



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

- ▲ **Огнеупоры в тепловых агрегатах**
- ▲ **Сырьевые материалы**
- ▲ **Производство и оборудование**
- ▲ **Теплотехника**
- ▲ **Научные исследования и разработки**
- ▲ **Экология**

10

ОКТЯБРЬ 2016



МАГНЕЗИТ
вместе создавать

6–7 АПРЕЛЯ
2017 ГОДА

МОСКВА. НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА — ЖУРНАЛ
«НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ»

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ. МЕТАЛЛУРГИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ. ОГНЕУПОРНЫЕ И КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ. СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ОГНЕУПОРОВ И КЕРАМИКИ. ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

Среди постоянных участников и партнеров конференции:

Группа Магnezит, Cofermin Rohstoffe GmbH&Co, Almatix GmbH, Elkem GmbH, АО «Боровичский комбинат огнеупоров», ОАО «ДИНУР», Богдановичское ОАО «Огнеупоры», ООО «Кералит», ОАО «Сухоложский огнеупорный завод», ООО НПП «Вулкан-ТМ», ЗАО «НТЦ «Бакор», ООО «ВПО Сталь», ООО «Феррокомплекс», ООО «Дружковский огнеупорный завод», Imerys Metalcasting Germany GmbH, Zschimmer&Schwarz GmbH, Kerneos SA, LAEIS GmbH, Weerulin, ООО «РХИ ВОСТОК», VGH Viktoria Garten, Поссель Эрцконтор ГмбХ», Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co KG, ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», ПАО «Северсталь», ЗАО «Росметаллкомплект», ООО «Тайгинский горно-обогатительный комбинат», АО «Уральская Сталь», ПАО «Челябинский металлургический комбинат», ООО «Техпром», ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», ОАО «Волжский абразивный завод», АО УК «Химический парк Тагил», ООО «Торнадо-Торкрет»

НИТУ «МИСИС», 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4

ТЕЛ.: +7 (963) 665-67-16, E-MAIL: OGNEMET@MISIS.RU, WWW.KOM.MISIS.RU

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор **КАЩЕЕВ И. Д.**
Зам. главного редактора **АКСЕЛЬРОД Л. М.**

БЕЛЕНЬКИЙ А. М.	ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.	ФИЛОНОВ М. Р.
БЕЛЯКОВ А. В.	ЛУКИН Е. С.	ФОМИЧЕВ М. С.
ВЕРЕЩАГИН В. И.	МОЖЖЕРИН В. А.	ШЕВЧИК А. П.
ВИСЛОГУЗОВА Э. А.	ОДЕГОВ С. Ю.	ШЕШУКОВ О. Ю.
ВОРОНИНА О. Б.	ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.	ШУБИН В. И.
ГОРБАНЕНКО В. М.	ПИВИНСКИЙ Ю. Е.	ЮРКОВ А. В.
ГОРОХОВСКИЙ А. В.	ПЫРИКОВ А. Н.	_____
ГОРОХОВСКИЙ А. М.	СМИРНОВ Л. А.	ANEZIRIS CHRISTOS G. (ГЕРМАНИЯ)
ГРИШПУН Е. М.	СОКОВ В. Н.	GARTEN VICTORIA (ГЕРМАНИЯ)
ДАВЫДОВ С. Я.	СОКОЛОВ В. А.	MARTYNENKO VALERY (УКРАИНА)
ДОРОГАНОВ В. А.	СОСКОВЕЦ О. Н.	SEMCHENKO GALINA (УКРАИНА)
КАЛЕНДА А. В.	СТОЛИН А. М.	STONYS RIMVYDAS (ЛИТВА)
КРАСОВИЦКИЙ Ю. В.	СУВОРОВ С. А.	WOHRMEYER CHRISTOPH (ГЕРМАНИЯ)
КУЗНЕЦОВ Д. В.	СУЗДАЛЬЦЕВ Е. И.	
КУРУНОВ И. Ф.	ТАРАСОВСКИЙ В. П.	

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

Журнал зарегистрирован Федеральной службой
по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций.
Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-65789 от 20.05.2016 г.

Адрес редакции:
119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4 (п/я № 217)
Тел.: (495) 955-01-83, (495) 955-01-82
E-mail: ogneupor@imet.ru, ognemet@mis.ru



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

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

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

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

Подписано в печать 20.10.16. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,25.
Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Словиковский В. В., Гуляева А. В. Плавленные огнеупорные оксиды, повышающие стойкость футеровок агрегатов цветной металлургии.....3

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Чайка Е. Ф., Марясев И. Г., Платонов А. А. Графит. Оценка качества для огнеупорной промышленности.....9

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Давыдов С. Я., Косарев Н. П., Валиев Н. Г., Боярских Г. А., Филатов М. С. Предпосылки создания энергосберегающих конструкций трубчатых ленточных конвейеров.....22

ТЕПЛОТЕХНИКА

Прибытков И. А., Терехова А. Ю. Методика расчета потерь теплоты через многослойную твердо-газовую футеровку нагревательных печей.....27

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Зайцев С. В., Дороганов В. А., Дороганов Е. А., Евтушенко Е. И. Исследование свойств искусственных керамических вяжущих в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$32

Несмелов Д. Д., Власова Е. А., Орданьян С. С. Совместный элементный синтез карбидов бора и кремния.....37

Пивинский Ю. Е., Дякин П. В. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 7. О спекании и вторичном муллитообразовании материалов на основе ВКВС композиционного состава в процессе неизотермического нагрева и изотермического обжига.....42

Берш А. В., Беляков А. В., Мазалов Д. Ю., Соловьёв С. А., Федотов А. В. Корундовая композиционная керамика, полученная с применением наночастиц бёмита.....52

Кузин В. В., Фёдоров М. Ю., Волосова М. А. Трансформация напряженного состояния поверхностного слоя нитридной керамики при изменении толщины TiC-покрытия. Вариант нагружения — распределенная силовая нагрузка.....58

ЭКОЛОГИЯ

Овсянников Ю. Г., Гольцов А. Б., Семенов А. С., Логачёв К. И., Уваров В. А. Снижение энергоёмкости аспирационных систем за счет принудительной рециркуляции.....64

ИЗОБРЕТЕНИЯ

Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам.....69

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

Памяти Льва Борисовича Хорошавина.....71

Abstracts.....73

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Slovikovskii V. V., Gulyaeva A. V. Fused refractory oxides improving the lining resistance of the nonferrous metallurgy's thermal vessels.....3

RAW MATERIALS

Chaika E. F., Maryasev I. G., Platonov A. A. Graphite. Estimation of quality for refractory industry.....9

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Davydov S. Ya., Kosarev N. P., Valiev N. G., Boyarskikh G. A., Filatov M. S. Background of the energy conserving tubular belt conveyors framework.....22

HEAT ENGINEERING

Pribytkov I. A., Terekhova A. Yu. Calculation method of the heat losses through the multi-layer solid-gas lining.....27

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Zaitsev S. V., Doroganov V. A., Doroganov E. A., Evtushenko E. I. The investigation of artificial ceramic binders in the $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ system.....32

Nesmelov D. D., Vlasova E. A., Ordanian S. S. Combined elementary synthesis of boron and silicon carbides.....37

Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V. The investigation of shaped and non-shaped refractories formation on base of high-alumina HCBS. Part 7. About the sintering and secondary mullitization of the materials based on composite HCBS in course of the non-isothermal heating and isothermal firing.....42

Bersh A. V., Belyakov A. V., Mazalov D. Yu., Soloviev S. A., Fedotov A. V. Corundum composite ceramics with the boehmite nanoparticles.....52

Kuzin V. V., Fedorov M. Yu., Volosova M. A. Variation of stress in the nitride ceramics surface layer when the TiC-coating thickness changes under the distributed strength loading.....58

ECOLOGY

Ovsyannikov Yu. G., Gol'tsov A. B., Seminenko A. S., Logachev K. I., Uvarov V. A. Aspiration systems power consumption reduction at the expense of forced recirculation.....64

INVENTIONS

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

INFORMATION

In Memory of Lev Borisovich Khoroshavin.....71

Abstracts.....73

К. т. н. **В. В. Словиковский, А. В. Гуляева** (✉)

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

УДК 666.762.32-484.2.017:620.178.16

ПЛАВЛЕННЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ ОКСИДЫ, ПОВЫШАЮЩИЕ СТОЙКОСТЬ ФУТЕРОВОК АГРЕГАТОВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Разработана технология получения огнеупоров периклазохромитового состава на основе плавленного зерна повышенной термостойкости. Создана технология получения огнеупоров периклазового состава на основе плавленного зерна, обладающих высокой температурой службы (до 1900 °С) и при этом повышенной термостойкостью. Разработана СВС-технология огнеупорных материалов, на основе которой созданы плавнелитые огнеупорные изделия, кладочные растворы, торкрет-массы для горячего торкретирования. Огнеупорные материалы выпущены в промышленных масштабах в ОАО «Комбинат «Магнезит». Их использовали в наиболее изнашиваемых частях футеровок, таких как фурменная зона горизонтальных конвертеров, шлаковые пояса рудно-термических печей (РТП), в реакционной зоне вельц-печей, шпуровых узлах РТП, сводах кивцетных агрегатов, печей Ванюкова. Стойкость футеровок повышена в 1,5–2,5 раза.

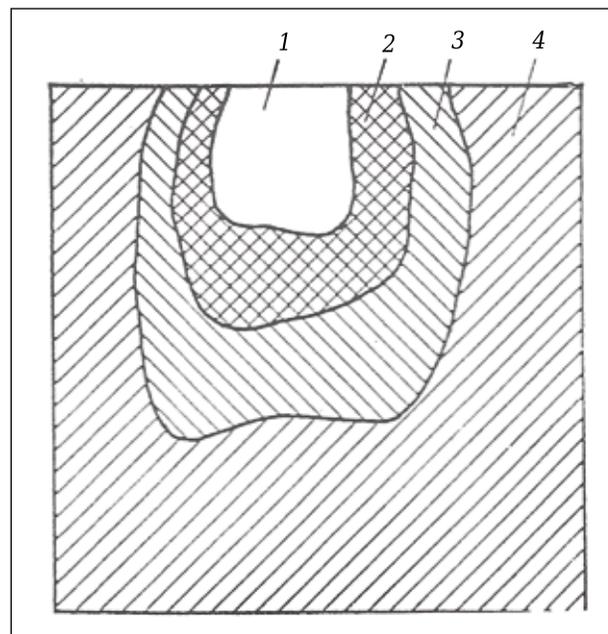
Ключевые слова: плавленные оксиды, периклазохромит, термостойкость, шлакоустойчивость, СВС-огнеупор.

За последнее десятилетие в технологии огнеупоров существенное значение приобрели литье и плавка, применяемые для огнеупоров из оксидов, отличающихся стойкостью при высоких температурах. Основные достоинства этой технологии заключаются в высокой степени гомогенизации материала при плавлении и получении после охлаждения плотного и прочного тела со структурой, которой в определенной степени можно управлять. Технология плавленных огнеупоров может заканчиваться отливкой расплава в формы и получением изделий заданной конфигурации, иногда с последующей механической обработкой. Возможно также получение плавленного материала в виде гранул или блоков, которые затем дробят, измельчают и используют для изготовления изделий по керамической технологии.

При плавке силикаты мигрируют в корку и блок (см. рисунок) обогащается MgO, содержание CaO изменяется по зонам менее существенно. Блок имеет зональное строение, в котором выделяют плотную расположенную на периферии зону направленной кристаллизации. Толщина зоны зависит от чистоты сырья и условий теплоотвода. Монокристаллы из нее пригодны для изготовления термостойких огнеупоров и порошков электротехнического периклаза. Зона с пустотами вследствие объемной кристаллизации располагается ближе к центру блока, ее

доля 30–40 % блока. Она больше загрязнена легкоплавкими силикатами, так как при направленной кристаллизации происходит миграция ионов, не входящих в твердый раствор с периклазом, в центр блока. Наружная часть представляет спеченный материал пористостью 20–26 %, который содержит повышенное количество SiO₂, Fe₂O₃ и CaO, содержание каждого оксида по 4–6 %. В корке 10–12 % силикатов.

Осыпь, выполняя роль теплоизоляции блока, может использоваться в качестве добавки в свежую шихту или для самостоятельных плавков. В



Строение плавнелитого блока: 1 — усадочная раковина; 2 — зона «мох»; 3 — пористая зона; 4 — плотная зона



А. В. Гуляева
E-mail: a.gulyaewa2012@yandex.ru

связи с летучестью паров магния плавку ведут, как правило, с закрытой дугой при напряжении до 110 В. Это позволяет уменьшить потери тепла с горячими газами. Например, технология производства Корхарт 104 включает плавку смеси магнезита и чистого хромита в дуговой печи, отливку в формы, охлаждение отливок и их резку.

Блоки имеют толщину 153 мм, что соответствует толщине слоев или колец выполняемой футеровки. Алмазным инструментом блоки распиливают на изделия нужного формата. Аналогичный изделиям Корхарт 104 огнеупор МАК-ЕС выпускает фирма «Асаки Глас», Япония. Свойства изделий указаны в табл. 1 [1, с. 4–6, 30, 31, 142, 143].

