строи- тельные растворы, огнеупорные бетоны и аналогичные составы, не включенные в другие группировки, тыс. т	91,7	89,1	99,6	89,9
Огнеупорные изделия безобжиговые и прочие, не включен- ные в другие группировки, тыс. т	18,4	87,2	96,3	100,0
Шлаковата, минеральная силикатная вата и аналогич- ные минеральные ваты и их смеси навалом, в листах или рулонах, млн м ³	1,9	119,7	105,8	115,7

По данным Федеральной службы государственной статистики РФ

МИРОВОЕ ПРОИЗВОДСТВО ЧУГУНА В ИЮЛЕ 2013 г.

Страна, регион	Июль 2013 г., тыс. т	Июль 2012 г., тыс. т	Июль 2011 г., тыс. т	Изменение июль 2013 г. / июль 2012 г., %	7 мес 2013 г., тыс. т	7 мес 2012 г., тыс. т	Изменение 7 мес 2013 г. / 7 мес 2012 г., %
Австрия	515	471	534	9,3	3574	3430	4,2
Бельгия	335	351	467	-4,6	2508	2335	7,4
Чехия	346	334	357	3,6	2380	2404	-1,0
Франция	858	848	892	1,2	5935	5864	1,2
Германия	2110	2294	2384	-8,0	15675	16091	-2,6
Венгрия	52	101	114	-48,5	357	749	-52,3
Италия	645	813	852	-20,7	4297	5848	-26,5
Нидерланды	520	541	519	-3,9	3192	3441	-7,2
Польша	290	366	352	-20,8	2290	2513	-8,9
Словакия	250	325	278	-23,1	2102	2185	-3,8
Испания	339	298	287	13,8	2294	2205	4,0
Великобритания	781	681	224	14,7	5363	3967	35,2
Прочие страны Европы (ЕС-27)	528	433	903	21,9	3811	4169	-8,6
ЕС (27 стран), всего	7569	7857	8163	-3,7	53777	55203	-2,6
Босния и Герцеговина	69	73	67	-5,5	457	436	4,8
Сербия	43	17	85	152,9	158	312	-49,4
Турция	585	725	690	-19,3	5380	4762	13,0
Прочие страны Европы, всего	697	815	842	-14,5	5995	5510	8,8
Казахстан	260	242	290	7,4	1603	1638	-2,1
Россия	4218	4107	3938	2,7	29287	29622	-1,1
Украина	2482	2281	2330	8,8	16952	16798	0,9
СНГ, всего	6960	6629	6558	5,0	47843	48058	-0,4
Канада	475	653	608	-27,3	3622	4515	-19,8
Мексика	300	386	411	-22,3	2563	2567	-0,2
США	2555	2579	2522	-0,9	18103	19468	-7,0
Северная Америка, всего	3330	3618	3541	-8,0	24288	26550	-8,5
Аргентина	233	143	240	62,9	1423	1491	-4,6
Бразилия	2200	2289	2931	-3,9	15164	15701	-3,4
Чили	55	82	100	-32,9	422	627	-32,7
Колумбия	25	29	6	-13,8	153	208	-26,4
Парагвай	2	6	3	-66,7	12	33	-63,6
Страны Южной Америки, всего	2515	2549	3280	-1,3	17174	18060	-4,9
ЮАР	445	376	410	18,4	3035	2893	4,9
Иран	163	159	210	2,5	997	1441	-30,8
Китай	60020	57162	55062	5,0	420430	394405	6,6
Индия	4165	3977	3365	4,7	28742	27701	3,8
Япония	7259	7104	7067	2,2	48721	47441	2,7
Южная Корея	3390	3573	3641	-5,1	22862	24319	-6,0
Тайвань	1220	1040	1134	17,3	7956	6902	15,3
Страны Азии, всего	76053	72856	70269	4,4	528711	500768	5,6
Австралия	293	314	431	-6,7	2071	2181	-5,0
Новая Зеландия	59	61	60	-3,3	393	391	0,5
Австралия и Океания, всего	353	375	491	-5,9	2464	2572	-4,2
МИР, всего*	98085	95235	93793	3,0	684285	661056	3,5

* 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 ИЮЛЕ 2013 г.