Повышение температуры плавки в принципиально новых процессах плавления приводит к увеличению износа существующих металлов, применению кислородного дутья, разработке новых видов огнеупоров. Одним из перспективных направлений повышения стойкости футеровки является применение в наиболее изнашиваемых ее частях основных плавнелитых огнеупоров.

Далее нами приводятся результаты разработок по выявлению возможности получения плавнелитых огнеупоров на основе магнезального порошка, хромитовой руды и глинозема в промышленных условиях, а также исследований процессов минералообразования и характера кристаллизации расплава. Производство плавнелитых огнеупоров основного состава (MgO, Cr₂O₃ и др.) отсутствует в настоящее время в РФ. Поэтому были проведены опытные плавки в промышленных условиях на Режском никелевом заводе [2].

Таблица 1. Свойства периклазошпинелидных огнеупоров

Показатели	МАК-ЕС (сименсит)		Корхарт 104
	литой	прессованный	
Содержание, мас. % :			
MgO	19,75	20,00	56,5
Cr ₂ O ₃	32,73	34,00	20,0
Al ₂ O ₃	32,36	33,80	8,0
Fe ₂ O ₃	1,57	6,10	4,0
FeO	–	–	10,5
SiO ₂	7,13	4,45	2,5
CaO	0,87	–	0,5
TiO ₂	1,27	0,96	1,5
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,89	3,10	3,10
Общая пористость, %	1,17	15,5–16,0	15–20
Температура, °С:			
плавления	–	–	2300
начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа	1800	1540–1560	–
деформации 5 % под нагрузкой 0,18 МПа	–	–	2500

Таблица 2. Состав плавнелитых блоков по зонам, мас. %

Зона блока	Периклаз	Шпинель	Силикаты	Металл	Поры
Плотная	28,8	59,4	9,4	0,8	1,45
Пористая	18,6	61,6	10,75	–	7,6
«Мох»	39,5	47,5	5,25	–	7,85

Технология предусматривала плавку шихты, состоящей из магнезита, хромита, глинозема, разлив расплава в литейные формы, кристаллизацию, отжиг и механическую обработку изделий. Вещественный состав шихты подобран из расчета получения изделий с преобладанием шпинельной фазы (до 70 %), как наиболее устойчивой к полиметаллическим шлакам цветной металлургии. Шихта состояла из 45 % магнезитового порошка, 25 % хромитовой руды и 30 % глинозема.

Шихту перемешивали в лопастной бетономешалке без увлажнения и плавил в дуговой печи ДСП-3А мощностью 1800 кВт. Плавленные блоки отливали в чугунных формах размерами 300 × 300 × 380 мм. Отжиг и кристаллизацию блоков проводили в термоящиках с глиноземной засыпкой за счет аккумулированного в изделиях тепла.

Блоки имели усадочную раковину, объем которой 10–15 % от объема блока. Наличие усадочной раковины указывало на недостаточное питание расплава блока в процессе кристаллизации. В дальнейших экспериментальных работах целесообразно увеличить объем прибыли в 2–3 раза, что позволит исключить образование усадочной раковины и связанной с ней зоны «мох» (см. рис. 1). Увеличение расхода расплава за счет большего объема прибыльной надставки может быть компенсировано использованием плавнелитого материала в качестве исходного сырья при производстве огнеупоров.

Визуальным осмотром плавнелитых блоков установлено наличие в них по сечению трех основных зон: плотной, пористой и зоны «мох». Образование зон обусловлено различием температур, условий кристаллизации и отжига. Минеральный состав плавнелитых блоков по зонам приведен в табл. 2.

Петрографические исследования структуры блоков после отжига показали, что плотная зона представляет собой однородный, плотный материал темно-коричневого цвета с редко встречающимися закрытыми порами. Связь между зернами шпинели и периклаза прямая, реже через силикаты.

В составе шпинели преобладает хромпикотит (Fe,Mg)₈²⁺(Cr,Al,Fe)₁₆³⁺O₃₂. Зерна шпинели часто идиоморфны, размер их достигает 90 мкм. В проходящем свете распознаются отдельные зерна магнезитохромита и магнезальной шпинели. Периклаз представлен округлыми, часто несколько вытянутыми зернами с преобладающим размером 70 и максимальным до 180 мкм. Закрытая пористость этой зоны колеблется в пределах 1,4–1,5 %. Петрографический анализ показал, что в блоках отсутствует канальная пористость. Наибольшую закрытую пористость (7–8 %) имеет зона «мох», наименьшую (1,4–1,5 %) — плотная зона (см. рисунок).

Основной шпинельной составляющей является хромпикотитовая, количество которой достигает 50 %. Кроме того, избыток Al_2O_3 образует с MgO шпинель $MgAl_2O_4$ в количестве 9–10 %, дающую непрерывный ряд твердых растворов с Cr_2O_3 и Fe_2O_3 . Большое количество шпинели и малое количество силикатов обуславливает высокую температуру начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа (выше 1740 °С) плавленолилитых изделий, в то же время наличие в структуре закрытых пор и отсутствие канальных приводят к стойкости при высокой температуре.

Плавленолилитые основные изделия характеризовались следующими свойствами: открытой пористостью 0,7–1,8 %; пределом прочности при сжатии 105 МПа, температурой начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа — 1750 °С. Изделия могут быть использованы в наиболее изнашиваемых участках футеровки при отсутствии термоударов. Такими участками могут быть шлаковый пояс, подина, участки стен рудно-термических печей, кивцетных установок, печей для непрерывной плавки сульфидных материалов в жидкой ванне.

Одним из направлений повышения срока службы футеровки тепловых агрегатов цветной металлургии является использование огнеупоров, изготовленных на основе чистых по химическому составу материалов. Такими материалами являются плавленые периклаз, периклазохромит и хромитопериклаз, содержание SiO_2 и CaO в которых не превышает 1,5–2,0 и 0,9–1,3 % соответственно.

В настоящее время огнеупоры на основе плавленых материалов все шире применяются для футеровки агрегатов черной металлургии. Огнеупоры на основе плавленых материалов обладают большей устойчивостью к воздействию шлаков и штейна, меньшей деформацией при температурах службы.

Цель данной работы — разработка технологии огнеупорных материалов на основе плавленых оксидов периклазохромитового и периклазового состава, имеющих высокую химическую и эрозионную стойкость.

Периклазохромитовые огнеупоры на основе плавленых периклазохромитовых материалов (ТУ 14-8-368–81), изготовленные по разработанной нами технологии, характеризуются низким содержанием диоксида кремния и оксида кальция, высокими показателями технических свойств и крупнокристаллической структурой. Периклазохромитовые материалы получали плавлением хромитомагнетитовых смесей в дуговых печах ОКБ-955Н на блок с последующим дроблением и рассевом порошков на фракции от 4,0 до 0,5–0 мм.

Разработаны две технологии изготовления периклазохромитовых огнеупоров. Первая технология предусматривает применение в шихте 56–64 % плавленых порошков периклазохроми-

та фракции 3–0 мм, 10–15 % хромитопериклаза фракции 3–1 мм и 25–30 % тонкомолотого хромитопериклаза фракции мельче 0,063 мм.

Необходимо отметить, что хромитопериклазовый порошок содержит корольки феррохрома, образующиеся при восстановлении хромитовой руды в процессе плавки хромомagneзитовой смеси. Корольки во время обжига изделий окисляются, плавятся и вступают в реакцию с периклазохромитом, образуя на поверхности изделий посечки, каверны, выплавки.

Во второй технологии плавленый хромитопериклаз фракции 3–1 мм (10–15 %) заменяют порошком хромитовой руды фракции 3–1 мм (4–10 %), а для компенсации содержания Cr_2O_3 в шихте в качестве тонкомолотого компонента используют плавленый периклаз фракции мельче 0,063 мм (28–34 %). Термостойкость изделий, полученных по второй технологии, на 1–2 теплосмены (1300 °С – вода) выше. Однако введение в шихту хромитовой руды увеличивает содержание силикатов в огнеупорах, что снижает их температуру начала деформации, шлакоустойчивость и, соответственно, стойкость в шлаковых зонах металлургических печей [3, 4].

При изготовлении изделий по данной технологии используют хромит или хромитовый концентрат, в котором содержание Cr_2O_3 должно быть не менее 50 % и SiO_2 не более 5 %. Однако хромитовая руда фракции 3–1 мм, которая поступает для изготовления изделий, не всегда удовлетворяет указанным требованиям (табл. 3).

Таким образом, хромитовая руда несколько повышает термостойкость изделий, но загрязняет их силикатами. Нами было предложено заменить хромитовую руду плавленым хромитопериклазом. При этом повышается шлакоустойчивость и плотность периклазохромитовых огнеупоров. В этом случае можно использовать хромитовую руду с содержанием SiO_2 6–8 % (при этом содержание SiO_2 в изделиях не превышает 2,5 %).

С целью исключения образования феррохрома в хромитопериклазе были проведены исследования, которые показали, что в среде углекислого газа восстановление хромитовой руды до металлического феррохрома не происходит. Для обеспечения газовой среды в промышленных дуговых печах периклазовый порошок был заменен на сырой магнезит, который при нагреве и плавке, разлагаясь, выделяет углекислый газ.

В качестве сырья при проведении опытных плавок применяли обожженный магнезит — пе-

Таблица 3. Содержание оксидов в исходных материалах, мас. %

Материал	SiO_2	CaO	MgO	Cr_2O_3
Периклазовый порошок	2,6	1,4	95,1	–
Сырой магнезит	1,2	1,0	46,2	–
Хромитовый концентрат	3,2	0,9	–	55,0
Хромит	8,3	0,1	22,0	47,4
Кусковой хромит	6,6	–	–	48,4

риклаз фракции 3–0,5 мм, сырой магнезит фракции 0–40 мм, хромитовый концентрат фракции 1–0 мм и кусковую хромитовую руду фракции 0–40 мм. Содержание SiO₂ не превышало 1,8 % вместо 6–8 % в хромитовой руде, применяемой для обычных плавов.

Полученными огнеупорами была выполнена футеровка наиболее ответственных элементов кивцэтной установки и конвертеров Иртышского полиметаллического и Уфалейского никелевого комбинатов, а также печи для плавки в жидкой ванне (ПЖВ) Опытного-экспериментального металлургического завода Гинцветмета. Благодаря этому кампании указанных агрегатов удалось продлить в 1,5–2,0 раза. Высокую стойкость огнеупоров обеспечили низкое содержание силикатов, высокая шлакоустойчивость и крупнокристаллическая структура периклазохромита, прочно связанная в керамический черепок за счет распада твердого раствора хромитопериклаза в процессе обжига изделий.

Проведенные исследования по получению высококачественного плавленного хромитопериклаза показали, что при плавке шихты, состоящей из сырого магнезита и хромитовой руды, исключается процесс восстановления хромитовой руды до металлического феррохрома, отрицательно влияющего как на содержание Cr₂O₃ в плавленном материале, так и на товарный вид огнеупоров. Таким образом, отработана технология изготовления периклазохромитовых огнеупоров с хромитопериклазовой составляющей. Полученные изделия обладают высокими показателями физико-керамических свойств и низким содержанием силикатов.

Изготовленными изделиями была выполнена футеровка наиболее ответственных элементов конвертеров, кивцэтной установки в печи ПЖВ, вельц-печей, РТП, что позволило продлить кампанию этих агрегатов в 1,5–2,0 раза (табл. 4).

Авторами были проведены исследования широкого спектра свойств различных высокостойких огнеупорных изделий по отношению к шлакам печи ПЖВ с использованием традиционных и новых методик (табл. 5). Содержание в шлаке, %: SiO₂ 39,5, CaO 11,0, FeO 18,5, Fe₂O₃ 10,0, Cu 3,8, S 1,8.

Анализ свойств огнеупорных изделий показывает, что расположение исследуемых огнеупоров по возрастанию их шлакоустойчивости таково: ХП, ПХС, МХС, МП-91. Зафиксировано, что модуль упругости *E* плавленных огнеупоров МП-

Таблица 4. Результаты испытаний комбинированных кладок «шахматка» из огнеупоров ХПТ и ПХПП в агрегатах различных предприятий

Предприятие	Агрегат	Увеличение стойкости футеровки, %
Карабашский медеплавильный комбинат	Конвертер	35,0
Красноуральский медеплавильный комбинат	»	42,0
Кировоградский медеплавильный комбинат (КМК)	»	49,0
Норильский горно-металлургический комбинат (НГМК)	»	18,7
Уфалейский никелевый комбинат (УНК)	Печь Ванюкова	35,0
Комбинат «Южуралникель», г. Орск	Конвертер	30,0
Комбинат «Печенганикель», г. Заполярный	»	35,0
Медногорский медносерный комбинат (ММСК), г. Медногорск	»	14,8
Усть-Каменогорский свинцово-цинковый комбинат	Вельц-печи	22,0
	Кивцэт	60,0
Лениногорский полиметаллический комбинат	Вельц-печи	60,0
	Кивцэт	40,0
Челябинский электроцинковый комбинат	Вельц-печи	60,0
	»	90,0
Балхашский горно-металлургический комбинат	Печь Ванюкова	40,0
Иртышский полиметаллический комбинат	Кивцэт	50,0
Среднеуральский медеплавильный завод	Кивцэт	60,0
	Конвертер	20,0
	Печь Ванюкова	30,0

91 резко повышен (в 1,5–2,0 раза) по сравнению с этим показателем спеченных огнеупоров аналогичного состава. Это указывает на возможность низкой термостойкости плавленных огнеупоров в процессе их службы в тех элементах футеровки, в которых возникают термоудары. Уменьшение значения термостойкости (см. табл. 6) дает ряд МХС, ХП, ПХС, ПХПП, МП-91. Таким образом, огнеупоры на основе электроплавленного периклаза (МП-91) имеют высокие показатели физико-химических свойств, за исключением величины термостойкости.

Нами было предложено для повышения термостойкости изделий МП-91, технология произ-

Таблица 5. Свойства огнеупорных изделий

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

водства которых разработана и внедрена в ОАО «Комбинат «Магнезит», применить сырой магнезит $MgCO_3$. Исследуемые образцы изготавливали следующим образом: электроплавленный периклаз фракции 3–1 мм в количестве 95 % перемешивали с магнезитом $MgCO_3$ фракции 1–0 мм в количестве 5 % (состав 1). Шихту увлажняли сульфидно-спиртовой бардой плотностью 1,22 г/см³ до влажности 1,8 % [5].

Заготовки прессовали под давлением 1500 МПа и обжигали при 1850 °С. При такой температуре обжига размер кристаллов достигает 150 мкм, а в отдельных случаях 3 мм. В результате повышается шлакоустойчивость и увеличивается количество прямых связей кристаллов, что способствует формированию газопроницаемых структур. В процессе нагрева при 830–910 °С происходит разложение магнезита по реакции



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

Введение магнезита фракции 0–1 мм во фракцию плавленного периклаза 3–1 мм (состав 2) приводит к образованию крупных пор, которые резко снижают механическую прочность огнеупора. Введение этой добавки во фракцию плавленного периклаза 0,063–0 мм (состав 3) приводит к образованию большого количества мелких пор, которые значительно ослабляют связи плавленного периклаза, что ухудшает свойства огнеупора. Примеры конкретных масс, результаты испытаний огнеупоров после обжига при 1850 °С приведены в табл. 6.

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

При обжиге оксид магния спекается с зернами плавленного периклаза. Технологическое оборудование для изготовления предложенных огнеупоров с добавкой точно такое же, как при производстве плавленных периклазовых огнеупоров.

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

Нами были также разработаны технологии получения огнеупорных материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В настоящее время СВС можно

Таблица 6. Состав масс и результаты испытания огнеупоров после обжига при 1850 °С

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

рассматривать как самостоятельное крупное технологическое направление. При использовании СВС можно решать целый ряд задач, главные из них следующие:

- получение ценных твердых химических соединений и материалов из них;
- создание изделий, в том числе фасонных, с заданными формой, размерами и физической структурой и с требуемым уровнем эксплуатационных свойств;
- модифицирование рабочих поверхностей изделий, конструкций и агрегатов, выполненных по традиционным технологиям и с применением стандартных огнеупорных материалов;
- применение кладочных растворов и проведение ремонтно-восстановительных работ (факельное торкретирование).

Для получения огнеупорных материалов целесообразно использовать СВС-системы с восстановительной стадией. К таким системам относятся термитные составы. Реакции термитного типа имеют вид:



Технология СВС-огнеупоров имеет значительное преимущество перед существующей технологией получения обожженных изделий: экологическая чистота производства, существенная экономия топлива за счет использования собственного тепла экзотермических реакций, высокая производительность труда, минимальные капитальные затраты, совмещение синтеза новых соединений с формированием износоустойчивых структур при очень высоких температурах (выше 2000 °С) и безотходность производства. В итоге СВС-технология позволяет получить высококачественные огнеупоры и огнеупорные материалы нового поколения. В предлагаемую область испытаний СВС-материалов входили: футеровка сводов и стен рудно-термических печей, отражательных, дуговых печей, реакционных зон вельц-печей, горизонтальных конвертеров на предприятиях медно-никелевой и свинцово-цинковой подо-

траслей. Наиболее нуждающимися в ремонтах с применением СВС-материалов являются агрегаты, в которых происходит резко дифференцированный износ футеровки. К ним относятся горизонтальные конвертеры, в которых фурменный пояс изнашивается в 3–6 раз быстрее, чем остальная футеровка, а также отражательные, рудно-термические, дуговые печи, печи Ванюкова, в которых шлаковый пояс выгорает в 2–3 раза быстрее, кроме того, своды электропечей в области электродных отверстий, шпуровые узлы и др.

Нами была разработана огнеупорная масса для заполнения швов кладки футеровки агрегатов цветной металлургии, содержащая хромитовую руду, железную окалину, алюминий, сульфат магния и воду. Кладочный раствор обеспечивает равномерную прочность по всему объему футеровки за счет повышения стабильности физико-химических преобразований и взаимодействия со швами футеровки в процессе ее горения при сохранении температуры нагрева 300–450 °С [6, 7]. Разработанный кладочный раствор был испытан во вращающихся печах. Кладочный шов получился керамическим от рабочей поверхности до кожуха печи. В шве, выполненном из традиционных огнеупорных материалов (шамотных, муллитовых и др.), керамическая часть составляла 20–30 % от протяженности шва.

Таким образом, установлена возможность применения СВС-материалов для кладки и ре-

монта огнеупорной футеровки агрегатов цветной металлургии. Разработаны составы СВС-материалов для производства плавнелитых изделий, кладочного раствора и технологии их изготовления и применения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен зарубежный опыт получения плавнелитых оксидов магнезиального состава ведущих стран.

Разработаны технологии получения плавнелитых оксидов магнезиального состава и выпущены опытные полупромышленные партии плавнелитых огнеупоров магнезиального состава, периклазохромитовых огнеупоров из плавного порошка, обладающих повышенной термостойкостью, СВС-огнеупорных материалов, включающих плавнелитые огнеупорные изделия, кладочных растворов, торкрет-масс для «горячего» торкретирования.

Вышеприведенные материалы были испытаны в футеровках агрегатов цветной металлургии, таких как горизонтальные конвертеры, вельц-печи, рудно-термические печи, кивцэтные и печи Ванюкова. Испытания показали увеличение стойкости футеровки в 1,5–2,5 раза.

Подобрано оборудование для получения данных материалов: электропечи, установка для торкретирования, литейные формы. Разработаны режимы плавки материала и обжига.

Библиографический список

1. **Ашимов, У. Б.** Плавные огнеупорные оксиды / У. Б. Ашимов, А. Н. Соколов, А. В. Болотов. — М.: Металлургия, 1988. — 237 с.
2. **Словиковский, В. В.** Опыт получения основных плавнелитых огнеупоров / В. В. Словиковский, Г. В. Кононенко, И. Н. Гостюхина [и др.] // Огнеупоры. — 1979. — № 11. — С. 33–36.
3. **Словиковский, В. В.** Периклазохромитовые огнеупоры из плавных материалов / В. В. Словиковский, В. Н. Ерошкина, Г. В. Кононенко [и др.] // Огнеупоры. — 1985. — № 3. — С. 47–49.
4. **А. с. 1052500 СССР.** Способ получения плавных периклазохромитовых материалов // В. В. Словиковский, Г. А. Нечистых, П. Н. Бабин [и др.]. — № 3467658; заявл. 09.07.82; опубл. 07.11.83, Бюл. № 41.
5. **Словиковский, В. В.** Плавные огнеупоры магнезиального состава повышенной термостойкости / В. В. Словиковский, А. В. Гуляева // Новые огнеупоры. — 2014. — № 6. — С. 50–61.

Slovikovskii, V. V. Fused magnesia-based refractories with improved heat resistance / V. V. Slovikovskii, A. V. Gulyaeva // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 3. — P. 248, 249.

6. **Словиковский, В. В.** Эффективное применение СВС-материалов в футеровках тепловых агрегатов цветной металлургии / В. В. Словиковский, А. В. Гуляева // Новые огнеупоры. — 2012. — № 2. — С. 4–6.

Slovikovskii, V. V. Efficient use of SHS materials on high-temperature equipment in nonferrous metallurgy / V. V. Slovikovskii, A. V. Gulyaeva // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, № 1. — P. 1–3.

7. **Пат. 2001035 РФ.** Огнеупорная масса для изготовления огнеупорных изделий // Словиковский В. В., Чистополова Н. Н., Лялин В. К., Гладышева М. С., Игошев А. В. — № 4948394; заявл. 02.06.91; опубл. 15.10.93. ■

Получено 03.04.16

© В. В. Словиковский, А. В. Гуляева, 2016 г.

Е. Ф. Чайка, И. Г. Марясев (✉), А. А. Платонов

ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

УДК 666.769.814:658.562

ГРАФИТ. ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ДЛЯ ОГНЕУПОРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Представлена методика исследования чешуйчатых графитов, применяемая в ООО «Группа «Магнезит» для оценки качества и возможности использования их в производстве углеродсодержащих материалов. Приведены результаты исследования графитов различных месторождений в России, Китае, Бразилии, Индии, Норвегии, Африке. Показана значимость предложенных в соответствии с методикой совершенно новых показателей качества графита и их интерпретация.

Ключевые слова: чешуйчатый графит, свойства графита, методы исследования, гранулометрический состав, размеры чешуй графита, микроструктура чешуй, химический и минеральный составы графита, примеси, термический и рентгенофазовый анализы, зола, степень графитации.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время углеродсодержащие огнеупоры занимают одно из лидирующих мест в производстве огнеупорной продукции. Это связано в первую очередь с наиболее высокой шлако-, металло- и термоустойчивостью данных огнеупоров. Необходимый компонент для производства этих огнеупоров — чешуйчатый графит. Мировой рынок природного чешуйчатого графита очень разнообразен. В него входят Китай, Мексика, Бразилия, Индия, Мадагаскар, Россия и прочие страны. Подавляющая часть глобальных природных запасов сосредоточена в Китае. Низкая себестоимость китайского графита позволяет продавать его по низкой цене, поэтому Китай доминирует на мировом рынке.

Графит разделяют на природный и синтетический. Природный, натуральный графит делится на три вида: чешуйчатый (кристаллический), аморфный (скрытокристаллический) и жильный (из пластовых залежей, жил). Синтетический графит получают из продуктов нефти и угля путем графитизации углерода. Синтетический, или искусственный, графит бывает нескольких видов: пирографит, ачесоновский, рекристаллизованный, доменный, карбидный. Огнеупорную отрасль в первую очередь интересует натуральный чешуйчатый графит.

На первый взгляд, чешуйчатый графит независимо от месторождения является веществом темно-серого цвета с металлическим блеском и различается лишь чистотой (содержанием углерода) и фракционным составом. Тем не менее в зависимости от места добычи графита и способа

его обогащения отмечаются особенности (природа сопутствующих минералов, геометрическая форма и размер чешуй, их способность к окисляемости и др.), от которых напрямую зависят стойкость огнеупоров.

В лаборатории материаловедения ООО «Группа «Магнезит» разработана и внедрена методика тестирования чешуйчатых графитов для контроля качества и выбора наиболее оптимально пригодных марок для производства углеродсодержащих огнеупоров, а также для выявления недобросовестных поставщиков этого сырья, которые намеренно увеличивают содержание углерода и (или) размерность чешуй графита, используя при этом сырье низкого качества. Методика включает следующие исследования:

- определение фракционного состава графита как методом просеивания через сита с использованием как аналитической просеивающей машины (наиболее пригодна для крупно- и среднечешуйчатых графитов), так и лазерного анализатора размеров частиц (наиболее применим для исследования мелкочешуйчатых графитов, коксов). Оба метода исследования фракционного состава сопоставимы по точности получаемых результатов;

- микроскопическое (оптическое, электронное) исследование структуры чешуй и их геометрических параметров (длины, ширины, толщины), которые достоверно не характеризуются при определении фракционного состава графита. Электронная микроскопия по специально разработанным методикам позволяет исследовать структуру чешуй графита, определять общий микронзондовый химический состав проб графита, определять расположение сопутствующих примесных компонентов, их природу, размер и количество. Кроме того, этот метод позволяет выявлять наличие в пробах графита искусственно созданных техногенных чешуй-агрегатов, полу-



И. Г. Марясев

E-mail: imaryasev@magnezit.com

ченных механическим способом при прокатывании более мелкофракционных материалов через валки (далее такого рода чешуи будут называться Fake Flake — поддельные хлопья);

– синхронный термический анализ графитов. Этот метод позволяет определять как общеизвестные нормируемые для графита показатели (влажность, зольный остаток, содержание летучих компонентов и углерода), так и принципиально новые, наиболее полно раскрывающие свойства графита: диапазон выгорания графита (температуру начала и конца выгорания), максимум экзотермического эффекта выгорания графита в окислительной среде. В дальнейшем, например, по максимуму экзотермического эффекта выгорания графита можно судить о величине чешуй графита, об их устойчивости к окислению;

– рентгенофазовый анализ. Одним из важных показателей степени совершенства структуры графита является межплоскостное расстояние d_{002} , на основании положения которого определяется степень графитации g , характеризующая степень приближения реальной структуры графита к идеальной.