Страна, регион	Июль 2013 г., тыс. т	Июль 2012 г., тыс. т	Июль 2011 г., тыс. т	Изменение июль 2013 г. / июль 2012 г., %	7 мес 2013 г., тыс. т	7 мес 2012 г., тыс. т	Изменение 7 мес 2013 г. / 7 мес 2012 г., %
Австрия	658	605	671	8,8	4604	4426	4,0
Бельгия	540	601	746	-10,1	4148	4384	-5,4
Болгария	40	53	72	-25,0	290	403	-28,1
Чехия	428	415	484	3,0	3043	3159	-3,6
Финляндия	286	276	262	3,4	2023	2338	-13,5
Франция	1310	1439	1467	-9,0	9335	9823	-5,0
Германия	3397	3593	3667	-5,4	24969	25512	-2,1
Греция	75	108	201	-30,6	552	836	-34,0
Венгрия	84	131	158	-35,8	472	956	-50,6
Италия	2200	2405	2636	-8,5	14883	17280	-13,9
Люксембург	140	195	249	-28,0	1135	1319	-14,0
Нидерланды	599	619	598	-3,2	3778	3986	-5,2
Польша	660	760	777	-13,1	4535	5289	-14,3
Словакия	320	406	347	-21,1	2657	2713	-2,1
Словения	60	35	37	16,2	367	398	-7,9
Испания	961	994	948	-3,4	8428	8541	-1,3
Швеция	282	162	273	73,9	2557	2649	-3,5
Великобритания	909	893	842	1,8	6627	5473	21,1
Прочие страны ЕС (27 стран)	460	561	543	-18,0	3153	3584	-12,0
ЕС (27 стран), всего	13407	14266	14979	-6,0	97555	103069	-5,3
Босния и Герцеговина	63	65	61	-3,1	438	406	8,0
Хорватия	10	0	11	...	75	0	...
Македония	10	20	33	-49,0	52	149	-65,0
Норвегия	20	20	16	-0,6	322	377	-14,7
Сербия	47	21	90	126,8	171	346	-50,6
Турция	2822	3139	2858	-10,1	20229	21069	-4,0
Прочие страны Европы, всего	2972	3264	3070	-9,0	21287	22346	-4,7
Белоруссия	230	232	225	-0,9	1575	1569	0,4
Казахстан	275	350	424	-21,5	1805	2303	-21,6
Молдова	0	33	58	-100,0	0	188	-100,0
Россия	5748	5889	5696	-2,4	40432	41634	-2,9
Украина	2828	2600	2811	8,8	19532	19745	-1,1
Узбекистан	70	68	64	3,3	453	445	1,7
СНГ, всего	9151	9172	9278	-0,2	63797	65885	-3,2
Канада	930	1133	1065	-18,0	7031	8063	-12,8
Куба	25	24	23	5,9	163	180	-9,3
Сальвадор	10	7	8	40,8	62	52	18,1
Гватемала	30	27	25	12,0	198	185	7,0
Мексика	1400	1449	1570	-3,4	10219	10372	-1,5
Тринидад и Тобаго	57	47	37	20,4	350	370	-5,4
США	7567	7325	7368	3,3	50670	53517	-5,3
Северная Америка, всего	10019	10012	10097	0,1	68693	72740	-5,6
Аргентина	462	344	491	34,2	2864	3076	-6,9
Бразилия	2950	2993	3129	-1,4	19924	20343	-2,1
Чили	100	133	149	-24,8	743	1000	-25,6
Колумбия	100	107	95	-6,9	633	810	-21,8

Окончание таблицы

Страна, регион	Июль 2013 г., тыс. т	Июль 2012 г., тыс. т	Июль 2011 г., тыс. т	Изменение июль 2013 г. / июль 2012 г., %	7 мес 2013 г., тыс. т	7 мес 2012 г., тыс. т	Изменение 7 мес 2013 г. / 7 мес 2012 г., %
Эквадор	45	39	49	16,7	306	257	18,9
Парагвай	1	4	2	-74,1	8	22	-64,2
Перу	100	91	77	10,2	628	545	15,3
Уругвай	10	8	8	32,0	45	45	0,0
Венесуэла	265	209	269	26,7	1568	1454	7,9
Южная Америка, всего	4033	3927	4269	2,7	26720	27551	-3,0
Алжир	50	32	60	58,0	312	358	-13,0
Египет	500	544	572	-8,1	3876	3876	-0,9
Ливия	43	37	0	16,5	432	116	272,3
Марокко	50	36	61	39,9	364	339	7,4
ЮАР	570	555	623	2,7	3895	4277	-8,9
Африка	1213	1203	1316	0,8	8842	8966	-1,4
Иран	1302	1122	1078	16,1	8662	8512	1,8
Катар	195	185	173	5,4	1343	1296	3,6
Саудовская Аравия	464	282	332	64,5	3220	2991	7,7
Страны Среднего Востока, всего	1961	1589	1583	23,4	13225	12798	3,3
Китай	65470	61648	59188	6,2	455800	425584	7,1
Индия	6660	6386	6246	4,3	46286	45073	2,7
Япония	9297	9251	9152	0,5	64007	63315	1,1
Южная Корея	5553	5894	5660	-5,8	38611	40790	-5,3
Тайвань	2110	1761	1939	19,8	13526	12378	9,3
Страны Азии, всего	89090	84940	82185	4,9	618230	587140	5,3
Австралия	402	412	542	-2,3	2765	2818	-1,9
Новая Зеландия	78	82	74	-5,1	527	530	-0,5
Океания, всего	480	494	616	-2,8	3292	3348	-1,7
МИР, всего*	132325	128867	127392	2,7	921641	903843	2,0