Проводимые исследования графита постоянно совершенствуются и расширяются. Комплексное исследование в соответствии с разработанной методикой характеризует графит наиболее полно. Получаемые результаты служат объективной оценкой возможности применения того или иного графита для изготовления углеродсодержащих огнеупоров.

При исследовании и описании графитов нами была использована следующая классификация по величине чешуй: крупночешуйчатый (свыше 200 мкм), среднечешуйчатый (от 100 до 200 мкм) и мелкочешуйчатый (менее 100 мкм) [1]. Внешний вид разночешуйчатых графитов представлен на рис. 1.

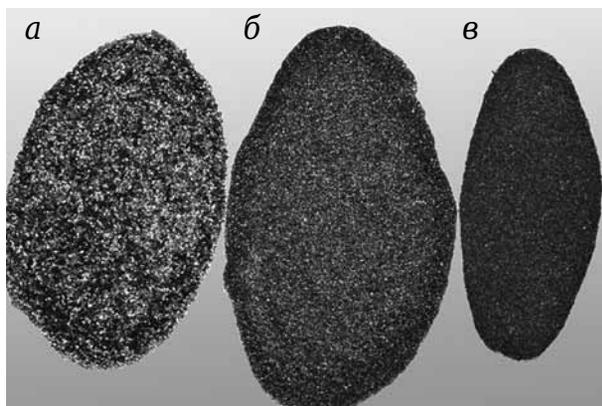


Рис. 1. Внешний вид чешуйчатого графита: а — крупночешуйчатый (Мадагаскар, марка +80); б — среднечешуйчатый (Мозамбик, марка -100 +200); в — мелкочешуйчатый (Китай, марка -197)

В зависимости от размера чешуй (марки) внешний вид графита различен. Так, крупночешуйчатые графиты имеют темно-серый цвет с явно выраженным жирным металлическим блеском, чешуи графита хорошо видны невооруженным глазом. Мелкочешуйчатые графиты от темно-серого до почти черного цвета, металлический блеск практически отсутствует, отдельные чешуи визуальнo не просматриваются. Среднечешуйчатые графиты занимают промежуточное положение между крупно- и мелкочешуйчатыми графитами, металлический жирный блеск выражен у них слабо.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Гранулометрический состав

Определение гранулометрического состава — важный момент в исследовании графита. От размеров чешуй графита зависит его устойчивость к окисляемости: чем крупнее чешуи, тем выше температура и продолжительнее время окисления. Но это не означает, что всегда требуется использование лишь крупночешуйчатого графита, в некоторых случаях требуется комбинация разнофракционного материала.

Определение гранулометрического состава графита может быть проведено двумя методами: методом механического просеивания через сита и инструментальным методом посредством лазерного анализатора размеров частиц (лазерный гранулометр). Оба метода имеют некоторые ограничения по диапазону размера исследуемых чешуй графита, но оба подходят для исследования среднечешуйчатого графита, получаемые результаты сопоставимы по точности.

Широко известный метод осаждения в жидкости (метод седиментации) не может быть применен к графитам, так как форма их чешуй, как правило, пластинчатая и их осаждение в жидкости под действием силы тяжести происходит не по закону Стокса, применимому к шаровидным частицам, а по сложной траектории.

Метод просеивания через сита с использованием аналитической просеивающей машины фирмы «Retsch» марки AS-200 (рис. 2) оптимален для исследования фракционного состава крупно- и среднечешуйчатого графита. При исследовании мелкочешуйчатого или аморфного графита имеет место агрегация, слипание мелких частиц (>300 меш) и налипание их на сита, что приводит к искажению результатов.

Определены оптимальные условия для проведения испытания методом просеивания:

– время отсева 10 мин на ситах с размером ячеек от >1 мм (<16 меш) до 0,063 мм (>250 меш), амплитуда колебаний 1,1 мм;

– время отсева 20 мин на ситах с размером ячеек от 0,063 (<250 меш) до 0,02 мм (711 меш), амплитуда 1,1 мм.



Рис. 2. Аналитическая просеивающая машина AS-200 фирмы «Retsch»

Определение гранулометрического состава с использованием лазерного анализатора размеров частиц «HelosRodos/M» производства фирмы «Sympatec GmbH» (рис. 3) наиболее применимо к мелкочешуйчатым и аморфным графитам, коксам. При этом данный метод имеет приближения, связанные с формой чешуй (частиц) графита. Так, фактор формы для аморфных графитов и коксов равен 1,0, что означает форма близка к шару, а для чешуйчатых графитов 0,1.

Для наглядности и удобства сравнения графитов разных месторождений на основании данных о гранулометрическом составе рассчитываются следующие параметры характеризующие размер частиц (чешуй) графита: D_{10} (10 % частиц графита меньше данного диаметра), D_{50} (50 % частиц меньше данного диаметра), D_{90} (90 % ча-



Рис. 3. Лазерный анализатор размеров частиц «HelosRodos/M» производства фирмы «Sympatec GmbH»

стиц меньше данного диаметра) и D_{cp} (средний диаметр частиц графита).

В табл. 1 представлены сравнительные параметры, характеризующие размеры частиц графитов, полученные двумя методами — рассевом и лазерной дифракцией. При размерах чешуй более 100 мкм стандартное отклонение между методами в среднем 12 %, при размерах чешуй менее 100 мкм 7,6 %.

Определение геометрических параметров (формы и размеров) чешуй графита

В графитах разных месторождений чешуйки могут значительно различаться по величине, форме, удлинению (отношению ширины к длине) и толщине. Эти различия существенно отражаются на технических свойствах. С одной стороны, чешуи графита, толщина которых

Таблица 1. Параметр размеров частиц графитов месторождений разных стран

Страна	Марка графита	Класс чешуй графита*	Метод просеивания, мкм				Метод лазерной дифракции, мкм			
			D_{10}	D_{50}	D_{90}	средний диаметр	D_{10}	D_{50}	D_{90}	средний диаметр
Мадагаскар	+80	К	154	215	325	278,9	128	205	316	262,6
	-100	М	32	78	119	87,4	15	64	115	74,9
Индия	+194	К	105	169	255	214,0	95	154	248	204,6
	-194	М	32	80	128	93,6	18	66	120	84,3
Мозамбик	+80	К	160	200	240	227,2	160	200	250	225,7
	-100 +200	С	86	107	124	121,5	45	110	125	104,9
Норвегия	+897	К	130	215	345	293,4	Нет данных			
Бразилия	Graflake 94140	С	68	148	250	186,0	»	»		
	Grafine 94140	М	40	82	180	109,6	»	»		
ЮАР	F95	М	41	90	140	100,8	»	»		
	F97	М	43	91	136	104,0	»	»		
Россия	+100	С	94	150	242	179,7	78	150	240	174,3
	-100	М	30	42	86	56,4	12	25	68	39,5
Китай	+196	К	100	155	230	210,5	Нет данных			
	-197	М	22	73	130	88,6	17,5	70,0	154	78,8
	-197	М	25	48	120	67,8	6,8	41,3	146,9	59,7
	+891	FakeFlake	210	390	645	325,2	160	380	630	314,8
	C98	FakeFlake	135	293	432	374,0	Нет данных			

* Здесь и далее в таблицах используются сокращения: К — крупночешуйчатый графит; С — среднечешуйчатый; М — мелкочешуйчатый.



Рис. 4. Оптический микроскоп «Axioplan» фирмы «Carl Zeiss»

мала, обладают наибольшей пластичностью [2], что позволяет прессовать более плотные огнеупоры, с другой стороны, наибольшая толщина чешуй делает их более устойчивыми к окислению.

Определение толщины чешуй проводят на оптико-микроскопическом оборудовании. Нами использован универсальный микроскоп «Axioplan» фирмы «Carl Zeiss» (рис. 4). Для определения толщины чешуй графита готовят аншлиф. Пробу графита заливают в жидкотекучую эпоксидную смолу, в процессе отверждения которой чешуи графита под действием силы тяжести оседают и ориентируются параллельно дну формы. После застывания смолы полученный образец распиливают вертикально и полируют плоскость распила. При необходимости в случае плохих осадения и ориентации чешуй готовят два аншлифа с перпендикулярно расположенными относительно оси осадения плоскополированными поверхностями.

Определение длины и ширины чешуй графита проводят в проходящем свете в суспензии

из графита и глицерина. Для этого усредненную представительную пробу графита (ориентировочно 5 мг) помещают на предметное стекло, отделяют необходимое количество материала и вносят в пробу каплю глицерина, затем накрывают покровным стеклом и исследуют.

Все измерения размеров чешуй графита и статистическую обработку полученных данных производят с помощью автоматизированного программного обеспечения «ImagePro-Premier 3.0», фирмы «MediaCybernetics». В табл. 2 представлены геометрические параметры чешуй графита месторождений разных стран. Видно, что наибольшей толщиной чешуй характеризуются крупночешуйчатые графиты естественного природного происхождения.

Так, мозамбикский графит марки +80 имеет наибольшую толщину (до 100 мкм, преобладающий размер 50–60 мкм), далее за ним следуют норвежский и китайский графит марки +196. Наименьшую толщину чешуй в группе крупночешуйчатых графитов имеет мадагаскарский графит марки +80 несмотря на то, что у этого графита самые крупные по длине и ширине чешуи. Мелкочешуйчатые графиты обладают закономерно меньшей толщиной чешуй. В этой группе наименьшей толщиной чешуй обладает графит из России марки -100 (до 25 мкм, чаще до 5 мкм), наибольшей толщиной чешуй — китайский графит марки -197 (до 50 мкм, чаще до 15 мкм). Чешуи FakeFlake характеризуются достаточно большой толщиной — до 140 мкм (+891, Китай). Это связано именно с механизмом их изготовления. В отличие от чешуй естественного происхождения визуально в срезе чешуй FakeFlake параллельность слоев не просматривается (рис. 5).

Таблица 2. Геометрические параметры чешуй графита месторождений разных стран

Страна	Марка графита	Класс чешуй графита	Размеры* чешуй графита, мкм			Отношение длины к ширине
			толщина	длина	ширина	
Мадагаскар	+80	К	6–49 / 28	30–1780 / 350–390	40–820 / 220–240	1,6
	-100	М	1,5–30 / 5	20–360 / 70–90	5–170 / 50–60	1,4–1,5
Индия	+194	К	9–65 / 21	10–900 / 300–320	5–600 / 150–200	1,6–2,0
	-194	М	2–31 / 6	2–320 / 100–120	1–210 / 60–70	1,6–1,7
Мозамбик	+80	К	10–100 / 50–60	170–740 / 400–450	100–380 / 200–250	1,8–2,0
	-100 +200	С	10–70 / 30–35	20–400 / 150–200	10–200 / 120–150	1,2–1,3
Норвегия	+897	К	5–90 / 20–60	40–770 / 240–300	10–480 / 130–190	1,6
Бразилия	Graflake 94140	С	2–70 / 10–20	15–600 / 70–150	15–380 / 60–120	1,3–1,5
	Grafine 94140	М	2–40 / 7–12	10–220 / 40–90	5–160 / 30–70	1,4–1,5
ЮАР	F95	М	2–35 / 10–20	10–420 / 60–110	5–270 / 40–80	1,5–1,7
	F97	М	2–35 / 10–20	5–320 / 80–110	5–230 / 40–80	1,4–1,6
Россия	+100	С	10–60 / 20–30	10–700 / 250–300	10–600 / 150–180	1,6–1,7
	-100	М	1–25 / 5	5–200 / 30–60	1–100 / 20–40	1,4–1,6
Китай	+196	К	10–80 / 25–40	40–750 / 250–350	30–450 / 140–220	1,6–2,0
	-197	М	1–50 / до 15	3–500 / 60–110	1–180 / 30–60	1,3–2,2
	-197	М	1–42 / до 10	0,5–240 / 15–40	0,2–140 / 10–30	1,3–1,7
	+891	FakeFlake	2–140 / 30–80	10–1400 / 500–700	5–900 / 400–500	1,2–1,4
	C98	FakeFlake	10–90 / 25–40	20–760 / 270–350	20–580 / 180–240	1,3–1,5

* Числитель — пределы значений, знаменатель — преобладающее значение.