* 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



**15th CHINA (GUANGZHOU) INT'L EXHIBITION
ON METAL AND METALLURGY** — 15-я китайская международная
выставка металлов и металлургии

16–18 июня 2014 г.
г. Гуанчжоу, Китай

Специализация:

- Металлы и металлургия
- Оборудование производства и обработки толстолистного 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>

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

Вид огнеупорного сырья	Апрель 2013 г.	Май 2013 г.	Июнь 2013 г.	Июль 2013 г.
<i>Глинозем и боксит</i>				
Глинозем спеченный, 98,5–99,5 % Al_2O_3 , насыпью, fob США	675–725	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_2O_3 :				
коричневый, 8–220 меш, китайского производства, fob Китай	800–840	800–840	800–840	800–840
белый, мешками по 25 кг, европейского производства, cif Европа, евро/т	850–890	850–890	850–890	850–890
Боксит китайский огнеупорный, кусковой 0–25 мм, Al_2O_3 , % / Fe_2O_3 , % / кажущаяся плотность, г/см ³ , fob Xingang:				
Шаньси (Shanxi), кольцевые печи, 87 / 2,0 / 3,2	420–435	420–435	420–435	420–435
Гуйчжоу (Guizhou), fob Zhanjiang / Fangcheng:				
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
<i>Хромовая руда</i>				
Трансваальская (ЮАР), огнеупорная марка, 46 % Cr_2O_3 , насыпью, fob	425–500	425–500	425–500	425–500
<i>Графит кристаллический</i>				
Cif европейские порты:				
крупночешуйчатый:				
94–97 % C, +80 меш	1400–1500	1400–1500	1400–1500	1400–1500
90 % C, +80 меш	1200–1400	1200–1600	1200–1600	1200–1600
среднечешуйчатый:				
90 % C, +100–80 меш	950–1000	950–1100	950–1100	950–1100
94–97 % C, +100–80 меш	1100–1300	1100–1300	1100–1300	1100–1300
85–87 % C, +100–80 меш	800–1000	800–1100	800–1100	800–1100
мелкочешуйчатый:				
90 % C, –100 меш	850–1050	850–1050	850–1050	850–1050
94–97 % C, –100 меш	900–1200	900–1200	900–1200	900–1200
<i>Магнезиальное сырье</i>				
Греческий сырой магнезит, < 3,5 % SiO_2 , fob порты Восточного Средиземноморья, евро/т	65–75	65–75	65–75	65–75
Намертво обожженный периклаз китайского производства, кусковой, 90 % MgO	320–350	320–350	320–350	320–350
То же, 92 % MgO	410–450	410–450	410–450	410–450
То же, 94–95 % MgO	450–480	450–480	450–480	450–480
То же, 97,5 % MgO	531–583	531–583	531–583	531–583
Кальцинированный магнезит кусковой, 90–92 % MgO , fob Китай	303–343	303–343	303–343	303–343
<i>Карбид кремния</i>				
8–220 меш, cif Великобритания:				
черный, около 99 % SiC , сорт I, евро/т	1900–2100	1900–2100	1900–2100	1900–2100
то же, сорт II, евро/т	1500–1650	1500–1650	1500–1650	1500–1650
огнеупорного сорта, min 98 % SiC , евро/т	1500–1800	1500–1800	1500–1800	1500–1800
то же, min 95 % SiC , евро/т	1350–1450	1350–1450	1350–1450	1350–1450
<i>Минералы sillиманитовой группы</i>				
Андалузит, fob Трансвааль, 57–58 % Al_2O_3 , насыпью, партиями по 2000 т, евро/т	235–280	235–280	235–280	235–280
Кианит обожженный, ex-works с предприятий США, 54–60 % Al_2O_3 , партиями по 22 т	373–439	373–439	373–439	373–439
<i>Циркон</i>				
Насыпью, fob:				
Австралия (стандарт)	1250–1550	1250–1550	1250–1550	1250–1550
США (стандарт)	2550–2750	2550–2750	2550–2750	2550–2750
ЮАР (керамический сорт)	2300–2650	2300–2650	2300–2650	2300–2650

По данным «Industrial Minerals»

**ОБЗОР ПАТЕНТОВ РФ
НА ИЗОБРЕТЕНИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ****ТИТАНОСОДЕРЖАЩАЯ ДОБАВКА***Амирзаде-Асл Д.*

Патент RU 2481315

МПК C04B35/46, C04B35/66

Титаносодержащая добавка предназначена для инъекций в металлургические печи для повышения долговечности облицовки печей при производстве стали. Добавка содержит титаносодержащие материалы, которые способны образовывать с реакционными компонентами, присутствующими при получении металлургических продуктов, устойчивые при высокой температуре и износостойкие соединения титана, такие, например, как титанаты алюминия, титанаты магния, Ti(C,N)-соединения или смеси таких соединений. Добавка отличается тем, что титаносодержащие материалы состоят по меньшей мере частично из природных титаносодержащих материалов и/или частично из обогащенных диоксидом титана шлаков. При этом титаносодержащая добавка имеет до 100 % дисперсность менее 0,2 мм. В качестве титаносодержащего материала она содержит титаносодержащую руду, обогащенные диоксидом титана шлаки и синтетические титаносодержащие материалы. Технический результат изобретения заключается в том, что тонкая зернистость частиц не вызывает эрозии при вдувании в доменные печи, обеспечивая их длительную эксплуатацию, а также повышает скорость реакции при образовании износостойких соединений.

Бюллетень «Изобретения. Полезные модели».
— 2013. — №. 13. — С. 154, 155.

**ОГНЕУПОРНАЯ МАССА ДЛЯ ФУТЕРОВКИ
ЖЕЛОБОВ ДОМЕННЫХ ПЕЧЕЙ***Кононова Т. Н., Гришпун Е. М., Гороховский А. М., Карпец Л. А.*

Патент RU 2482097

МПК C04B35/101

Огнеупорная масса для футеровки желобов доменных печей содержит бокситовый заполнитель фракции 0–7 мм, карбид кремния, огнеупорную глину, лигносульфонат и бокситовую вяжущую суспензию, алкандиол и углеродный концентрат

при следующем соотношении компонентов, мас. %: карбид кремния 14–30; огнеупорная глина 3–6; бокситовая вяжущая суспензия (по сухому) 27–30; лигносульфонат 1,5–2,0; алкандиол 0,5–0,8; углеродный концентрат 3–6; бокситовый заполнитель фракции 0–7 мм — остальное. При этом кажущаяся плотность образцов, сформованных из массы после выдержки при отрицательной температуре, не менее 2,65 г/см³. Изобретение относится к черной металлургии и может быть использовано для футеровки желобов доменных печей. Техническим результатом изобретения является повышение морозостойкости огнеупорной массы.

«Бюллетень». — 2013. — №. 14. — С. 177.

**ТЕПЛОИЗОЛИРУЮЩИЙ
И ТЕПЛОПРОВОДНЫЙ БЕТОНЫ
НА АЛЮМОФОСФАТНОЙ СВЯЗКЕ (ВАРИАНТЫ)***Алферьев С. Д., Поляков В. А.*

Патент RU 2483038

МПК C04B28/34, C04B35/101, C04B35/103

Изобретение относится к производству огнеупорных высокопрочных неэлектропроводных изделий из корундовых и карбидкремниевых бетонов на алюмофосфатной связке. Техническим результатом изобретения является повышение прочности, огнестойкости и теплопроводности, снижение пористости изделий. Огнеупорный бетон на алюмофосфатной связке включает 65–75%-ную ортофосфорную кислоту и смесь электрокорунда марки 25А разных фракций при следующем соотношении компонентов по FEPA 32GB 1971, мас. %: электрокорунд фракции 20 28–36, фракции 46 22–24, фракции 80 15–20, фракции 220 25–35, ортофосфорная кислота 10–12 % сверх 100 %.

«Бюллетень». — 2013. — №. 15. — С. 183.

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОЙ
СТРУКТУРЫ КЕРАМИЧЕСКОГО
МАТЕРИАЛА***Шемакина И. В., Кирьякова М. Н., Аронов А. М., Медведко О. В.*

Патент RU 2483043

МПК C04B35/119, C04B38/06

Способ получения пористой структуры керамического материала, включающий смешивание окси-

* В дальнейшем приводится сокращенное название «Бюллетень».