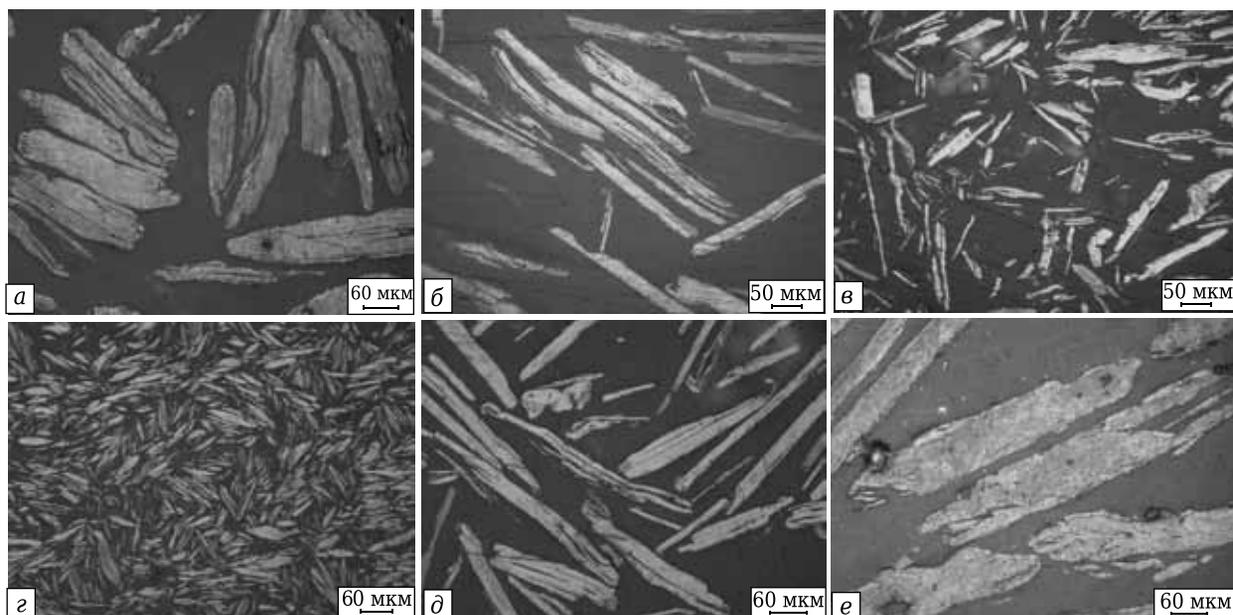


Рис. 5. Срезы чешуй графита, залитых в эпоксидную смолу (оптический микроскоп). Графит марки: *a* — +80, Мозамбик; *б* — +80, Мадагаскар; *в* — -197, Китай; *г* — -100, Россия; *д* — +100, Россия; *е* — +891, FakeFlake, Китай. Свет отраженный. $\times 200$

Исследование структуры чешуй графита

Структура чешуйчатого графита также немаловажный критерий в выборе сырья для производства огнеупоров, так как и от структуры графита зависят их свойства. Определение структуры чешуй графита проводили с помощью электронного сканирующего микроскопа «Tescan» серии Vega 3 (Чехия), оборудованного микрозондовым спектральным детектором «X-Max80» фирмы «Oxford Instruments» (Англия). Микроскоп показан на рис. 6. Для этого графит наносят на токопроводящую углеродную клейкую ленту и рассматривают непосредственно на ней в высоком вакууме.

Нами было проведено исследование большого количества графитов разных месторождений. При этом из всего многообразия чешуй графита одним из основных факторов, на который всегда следует обращать внимание, является природа происхождения чешуй графита, а именно природный графит или техногенный типа FakeFlake.

Естественные природные графиты в основном представлены однородными, цельными чешуями, состоящими из плотно прилегающих друг к другу слоев-пластинок графита (рис. 7, *a, б*). Примесные минералы в таких чешуях расположены зачастую между слоями графита (рис. 8, *a*) либо вообще отсутствуют, в срезе четко просматривается параллельность внутренних слоев.

Чешуи FakeFlake выглядят иначе. Во-первых, на изображении чешуй (рис. 7, *в, г*), имеющих размеры в среднем 500–600 мкм, просматривается неоднородное, негомогенное строение, видны границы более мелких чешуй размером 20–60 мкм, которые расположены хаотично относительно друг друга, в результате чего в сре-

зе нет параллельности внутренних слоев. Во-вторых, чешуи имеют значительную разницу по толщине. В-третьих, примесные минералы в таких чешуях микродисперсны и равномерно распределены по объему всей чешуи без концентрации в межслоевом пространстве (рис. 7, *в, г, 8, б*).

Графиты FakeFlake в отличие от естественных графитов состоят из более мелких чешуй. Это естественным образом отражается на устойчивости их к окисляемости, которая закономерно снижается за счет неоднородности, разноплотности чешуй и большего количества воздуха, расположенного между мелкими чешуями внутри крупных. Графиты FakeFlake по устойчивости к окисляемости приближаются к средне- и мелкочешуйчатым природным графитам. Кроме того, при смешивании компонентов шихты огнеупора происходит частичный распад



Рис. 6. Электронный сканирующий микроскоп «Tescan» серии Vega 3

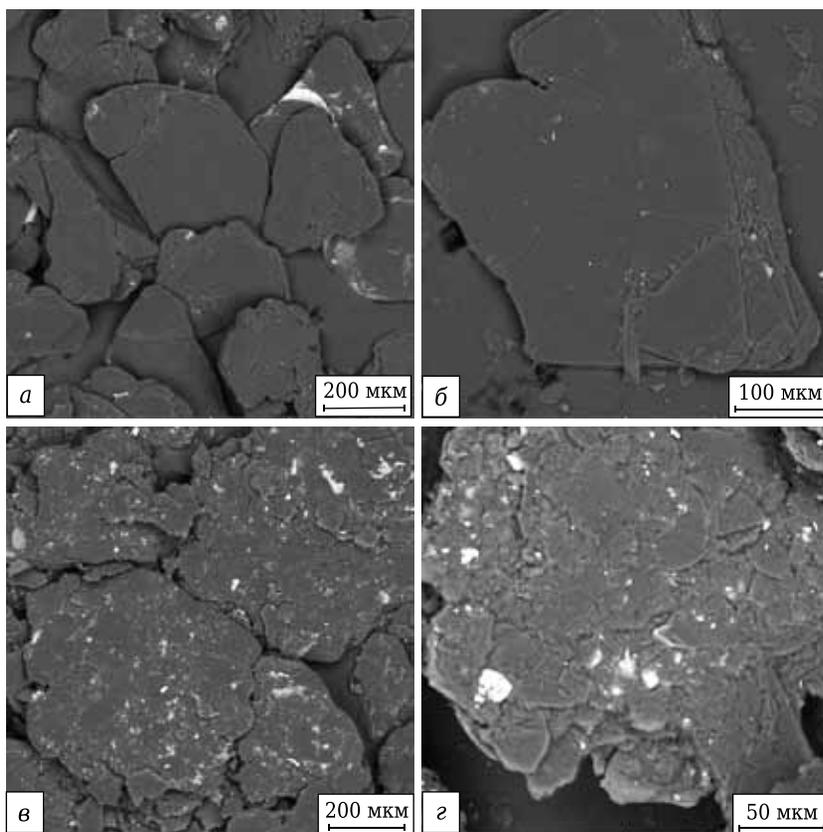


Рис. 7. Чешуи графита: естественные природные (а, б) и FakeFlake (в, г). Графит нанесен на углеродную ленту (РЭМ. Детектор BSE): а, в — $\times 200$; б — $\times 453$; г — $\times 850$

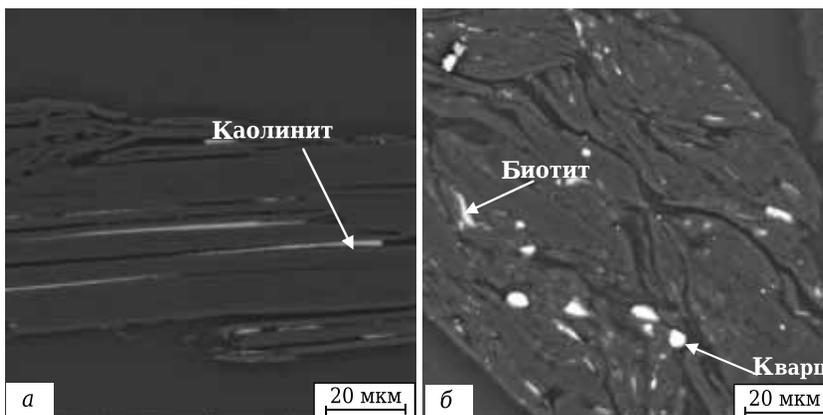


Рис. 8. Срез чешуй графита и расположение в них примесей: а — естественные природные чешуи графита; б — техногенные FakeFlake. Аншлиф, матрица — эпоксидная смола (РЭМ. Детектор BSE). $\times 2000$

этих чешуй, что также ведет к снижению окисляемости графита. Таким образом, природа происхождения чешуй является значимым показателем в оценке качества графитов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВОВ ГРАФИТОВ И ЗОЛЫ, ПРИРОДЫ ПРИМЕСНЫХ МИНЕРАЛОВ

Одним из главных показателей химического анализа графита является массовая доля углерода в нем. В соответствии с ГОСТ 17818 этот по-

казатель определяется как разность между 100 % и суммой значений зольности, содержания летучих веществ и влаги. Массовую долю углерода в графите можно определить также спектрометрическим микрозондовым методом.

Определение содержания углерода по ГОСТ 17818 является расчетным методом и требует определения содержания влаги, летучих веществ и зольности. Данные исследований некоторых проб графита представлены в табл. 3.

Метод определения влаги в графитах гравиметрический и заключается в определении изменения массы при высушивании образца при (105 ± 5) °С. Сущность метода определения выхода летучих веществ заключается в определении изменения массы материала при нагревании при (350 ± 10) °С. В данном температурном диапазоне происходит частичное разложение водосодержащих минералов (например, слюд и глин) с выделением из них кристаллизационно-связанной воды. Сущностью гравиметрического метода определения зольности является определение массы остатка, полученного после озоления (термообработки) навески графита в электрической печи при (900 ± 50) °С.

Из табл. 3 четко видно, что зольность наиболее «весомый» показатель из перечисленных выше. Данный остаток содержит практически

все примесные минералы, сопутствующие графиту, но в измененном виде в результате температурного разложения. Недостатком метода является невозможность учета сопутствующих примесей, разлагающихся при температуре до 900 °С, например кальцита (температура разложения 825 °С).

Микрозондовый метод имеет преимущество перед расчетным методом по ГОСТ 17818, так как при его использовании определяется содержание не только углерода в графите, но и всех

Таблица 3. Содержание углерода в пробах графита по ГОСТ 17818

Страна	Марка графита	Класс чешуй графита	Массовая доля влаги, %	Выход летучих веществ, %	Зольность, %	Массовая доля углерода, %
Мадагаскар	+80	K	<0,10	0,43	2,25	97,3
	-100	M	<0,10	0,47	4,74	94,7
Индия	+194	K	<0,10	0,17	3,59	96,2
	-194	M	<0,10	0,24	5,01	94,7
Мозамбик	+80	K	<0,10	0,28	5,76	93,9
	-100 +200	C	<0,10	0,16	6,08	93,7
Норвегия	+897	K	<0,10	0,28	2,47	97,2
Бразилия	Graflake 94140	C			Нет данных	
	Grafine 94140	M			»	»
ЮАР	F95	M			»	»
	F97	M			»	»
Россия	+100	C	0,22	0,17	6,4	93,2
	-100	M	0,23	0,49	7,3	92,0
Китай	+196	K	<0,1	0,13	3,50	96,4
	-197	M	<0,10	0,10	1,97	98,0
	-197	M	0,22	0,53	0,83	98,4
	+891	FakeFlake	<0,10	0,17	6,2	93,6
	C98	FakeFlake	0,22	--	1,71	98,3

Таблица 4. Химический состав графита, полученный микрозондовым анализом на РЭМ

Страна	Марка графита	Класс чешуй графита	Массовая доля, %									
			C	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	F
Мадагаскар	+80	K	97,62	0,02	0,03	0,57	1,46	0,0	0,0	0,04	0,26	0,00
	-100	M	96,37	0,02	0,12	0,75	2,23	0,06	0,01	0,05	0,38	0,00
Индия	+194	K	97,02	0,02	0,16	0,51	1,23	0,15	0,08	0,05	0,90	0,00
	-194	M	96,70	0,03	0,09	0,57	1,45	0,14	0,09	0,03	0,79	0,00
Мозамбик	+80	K	96,02	0,03	0,0	1,41	1,64	0,04	0,03	0,0	0,83	0,00
	-100 +200	C	95,61	0,00	0,04	1,52	1,80	0,04	0,02	0,02	0,93	0,00
Норвегия	+897	K	97,59	0,06	0,26	0,35	0,93	0,23	0,08	0,10	0,39	0,00
Бразилия	Graflake 94140	C	95,93	0,02	0,22	1,59	1,79	0,01	0,00	0,05	0,38	0,00
	Grafine 94140	M	96,31	0,00	0,16	1,49	1,59	0,02	0,01	0,01	0,41	0,00
ЮАР	F95	M	96,88	0,03	0,16	0,49	2,02	0,10	0,16	0,02	0,14	0,00
	F97	M	99,44	0,00	0,04	0,07	0,16	0,04	0,01	0,01	0,23	0,00
Россия (Кыштым)	+100	C	92,32	0,10	0,16	1,31	3,52	0,75	0,28	0,16	1,39	0,00
	-100	M	94,69	0,00	0,24	1,29	2,57	0,10	0,13	0,07	0,59	0,00
Китай	+196	K	97,35	0,01	0,02	0,72	1,19	0,02	0,07	0,12	0,49	0,00
	-197	M	95,86	0,15	0,38	0,51	0,28	0,10	0,03	0,29	0,17	2,23
	-197	M	97,79	0,02	0,20	0,22	0,58	0,08	0,04	0,32	0,11	0,65
	+891	FakeFlake	94,64	0,00	0,14	1,24	2,66	0,04	0,16	0,25	0,84	0,00
	C98	FakeFlake	98,12	0,02	0,11	0,39	0,64	0,09	0,01	0,10	0,31	0,21

входящих в состав графита компонентов. Анализ проводится на растровом электронном микроскопе (РЭМ) в высоком вакууме с помощью спектрометрического микрозондового детектора на усредненной представительной пробе, которая предварительно растерта в корундовой ступке для равномерного распределения примесей в объеме всей пробы. Размолотую пробу графита помещают в металлический тигель (нами использован Pt-Rh-тигель, ориентировочная площадь поверхности которого 14–16 мм²), слегка утрамбовывают для создания плоской поверхности, которая затем сканируется микрозондом в течение 120 с. Для получения достоверных результатов химического анализа графита детектор предварительно должен быть откалиброван по стандартным образцам. Данные о химическом составе графитов, полученные микрозондовым методом РЭМ, представлены в табл. 4.