да алюминия, гамма-оксида алюминия, диоксида циркония и гидроксида алюминия, формование, обжиг, отличается тем, что в качестве оксида алюминия используют глинозем, который смешивают с 0,3–2,0 % карбоната магния, измельчают и спекают при 1000–1500 °С. Затем полученный материал повторно измельчают до размера зерна 1,5–2,5 мкм, диоксид циркония стабилизируют оксидом иттрия, а гамма-оксид алюминия используют в виде нанопорошка с удельной поверхностью 245 м²/г. Дополнительно при смешивании перед формованием вводят порообразователь и органические добавки. В качестве порообразователя используют карбонат аммония, в качестве органических добавок — желатин и поливиниловый спирт. Технический результат изобретения — получение пористой структуры алюмооксидной керамики с дифференциальным распределением пор микронного размера. Пористый керамический материал имеет следующие характеристики: открытая пористость 25–45 %, размер пор от 10 до 600 мкм, предел прочности при сжатии до 70 МПа. Пористый материал из керамики на основе оксида алюминия может быть использован в химической промышленности, в том числе в агрессивных средах при повышенных температурах, для изготовления носителей катализаторов, в водоподготовке, а также в медицине для изготовления пористых керамических имплантатов.

«Бюллетень». — 2013. — № 15. — С. 184.

ДИНАСОВЫЙ ОГНЕУПОР

Максунов К. А., Бахтина В. К., Гришпун Е. М., Гороховский А. М., Карпец Л. А.

Патент RU 2483044

МПК C04B35/14

Изобретение относится к производству огнеупорных изделий для футеровки тепловых агрегатов. Динасовый огнеупор получен из массы, содержащей кремнеземистый наполнитель, минерализующую добавку на основе оксида кальция в виде известкового молока и временное связующее в виде жидкого технического лигносульфоната. Причем в качестве кремнеземистого наполнителя используют кварцевое стекло фракции 0–3 мм с содержанием SiO₂ не менее 99,0 % и прошедший магнитную сепарацию кварцит фракции 0–0,09 мм при следующем соотношении компонентов, мас. %: прошедший магнитную сепарацию кварцит фракции 0–0,09 мм 22–34; минерализующая добавка (по CaO) 1,8–3,3; временное связующее (по сухому сверх 100 %) — 2,0–4,0; указанное кварцевое стекло фракции 0–3 мм — остальное.

«Бюллетень». — 2013. — № 15. — С. 184.

Обзор подготовлен
редакцией журнала «Новые огнеупоры»

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Российская академия наук, Министерство обороны РФ,
Министерство промышленности и торговли РФ,
Федеральное космическое агентство,
Министерство образования и науки РФ,
Высшая аттестационная комиссия и
Межрегиональный совет по науке и технологиям



XXXIV Всероссийская конференция по проблемам науки и технологий, посвященная 90-летию 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 представлять директору МСНТ профессору, д. т. н. Н. П. Ершову до 31 марта 2014 г. Для ученых из отдаленных регионов России предусмотрена демонстрация стендовых докладов, не требующая обязательного участия авторов.

Пригласительные билеты и программа высылаются участникам 8 мая. Сборники научных трудов «Наука и технологии» (М.: РАН, 2014), изданные по материалам представленных рукописей докладов, будут выданы участникам конференции при регистрации 10 июня и высланы отсутствующим авторам 13 июня.

Дополнительная информация на сайте www.msnt.pp.ru

ABSTRACTS

UDC 666.762.1+666.762.3.043.1:666.1.031

Energy efficient brickwork structure for the high-temperature heat exchanger of regenerative glass-melting furnace

Dzyuzer V. Ya. // New Refractories. — 2014. — No 2. — P. 3–6.

Through the example of the U-flame glass-melting furnace with a productivity rate of 280 tons per day it was investigated in the article how the structure of the heat exchanger's brickwork influences the checker-work's volume providing the air heating up to 1300 °C. The brickwork structure for the single-turn heat exchanger was designed which has the heat loss factor 0,979 and the inward leakage factor 0,1. Both the energy efficiency and gas tightness of the heater exchanger's brickwork are provided by the multilayer structure in which the modern heat insulating materials are used. The newly developed brickwork structure reduces twofold the external heat losses comparing to the known technical solutions. The heat flows through the heat exchanger's roof and walls are 961,9 and 183,1–820,4 kW/m² respectively. Ill. 2. Ref. 3. Tab. 2.

Key words: glass-melting furnace, heat exchanger, brickwork structure, refractories, heat insulation, temperature, heat flow.

UDC 661.845:666.3

The situation with the raw material base and the necessity of beryllium oxide based ceramics production in Russia

Kijko V. S. // New Refractories. — 2014. — No 2. — P. 7–11.

There is a lot of beryllium bearing raw materials in Russia. The ceramics on base of BeO have a wide range of useful properties. The economy and military defense need the ceramics articles. Taking this into consideration, it is necessary to build the beryllium oxide-based ceramic producing Plant in Russia. Ref. 15.

Keywords: ceramics, beryllium oxide, physical and chemical properties, beryllium bearing raw materials, beryllium minerals, beryl, expected beryllium requirements.

UDC 621.746.328-33:669.18.046.518

Steel-teeming systems for metallurgical and foundry production

Golovko A. G., Gordeev E. I., Zolotukhin V. I., Provotorov D. A. // New Refractories. — 2014. — No 2. — P. 14–16.

The recent developments of LLC «Research and production enterprise «Vulkan-TM» intended for sliding gate casting are regarded in the article. The data on the new sliding gate model BT-60/80's performing at the domestic metallurgical enterprises are given. The modern equipment for the unshaped refractories production is regarded which allows to manufacture the articles being not worse than the foreign samples. Ill. 2. Ref. 3.

Key words: sliding gate, refractory material, metallurgy, foundry production, vibrational equipment, mixing machine.

UDC 662.749.2:536.2.083

Efficiency improvement of heat-insulating batch materials for Acheson furnace

Kutuzov S. V., Buryak V. V., Derkach V. V., Panov E. N.,

Karvatskii A. Ya., Vasil'chenko G. N., Leleka S. V., Chirka T. V., Lazarev T. V. // New Refractories. — 2014. — No 2. — P. 17–18.

The approximated data on both the heat conductivity and specific electrical resistance are given in the article for small-sized various graded coke. The mathematical model for graphitizing furnace is developed and the temperature fields are calculated providing the more efficient heat-insulating batch applying. Ill. 3. Ref. 5.

Key words: heat conductivity, small sized coke, Acheson furnace, mathematical model.

UDC 666.77.017:620.173.25

Effective multi-operated nano-structured composite ceramics

Shayakhmetov U. Sh., Murzakova A. R. // New Refractories. — 2014. — No 2. — P. 19–21.

The materials and articles for refractory and structural-industrial use obtained by means of unburned technique on base of multi-operated nano-structured composite ceramics are regarded in the article. Ill. 6. Ref. 5.

Key words: multi-operated nano-structured ceramics, electro-insulating articles, refractory pipes, heat-insulating articles, refractory clays.

UDC 661.66.001.5

The electro physical investigation of the physical interaction's progress at the boundary of carbon matrix-carbon fiber's structural phases in the carbon-carbon composite materials with different density levels

Bamborin M. Yu., Vorontsov V. A., Kolesnikov S. A. // New Refractories. — 2014. — No 2. — P. 22–28.

The variation of specific electrical resistance is analyzed for the four-dimensionally reinforced carbon-carbon composite materials with various density levels, as well as the process parameters' influence on the physical interaction at the phase boundary carbon matrix-carbon fiber is studied. The conditions are ranged which define the surface electrical resistance value of the material. The physical and mechanical properties of carbon-carbon composites with various level of surface electrical resistance are defined in the article. Ill. 4. Ref. 9. Tab. 5.

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

UDC 621.778.1.073:666.3]:669.018.25

Strain inhomogeneity in the ceramic surface under the stress of external load. Part IV. The combined action of force and thermal loads

Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Ermolin V. N. // New Refractories. — 2014. — No 2. — P. 29–34.

The results are given in the article for the integrated study of the strain inhomogeneity in the surface ceramics layer. The surface layer's strain-stress behavior is investigated for the zirconium dioxide-based ceramics under the combined action of the mechanical and thermal loads. The high strain inhomogeneity is discovered in the ceramics' structural units. It is noticed that this inhomogeneity should be taken into account when describing both the

mechanisms of wear and fracture behavior as well as when designing the products on base of this ceramics for the specified operating conditions. Ill. 5. Ref. 15. Tab. 3.
Key words: ceramics, inhomogeneity, strain-stress state, surface layer, model analysis, zirconium dioxide, designing.

UDC 666.762.5:621.35

The parameters of the high-temperature membrane fuel cell produced out of nano-sized precursor

Borisova N. V., Konakov V. G., Novik N. N. // *New Refractories*. — 2014. — No 2. — P. 35–39.

The membrane contained 92 molar percent ZrO_2 - Y_2O_3 manufactured out of nano-sized precursor powder was used in the high-temperature fuel cell, which allowed the working temperature reducing to 973 K providing the maintaining of high electrical and chemical characteristics, such as membrane resistance, open circuit potential, and the fuel cell's electrical current intensity. Ill. 7. Ref. 17.

Key words: zirconium dioxide, fuel cell, nanoceramics, precursor, electrical and chemical characteristics.