Анализируя данные табл. 3 и 4, можно сделать вывод, что более чистыми являются крупночешуйчатые графиты, например мадагаскарский (+80), индийский (+194) и мозамбикский (+80), относительно мелкочешуйчатых соответствующих месторождений. Таким образом, прослеживается закономерность, заключающаяся в том, что крупночешуйчатые графиты содержат меньше примесей, чем мелкочешуйчатые, и это напрямую связано с невозможностью удаления примесей флотационным методом из внутреннего объема мелких чешуй.

На основании данных микрозондового анализа на РЭМ (см. табл. 4) графиты из Китая марок -197 и C98 объединяет наличие в них техногенного минерала ральстонита, что свидетельствует о химическом методе обогащения с использованием плавиковой кислоты. Обработка графита плавиковой кислотой позволяет повышать массо-

вую долю углерода в графите вследствие растворения всех кремнийсодержащих примесных минералов. Такой способ обогащения неэкологичен для окружающей среды, но очень выгоден для производителя.

Самым чистым графитом из всех исследованных является мелкочешуйчатый графит марки F97 из ЮАР. Не исключено, что данный графит мог быть подвержен химическому обогащению плавиковой кислотой, так как примесные минералы (иллит, кварц) встречаются только в виде отдельных самостоятельных частиц, а не в межслоевом пространстве чешуй. Но в отличие от китайских химически обогащенных графитов, графит из ЮАР мог быть тщательнее промыт, до полного удаления фторсодержащих продуктов реакции.

Таким образом, микронзондовый метод анализа на РЭМ в ряде случаев позволяет установить способ обогащения графита.

Минеральный состав проб графитов определяют с помощью РЭМ путем микронзондового химического анализа отдельных примесных фаз и оценки их ориентировочного количества. Исследования проводят на графите, залитом в эпоксидную смолу, при этом на исследуемый аншлиф предварительно наносят тонкий слой токопроводящего материала, не содержащегося в исследуемой пробе, — золота либо серебра. Наиболее распространенными примесями графитов являются кварц, минералы группы слюд (биотит, мусковит) и глины (каолинит и др.), хлориты (типа клинохлора), полевые шпаты, а также рудные минералы типа сульфидов железа, гематит, рутил, ильменит и др. В некоторых графитах, как было упомянуто выше, обнаруживается техногенный минерал — ральстонит (гидрат сложного фторида (NaMgAlF₆·H₂O)), образующийся при обработке графитовой руды плавиковой кислотой. Минерально-фазовый состав некоторых графитов месторождений разных стран представлен в табл. 5.

При исследовании природы примесей в большинстве случаев прослеживается четкая принадлежность месторождению. Так, например, в графитах с Мадагаскара обнаружен вермикулит, который не встречается ни в каких других исследованных графитах. Минерал тальк характерен в основном для графитов из России (Тайгинское месторождение), а каолинит, как основная примесь, для

Таблица 5. Минерально-фазовый состав некоторых графитов месторождений разных стран

Страна	Марка графита	Класс чешуй графита	Содержание, об. %											Сумма примесей, %		
			графит C	кварц SiO ₂	слюды	глины (каолинит)	тальк	полевые шпаты	хлориты (клинохлор)	рудные минералы пирит	гематит	прочие примеси				
Мадагаскар	+80	К	~97	<1	~1, вермикулит	~2	<1	-	-	-	-	-	-	-	-	~3
	-100	М	95-96	1-2	~1, вермикулит	2-3	<1	-	-	-	-	<1	-	-	-	4-5
Индия	-194	К	95-96	1	1-2, иллит	-	-	-	-	-	-	1	1	-	-	4-5
	+194	М	95-96	1	1-2, иллит	-	-	-	-	-	-	1	1	-	-	4-5
Мозамбик	+80	К	93-95	<1	~1, мусковит	≤1	-	-	-	-	-	1-3	-	-	~1, ангидрит	5-7
	-100 +200	С	93-94	~1	1-2, мусковит	~1	-	-	-	-	-	1-2	-	-	<1, ангидрит	6-7
Норвегия	+897	К	96-97	≤1	<1, флогопит	-	-	-	-	-	-	<1	<1	-	-	3-4
Бразилия	Graflake 94140	С	94-95	≤1	-	4-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5-6
	Graflone 94140	М	94-96	<<1	-	4-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4-6
ЮАР	F95	М	95-96	3-4	≤1, иллит	-	-	-	-	-	-	-	<1	-	-	4-5
	F97	М	97-98	1-2	<1, иллит	-	-	-	-	-	-	-	<<1	-	-	2-3
Россия (Кыштым)	+100	С	91-92	~1	3-5, мусковит, биотит	-	-	≤1	-	-	-	2-3	~1	-	-	8-9
	-100	М	89-92	~1	4-5, мусковит, биотит	-	-	≤1	-	-	-	2-4	<<1	<1	-	8-11
Китай	+196	К	96-97	<1	≤2, мусковит	<1	-	-	<1	-	-	≤1	-	-	-	3-4
	-197	М	97-98	<1	<<1, мусковит	-	-	-	-	-	-	-	-	<<1	-	2-3
	-197	М	98	<1	<1, мусковит	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1-2, серафториды	1-2
	+891	Flake	92-94	1-2	1-2, мусковит	-	-	~1	<1	-	-	2-3	-	<1	<1, кальцит	6-8
	C98	Flake	~98	<1	≤1, мусковит	-	-	<<1	-	-	-	<<1	<<1	-	<1, фториды	2

графитов с Мадагаскара и из Бразилии. Кварц в разном количестве встречается во всех графитах, за исключением химически обогащенных.

Примеси в графитах содержатся как в виде отдельных самостоятельных частиц, так и в виде включений и прожилок. Отдельные частицы — это преимущественно кварц, пирит, иногда отдельные листочки либо сростки чешуй минералов глины и слюды. Включения и прожилки расположены между слоями чешуй графита и, как правило, представлены минералами групп слюды, глинами, реже кварцем и рудными минералами. Размер примесных минералов варьирует в широких интервалах, но зачастую ограничивается предельным размером чешуй графита.

ХИМИЧЕСКИЙ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ЗОЛЫ

Все примеси, содержащиеся в природном графите, собираются в зольный остаток — в один из показателей оценки качества графита. Исследование зольных остатков, по нашему мнению, перспективное и достаточно интересное направление работы. В зависимости от природы минералов, слагающих золу графита, и их количества влияние зольных остатков по-разному отражается на служебных свойствах огнеупоров и качестве выплавляемого металла.

Нами проведены исследования зольных остатков некоторых графитов. Работа включала определение общего химического состава золы и рентгенографическое исследование на дифрактометре «X'tra» фирмы ARL. Исследование зольных остатков бразильского графита (рис. 9) показало наличие в них муллита ($Al_{4,75}Si_{1,25}O_{9,63}$) в качестве основной фазы, а также наличие примесей в виде кварца, гематита и кристобалита. Полученные данные согласуются с минерально-фазовым составом исходного

графита, при термической обработке которого проходит муллитизация каолинита. Химический состав зольных остатков в сравнении с химическим составом исходного графита представлен в табл. 6. Видно закономерное увеличение количества основных примесных компонентов в золе относительно исходного графита. Таким образом, исследование зольных остатков графита коррелирует с результатами исследования минерально-фазового и химического составов исходного графита.

Природа минералов зольного остатка напрямую влияет на процессы вторичного фазообразования в рабочей обезуглероженной зоне огнеупоров при их службе. Из всех примесей, встречающихся в графитах, можно выделить наиболее «безобидные», привнос которых оказывает наименьшее негативное влияние на огнеупор вследствие образования высокотемпературных вторичных фаз. К таким примесям можно отнести кварц и тальк, образующие вторичный форстерит; каолинит, который образует муллит; оксид алюминия, образующий алюмомагневию шпинель. Все прочие минералы нами относятся к «вредным» примесям, количество которых необходимо строго регулировать и учитывать. Являясь источниками оксидов щелочных металлов, кальция, фтора, серы, железа и других веществ, они способны образовывать критичные для ог-

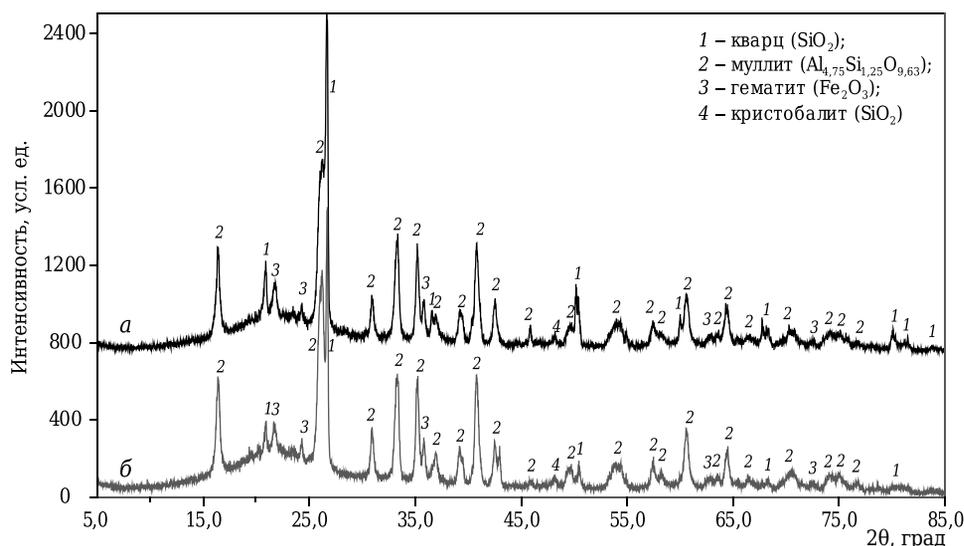


Рис. 9. Рентгенограммы зольного остатка бразильского графита: а — Graflake 94140; б — Grafine 94140

Таблица 6. Химический состав зольных остатков бразильских графитов в сравнении с исходным химическим составом*

Марка графита	Объект	Массовая доля, %								
		C	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Graflake 94140	Зола	—	0,09	4,40	38,92	48,08	—	0,14	0,13	7,80
	Исходный графит	95,9	0,02	0,22	1,59	1,79	0,01	0,00	0,05	0,38
Grafine 94140	Зола	—	0,11	4,48	39,80	46,10	—	0,02	0,12	9,20
	Исходный графит	96,3	0,00	0,16	1,49	1,59	0,02	0,01	0,01	0,41

* Определены методом микронзондового анализа на РЭМ.

неупоров минералы — легкоплавкие соединения, которые усиливают разрушение огнеупора и увеличивают скорость его износа вследствие пропитки, расклинивания, химического разъедания, взаимодействия с продуктами шлака и металла, вторичного фазообразования и других процессов. Одной из вредных примесей в графите [6] является пирит, который при высокой температуре образует SO_2 и FeO , вызывая образование выплавок и вспучиваний на огнеупорах.

Немаловажно, что наличие в графите вредных примесей может негативно отразиться на качестве металла, выпускаемого металлургическими предприятиями. Известно, что высокая доля коксового остатка, а также наличие в нем вредных примесей влияют на повышение науглероженности стали.

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Исследования рентгенофазовых и рентгеноструктурных характеристик графитов были проведены на рентгеновском дифрактометре «X'tra» фирмы ARL (рис. 10), тип излучения $Cu K_\alpha$, диапазон измерения 2θ составляет $5-85^\circ$. Исследовали усредненные представительные пробы, предварительно растертые в корундовой ступке с целью гомогенизации примесей и снижения эффекта текстурирования чешуй, т. е. расположения их только в одной плоскости.

Рентгенофазовый метод исследования графитов позволяет не только достоверно диагностировать сопутствующие ему примеси, но и определять степень совершенства кристаллической решетки графита.