UDC 666.762.55-494

Synthesis of nanosized zirconia ceramics via a preceramic polymer method

Xueyu Tao, Xianyong Wei, Xiaolan Chen, Wanzheng Lu, Ming Ma, Tong Zhao // *New Refractories*. — 2014. — No 2. — P. 40–44.

The preparation of polyzirconoxane (PZO) was studied by a one-pot reaction of zirconium oxychloride octahydrate (ZOC) with acetylacetone. Triethylamine was added dropwise into a mixture of zirconium oxychloride octahydrate, acetylacetone and methanol to get stable PZO. The PZO polymer was characterized by the techniques of Fourier transform infrared spectra (FTIR), Nuclear Magnetic Resonance (1H -NMR) and Gel permeation chromatography (GPC). The precursor was air-stable and soluble in common organic solvents. The thermal behavior of PZO consisted of three stages, such as loss of water and solvent, decomposition of organic residues and dehydroxylation of $Zr-OH$ into ZrO_2 . Pyrolysis of this polymer at 1000 °C in nitrogen provides nanosized ZrO_2 with spherical morphology and size of 50–100 nm. Ill. 6. Ref. 22.

Key words: polyzirconoxane; zirconium oxychloride octahydrate; zirconia; nanosized.

UDC 666.76:621.365.2.001.5

The influence of moisture on the strength characteristics of magnesia refractory and the methods increasing of the refractory moisture resistance

Gulyaeva A. V. // *New Refractories*. — 2014. — No 2. — P. 45–47.

The influence of both the moisture and atmosphere on the magnesia refractory strength properties is investigated in the article. The method increasing the magnesia refractory's moisture resistance by means of the phosphate binder impregnation is proposed. In accordance with the results it was defined that the most effective binder is alumina-chromium-phosphate binders (ACPB). The industrial tests of the tuyere area's lining in the horizontal converter of Kirovograd's Copper-smelting Works showed the 12–15 % increase of the lining service

life. The expediency was established for the impregnated refractories' using in the most wear-prone parts of the thermal vessels' lining such as the tuyere area, the ore-thermal furnace's slag-line area and the electric arc-furnace's cord units. Ill. 2. Ref. 3. Tab. 4.

Key words: phosphate binder, thermal stability, hydration, specific load, magnesia refractory.

UDC 666.762.1.092.8

The influence of the seed crystal on the α - Al_2O_3 's crystallization in the alumina gels

Galakhov A. V., Zelenskii V. A., Shelekhov E. V., Kovalenko L. V. // *New Refractories*. — 2014. — No 2. — P. 48–50.

The resulting investigations are given in the article on the phase transformations in course of α - Al_2O_3 synthesis out of dehydrate alumina gel. It was shown that the introducing of α - Al_2O_3 seed crystals in the alumina gel doesn't influence the initiation temperature of the γ - Al_2O_3 transformation into α -phase. However the presence of the seed crystal increases significantly the velocity of transformation which under certain condition leads to the decrease in the temperature of complete α -phase crystallization. Ill. 1. Ref. 6. Tab. 2.

Key words: α - Al_2O_3 , alumina oxide, phase transformations, alumina gel, seed crystal.

UDC 533.6:628.511

The method of reducing the aspiration system power consumption. Part I. The hydrodynamic equations' deriving for the air entrained by loose materials through the perforated passage within the bypass chamber

Logachev I. N., Logachev K. I., Averkova O. A. // *New Refractories*. — 2014. — No 2. — P. 51–56.

The hydrodynamic equations were derived in the article for the air recirculation in the vertical perforated pipe encased in the bypass chamber, the flows of ejected air and loose materials moving through the chamber. The case is regarded when the upward flow of the air in bypass chamber takes place through both the even perforation in the passage walls and the openings at the ends of the bypass chamber. Ill. 4. Ref. 11.

Key words: aspiration hood, loose materials transshipping, aspiration systems' energy consumption reducing.

UDC 66.012.1:534]:666.762.3

The specific recommendation elaboration on the quality inspection by acoustic technique for the periclase-based refractory production, the periclase-carbonaceous ones including

Buravov A. D., Zima M., Kovarskaya E. Z., Moskovenko I. B. // *New Refractories*. — 2014. — No 2. — P. 57–60.

The results are given in the article on the non-destructive inspection by the low-frequency acoustic technique of certain periclase-chromite products and the comparison is carried out between the acoustic and both the mechanical methods and visual inspection. The recommendations are given on the input order of the non-destructive quality express-control for such products. Ill. 1. Ref. 2. Tab. 3.

Key words: non-destructive inspection, refractories, acoustic inspection technique, natural oscillation frequency, acoustic waves velocity.