Рис. 10. Рентгеновский дифрактометр «X'tra» фирмы ARL

Совершенные кристаллы графита (гексагональная модификация как основная в природном графите) состоят из плоскопараллельных слоев атомов углерода. В слоях атомы углерода расположены в вершинах правильных шестиугольников (рис. 11). Расстояние между слоями атомов углерода зависит от степени совершенства структуры. Для идеального графита это расстояние равно $0,3354$ нм. В отличие от идеального графита природный имеет различные дефекты структуры (дефекты упаковки слоев, дефекты в связях кристаллической решетки, т. е. различного рода дислокации, появившиеся в том числе и в результате внедрения инородных атомов), которые влияют на устойчивость графита к окисляемости [3]. Таким образом, межплоскостное расстояние d_{002} является одним из важных показателей степени совершенства структуры графита. Показатель d_{002} определяется по месту положения линии на рентгеновском спектре, дающей наибольшую интенсивность отражения ($2\theta = 26,52^\circ$). На основании положения линии d_{002} определяется степень графитации g , т. е. степень приближения реальной структуры графита к идеальной, следующим уравнением [4, 5]:

$$g = \frac{d_n - d_i}{d_n - d_t}$$

где d_n — среднее межплоскостное расстояние в несовершенной (турбостратной) структуре с большим количеством дефектов, $3,44 \text{ \AA}$; d_i — межплоскостное расстояние в исследуемом графите; d_t — межплоскостное расстояние в совершенном (идеальном) графите ($0,3354$ нм).

Степень графитации можно представить упрощенным уравнением:

$$g = \frac{3,44 - d_i}{0,086}$$

Из формулы видно, что чем меньше межплоскостное расстояние в исследуемом графите, тем выше степень графитации. Следовательно, чем

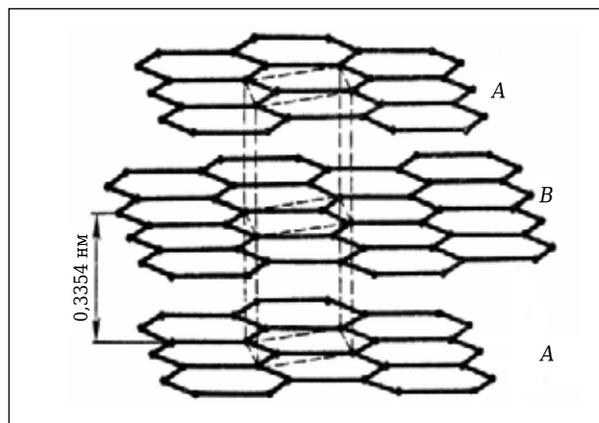


Рис. 11. Кристаллическая решетка графита: A, B — углеродные слои; пунктирными линиями показана элементарная кристаллическая ячейка

меньше межплоскостное расстояние, тем плотнее структура графита и выше устойчивость его к окисляемости.

Нами было проведено определение межплоскостного расстояния графитов разных марок с разных месторождений, рассчитаны степени графитации графитов (табл. 7). Графит FakeFlake марки +891 из Китая имеет наименьшее значение степени графитации из всех представленных в табл. 7 графитов Китая, что объясняется применением различного, не исключено, что и низкосортного, материала для его изготовления.

Установлено, что степень графитации чешуйчатого графита в большей степени зависит от месторождения, а значит, от особенностей условий формирования и генезиса. Способ обогащения графитовой руды (флотация, химическое обогащение), вероятнее всего, влияет на этот показатель незначительно. Зависимость степени графитации от фракционного состава графита отсутствует, т. е. графит различной размерности (+100 или -100 меш) одного и того же месторождения характеризуется практически одинаковой (сопоставимой) степенью графитации, обусловленной совершенством кристаллической решетки графита.

Таблица 7. Межплоскостное расстояние и степень графитации графитов месторождений разных стран

Страна	Марка графита	Класс чешуй графита	Межплоскостное расстояние d_{HKL} , нм	Степень графитации g
Мадагаскар	+80	К	0,33578	0,956
	-100	М	0,33578	0,956
Индия	+194	К	0,33580	0,953
	-194	М	0,33583	0,950
Мозамбик	+80	К	0,33589	0,943
	-100 +200	С	0,33599	0,948
Норвегия	+897	К	0,33577	0,957
Бразилия	Graflake 94140	С	0,33575	0,959
	Grafine 94140	М	0,33573	0,962
ЮАР	F95	М	0,33578	0,956
	F97	М	0,33585	0,948
Россия (Кыштым)	+100	С	0,33582	0,951
	-100	М	0,33582	0,951
Китай	+196	К	0,33570	0,965
	-197	М	0,33585	0,948
	-197	М	0,33559	0,977
	+891	FakeFlake	0,33593	0,938
	C98	FakeFlake	0,33581	0,952

СИНХРОННЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Термический анализ, а точнее максимум экзотермического эффекта выгорания графита, определяемый при проведении термоанализа, является одним из критериев оценки устойчивости графита к окислению. Пробы графита исследовали на приборе «STA 409PGLuxx» фирмы «Netzsch» (рис. 12) в воздушной (окислительной) среде в диапазоне 35–1200 °С при скорости нагрева 2 и 10 К/мин (в зависимости от методики).



Рис. 12. Термоанализатор «STA 409PGLuxx» фирмы «Netzsch»

Для исследования графита применяли методы ТГ (термогравиметрия) и ДСК-ТГ (дифференциальная сканирующая калориметрия – термогравиметрия), каждый из методов позволяет получить дополняющую друг друга информацию, что способствует более правильной интерпретации результатов.

Исследование графита методом ТГ проводили на усредненной представительной предварительно растертой (гомогенизированной) в корундовой ступке пробе с увеличенной массой навески (до 500 мг) с целью достоверного определения нормируемых для графита показателей: влажности, выхода летучих веществ, зольности и собственно количественного содержания углерода в пробе.

Исследование методом ДСК-ТГ позволяет определить истинный максимальный экзотермический эффект выгорания графита в окислительной среде, значение которого позволяет оценить устойчивость того или иного графита к окислению. Исследованию подвергают исходную усредненную пробу графита без предварительной пробоподготовки. При этом не нарушается целостность чешуй. Данные о термическом исследовании некоторых графитов разных месторождений представлены в табл. 8.

Нормируемые на сегодняшний день показатели, такие как влажность, выход летучих компонентов и зольность достаточно достоверно определяются методом ТГ (рис. 13). Температурные интервалы нормируемых параметров выбраны в соответствии с ГОСТ 17818. Преимуществом метода термического анализа является тот факт, что по ДСК-кривой всегда можно интерпретировать процессы, происходящие в данных температурных интервалах, в сопоставлении с ТГ-кривой и дифференциальными производными (ДТГ, ДДТГ).

Установлено, что для мелкочешуйчатых графитов температурный максимум выгорания

Таблица 8. Данные термического анализа графита месторождений разных стран

Страна	Марка графита	Класс чешуй графита	Влаж-ность, %	Летучие компо-ненты, %	Зольный остаток, %	Температурный диапазон выгора-ния графита, °С (ДСК-ТГ)	Максимум экзотерми-ческого эффекта, °С (ДСК-ТГ)	Содержание углерода, % (ТГ)
			в соответствии с ГОСТ 17818 (данные ТГ)					
Мадагаскар	+80	К	0,11	0,11	2,90	644–1081	950,9	96,43
	-100	М	0,31	0,44	5,32	620–1005	880,4	94,04
Индия	+194	К	0,06	0,04	4,83	647–1039	940,9	95,99
	-194	М	0,07	0,04	4,89	578–1014	879,3	94,80
Мозамбик	+80	К	0,16	0,15	6,80	641–1010	922,8	93,46
	-100 +200	С	0,04	0,03	6,73	604–978	908,1	93,12
Норвегия	+897	К	0,02	0,10	3,16	613–1054	937,8	96,63
Бразилия	Graflake 94140	С	0,04	0,15	5,50	512–1070	962,2	94,31
	Grafine 94140	М	0,02	0,08	4,60	468–1056	926,0	95,32
ЮАР	F95	М	0,01	0,01	3,78	535–981	879,0	96,20
	F97	М	0,01	0,09	0,81	558–983	900,5	99,09
Россия (Кыштым)	+100	С	0,08	0,06	5,83	602–1058	958,9	93,98
Китай	-100	М	0,27	0,46	7,00	484–998	870,0	92,22
	+196	К	0,03	0,08	3,76	495–1155	982,4	96,13
	-197	М	0,01	0,01	1,99	524–1012	817,1	97,95
	-197	М	0,17	0,38	1,50	534–970	614,0*	97,83
	+891	FakeFlake	0,23	0,23	5,86	594–1011	842,6	93,58
	C98	FakeFlake	0,02	0,03	1,94	522–1089	811,2*	98,01
							907,3	

* Менее интенсивный экзотермический эффект в диапазоне выгорания графита.

графита сдвинут влево и находится в области 850–880 °С относительно температурного мак-

симума выгорания крупночешуйчатого графита (900–1000 °С), что логично, так как круп-

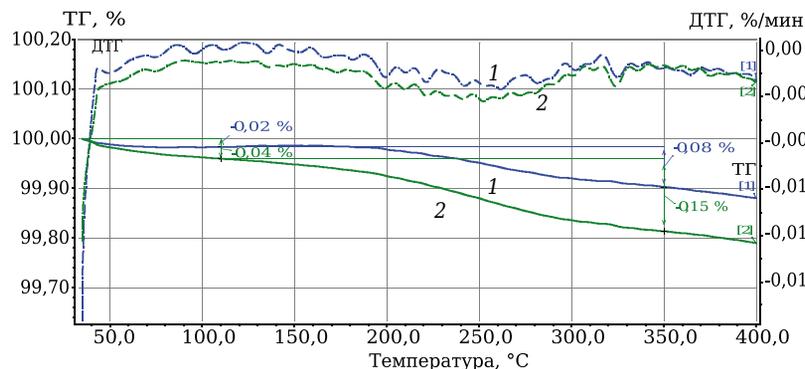


Рис. 13. Термограммы графита из Бразилии, участок низкотемпературной области: 1 — Grafine 94140; 2 — Graflake 94140

ночешуйчатый графит более устойчив к окислению, чем мелкочешуйчатый (рис. 14). Среднечешуйчатый графит занимает промежуточное положение между ними. Смещение пика или нестыковка размерности чешуй с максимумом выгорания — повод задуматься об однородности, техногенности или других признаках качества графита.

Зависимость максимума экзотермического эффекта выгорания графита от его фракционного состава нелинейна, по-видимому, потому, что на устойчивость к окислению помимо размера чешуй влияет степень совершенства кристаллической решетки чешуй графита (расстояние между пластинками графита в чешуях, как показано ранее).

Метод ДСК-ТГ в некоторых случаях позволяет выявить чешуи графита FakeFlake в результате значительного сдвига максимума выгорания графита в низкотемпературную область относительно природных чешуй, сопоставимых по

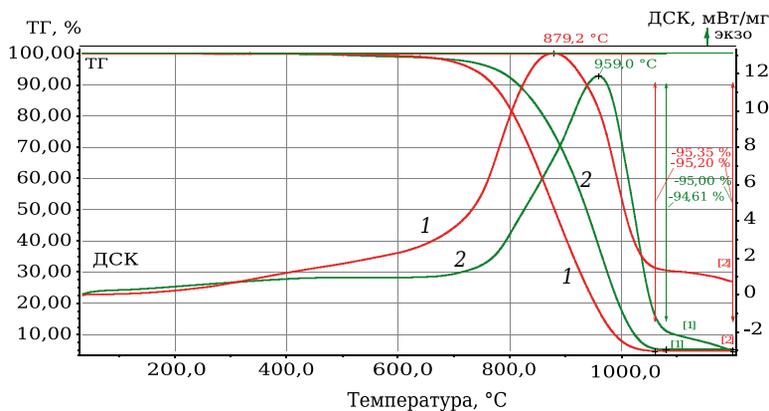


Рис. 14. Термограммы графита из Бразилии, полученные методом ДСК-ТГ: 1 — Graflake 94140; 2 — Grafine 94140

размеру, либо в случае появления в температурном диапазоне выгорания графита дополнительного экзотермического эффекта слева, как показано на рис. 15. При исследовании китайского мелкочешуйчатого высокочистого графита марки -197 методом ДСК-ТГ в нем выявили примеси кокса. На термограмме, кроме основного максимума экзотермического эффекта выгорания графита, слева имеется дополнительный менее интенсивный пик (614,0 °С), по температурному диапазону (600–650 °С) характерный для коксов (рис. 16).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная методика тестирования (исследования) графитов перед применением их в огнеупорной промышленности позволяет объективно и всесторонне оценивать качество графита, прогнозировать его влияние на свойства и поведение огнеупоров во время службы в тепловых агрегатах.

Показано, что в устойчивость графита к окислению наибольший вклад вносят два параметра — это степень совершенства структуры графита (степень графитации) и его фракционный состав. В несколько меньшей степени на устойчивость к окислению графита влияют природа происхождения чешуй (природные или спрессованные техногенно), количество примесных минералов и их расположение в чешуях графита.