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Реферат и ключевые слова желательно представлять также в английском варианте. Библиографический список следует оформлять в соответствии с ГОСТ 7.1–2003. На труднодоступные источники просьба не ссылаться. Рисунки должны быть четкими, упрощенными и не загроможденными надписями. На графики желательно не наносить масштабную сетку (за исключением номограмм).
- В статье должны быть указаны ученая степень, адрес и телефон каждого автора. Все материалы статьи редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Если статья отправлена по e-mail, допускается оформление изображений только в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, CDR. Изображения (за исключением диаграмм Excel), введенные в файлы формата doc, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издательское 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 e-mail.

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

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

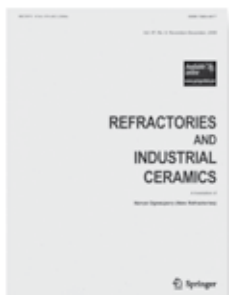
Технические требования к рекламе внутри журнала «Новые огнеупоры» (для каждой страницы)

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

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

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

ВНИМАНИЕ!



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

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

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

Редакция

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ»

предлагает книги

УЧЕБНЫЕ ИЗДАНИЯ

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

СПРАВОЧНЫЕ ИЗДАНИЯ

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

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

НАУЧНЫЕ ИЗДАНИЯ

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

ПРОИЗВОДСТВЕННО-ПРАКТИЧЕСКИЕ ИЗДАНИЯ

- 1 **Водород в конструкционных сталях.** КАСАТКИН Г. Н. 2003. — 336 с. Цена — 330 руб.
- 2 **Изготовление художественных отливок.** Под ред. В. А. ВАСИЛЬЕВА. 2001. — 303 с. Цена — 264 руб.
- 3 **Кислород, азот, аргон. Безопасность при применении.** ФАЙНШТЕЙН В. И. 2005. — 96 с. Цена — 385 руб.
- 4 **Обработка металлов давлением.** ШВЕЙКИН Ю. Ф., ЧЕРНЫШЕВ В. Н., ШАТАЛОВ Р. Л., МОЧАЛОВ Н. А. 2013. — 469 с. Цена — 875 руб.
- 5 **Слитки из алюминиевых сплавов с магнием и кремнием для прессования. Основы производства.** МАКАРОВ Г. С. 2011. — 528 с. Цена — 880 руб.

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

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

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

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

2014



ПОЛУЧИТЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНУЮ ИНФОРМАЦИЮ!

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

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

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

**Подписку можно также оформить
через агентства:**

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



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

3-6 июня 2014 г.

**Россия, Москва,
ЦВК «Экспоцентр»**

При содействии
ЦВК «Экспоцентр»



О Р Г А Н И З А Т О Р Ы :



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



Messe
Düsseldorf

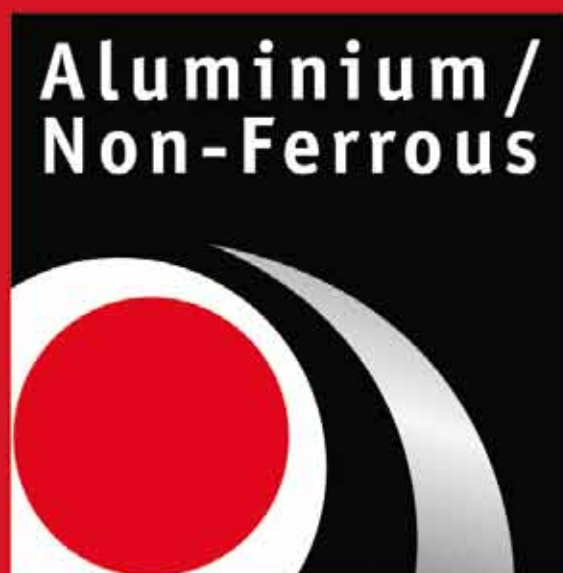


Messe
Düsseldorf
Moscow

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
RyfishchD@messe-duesseldorf.de



Международная выставка
производителей
труб и трубопроводов



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



Сухоложский огнеупорный завод



Один из лидеров по производству теплоизоляционных (легковесных), неформованных огнеупоров (бетонов, бетонных смесей, в т. ч. легковесных, керамобетонных изделий и смесей, молотых порошков, шамотных заполнителей), шамотных огнеупорных изделий общего назначения, изделий для вращающихся печей.

РЕКЛАМА

ОАО «Сухоложский огнеупорный завод» www.slsoz.ru
Россия, 624800, г. Сухой Лог,
ул. Милицейская, д.2 e-mail: refractory@slsoz.ru
Телефоны (34373) 64-445, 64-358, 64-438, 64-342 Факс: (34373) 4-29-57, 64-287,
64-402, 3-25-50