Библиографический список

1. **Тимесков, В. А.** Минеральное сырье. Графит / В. А. Тимесков. — М. : Геоинформмарк, 1997. — 32 с.
2. **Кащеев И. Д.** Оксидоуглеродистые огнеупоры / И. Д. Кащеев. — М. : Интермет Инжиниринг, 2000. — 265 с.
3. **Уббеллоде, А. Р.** Графит и его кристаллические соединения / А. Р. Уббеллоде, Ф. А. Льюис. — М. : Мир, 1965. — 256 с.
4. **Соседов, В. П.** Графитация углеродистых материалов / В. П. Соседов, Е. Ф. Чалых. — М. : Metallurgia, 1987. — 176 с.

5. **Островский В. С.** Основы материаловедения искусственных графитов / В. С. Островский. — М. : Metallurgizdat, 2011. — 112 с.

6. **Кащеев, И. Д.** Огнеупоры для промышленных агрегатов и топков. В 2 кн. Кн. 1. Производство огнеупоров / И. Д. Кащеев, В. Г. Алфеева, М. Г. Ладыгичев [и др.] ; под ред. И. Д. Кащеева. — М. : Интермет Инжиниринг, 2000. — 664 с. ■

Получено 25.04.16

© Е. Ф. Чайка, И. Г. Маряев, А. А. Платонов, 2016 г.

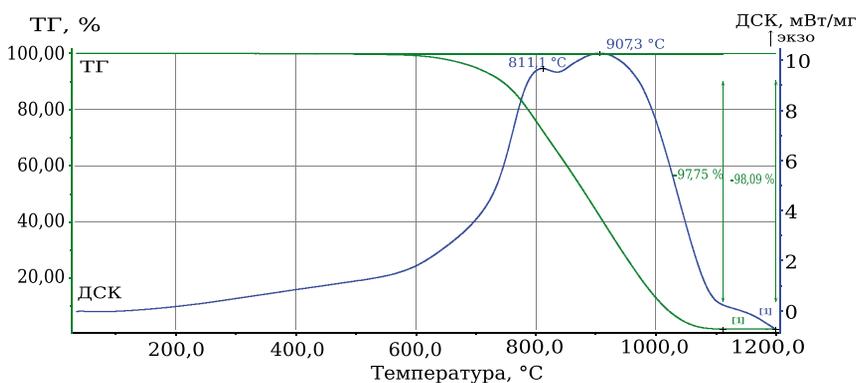


Рис. 15. Термограмма графита марки С98 из Китая, полученная методом ДСК-ТГ

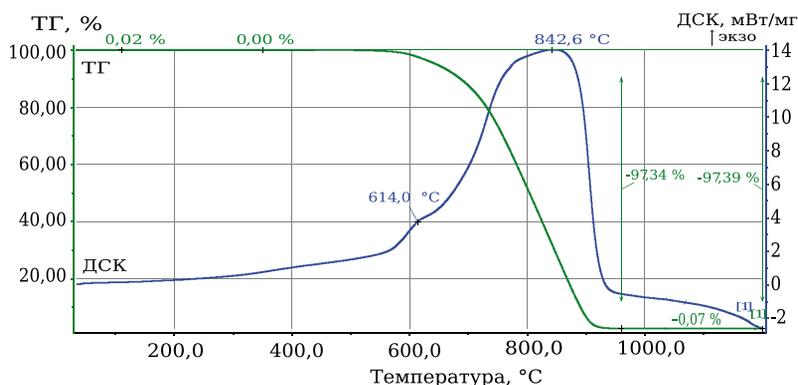


Рис. 16. Термограмма графита марки -197 из Китая, полученная методом ДСК-ТГ

При выборе для огнеупорного производства чешуйчатого графита необходимо всесторонне проверять его свойства, такие как распределение чешуй по размерам, их геометрические параметры (длина, ширина, толщина), количество примесных минералов и их минеральный состав, состав коксового остатка, сформированный этими примесями, стойкость к окислению и степень графитации.

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

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

УДК 669.162.244.6

ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ КОНСТРУКЦИЙ ТРУБЧАТЫХ ЛЕНТОЧНЫХ КОНВЕЙЕРОВ

Дано описание конструкций трубчатых ленточных конвейеров с роликами сферической формы. Рассмотренные функциональные взаимосвязи триботехнических узлов таких конвейеров позволяют определить энергетические потери на трение и изнашивание ресурсных элементов, установить их долю при трении качения и скольжения и определить значимость каждого технического и технико-экономического критерия конкурентоспособности альтернативных вариантов трубчатых ленточных конвейеров.

Ключевые слова: *трубчатые ленточные конвейеры, ролики, сферическая форма, цилиндрическая форма, триботехнические элементы, энергозатраты.*

В различных отраслях промышленности нашли широкое применение трубчатые ленточные конвейеры (ТЛК), обеспечивающие защиту окружающей среды вследствие транспортирования груза в замкнутом объеме.

Особенность зарубежных ТЛК состоит в том, что конвейерная лента сворачивается в трубу, а ее края образуют в верхней части трубчатой поверхности зону перекрытия (края ленты перекрывают друг друга внахлест), в которой находится транспортируемый материал. Величина зоны перекрытия зависит от типа ленты, насыпной плотности и крупности кусков транспортируемого материала, шага установки роликкоопор [1–7].

Закрытая система обеспечивает экологическую приспособленность к окружающей среде и возможность устройства трассы с изгибами в трехмерном пространстве, а также гарантирует надежную транспортировку грузов разных плотностей, влажности, размера частиц.

Конвейерную ленту, сформированную в трубу, можно изгибать в трехмерном пространстве, что дает возможность проектировать конвейерную систему на базе непрерывной ленты без дополнительных пересыпных станций. Скорость трубчатой конвейерной ленты может значительно превышать скорость обычной ленты. Трубчатая форма обеспечивает меньшее провисание между роликкоопорами и герметизацию груза, исключая его просыпь.

Промышленное применение трубчатых конвейеров показало, что обжимные ролики с за-

труднением вписываются в поперечное сечение этих конвейеров. При любом незначительном перекосе установленных обжимных роликов относительно движущейся ленты возникают значительные силы сопротивления их вращению. Происходит это за счет создания трения между их поверхностями триботехнической системы, влияющего на коэффициент трения, это, в свою очередь, отражается на энергозатратах, долговечности и безотказности конструктивных элементов конвейера.

Известно много исследований, посвященных изучению контактного взаимодействия ленты с роликами. Для сравнительной оценки воспользуемся изученными исследованиями напряжения и деформации на участке плоского расположения ленты [8].

Были рассмотрены напряжения и деформации, возникающие в зоне контакта ленты с роликом, в предположении, что нагрузка неравномерно распределена по образующей ролика [8]. Использовано следующее допущение: результирующая боковая сила F_6 некоторых сил обеспечивает равномерное поступательное движение ленты со скоростью v , направленной под углом α к прямой, перпендикулярной оси ролика (рис. 1). Угол α складывается из угла Ω перекоса относительно оси X конвейера и угла β между направлением абсолютной скорости ленты и осью X конвейера. Результирующая сила F_6 уравнивается силой F_7 трения контактирующих поверхностей, направленной вдоль образующей ролика, и силой W_0 сопротивления движению. Приблизительно можно считать, что сила W_0 направлена перпендикулярно образующей.

Считали также, что деформации имеют место только по толщине контактирующей нижней обкладки ленты и футеровки ролика в пределах



С. Я. Давыдов

E-mail: davidovtrans@mail.ru

зоны контакта (рис. 2). Тогда точки, принадлежащие нижней поверхности ленты, входя в контакт с роликами, сдвигаются по окружности ролика и смещаются вдоль его образующей по некоторому закону $\Delta_n(\xi, z)$.

При этом точки на поверхности футеровки также смещаются вдоль образующей по закону $\Delta_\phi(\xi, z)$. Соотношение между Δ_n и Δ_ϕ может быть найдено из условия равенства касательных напряжений на границе контакта ленты и футеровки:

$$G_n \Delta_n / h_n = G_\phi \Delta_\phi / h_\phi,$$

где G_n и G_ϕ — модули сдвига; h_n и h_ϕ — толщина нижней обкладки ленты и футеровки соответственно.

При отсутствии скольжения ленты относительно ролика (как вдоль образующей, так и перпендикулярно ей) функции Δ_n и Δ_ϕ изменяются по следующему закону:

$$\Delta_n + \Delta_\phi = \xi \operatorname{tg} \alpha.$$

Отсутствие проскальзывания ленты вдоль образующей ролика определяется условием не превышения касательными напряжениями на границе контакта удельных сил трения покоя:

$$G_n \Delta_n(\xi, z) / h_n \leq f_0 \sigma(\xi, z), \quad (1)$$

где f_0 — коэффициент трения покоя; $\sigma(\xi, z)$ — нормальные напряжения в контакте, распределенные по определенному закону.

При нарушении условия (1) наступает проскальзывание контактирующих поверхностей и смещение Δ_n определяется из соотношения

$$G_n \Delta_n(\xi, z) / h_n = f_{ск} \sigma(\xi, z),$$

где $f_{ск}$ — коэффициент трения скольжения.

С другой стороны, если бы ролик, катящийся по основанию, не испытывал проскальзывание, то такое движение было бы чистым качением и путь, проходимый любой точкой поверхности ролика по ленте за один оборот, составлял бы $2\pi r$. Однако качения без проскальзывания не бывает. Ролики и лента испытывают упругие деформации. При этом ролики в зоне контакта сжимаются, а лента — растягивается (рис. 3) [9].

Поэтому на контакте постоянно происходит проскальзывание ролика относительно ленты. Это один из источников рассеяния энергии. Другим источником является упругое поведение мате-

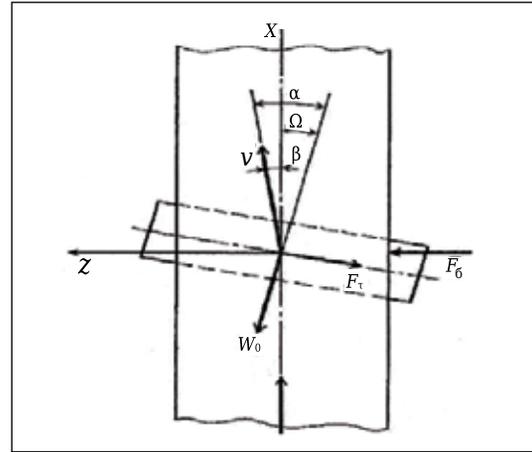


Рис. 1. Схема зоны контакта ленты с роликом: z — координата вдоль образующей ролика; v — скорость поступательного движения ленты; F_0 — результирующая боковая сила; F_τ — сила трения; W_0 — сила сопротивления движению

риалов ленты и ролика. Если лента не движется, то дуга контакта симметрична (см. рис. 3, а) и реакция ленты соосна с нормальной нагрузкой. При движении ленты зона контакта искажается (см. рис. 3, б). Материал позади ролика не успевает восстановить форму. Эпюра давлений смещается

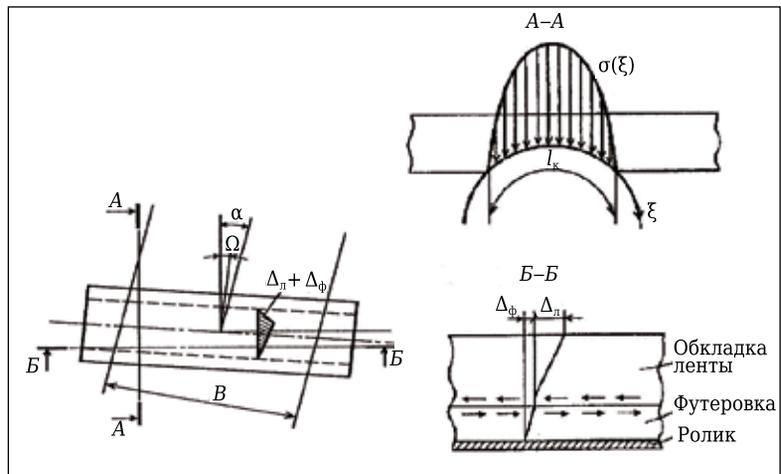


Рис. 2. Основные соотношения при движении ленты по ролику: B — ширина ленты; l_k — длина дуги обхвата лентой ролика; ξ — подвижная криволинейная координата, совмещенная с образующей ролика

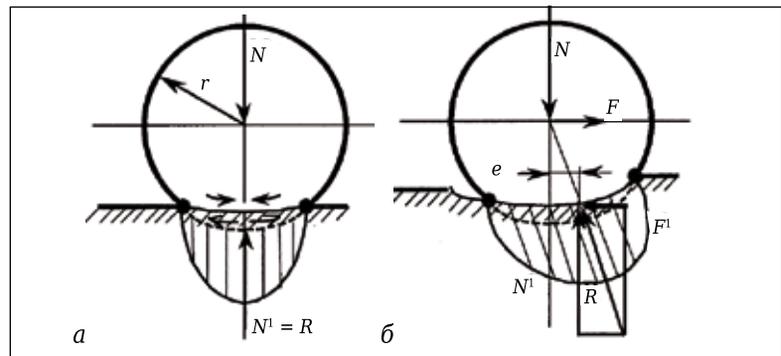


Рис. 3. Взаимодействие ролика с лентой: а — дуга контакта симметрична при покое ленты; б — искажение зоны контакта при движении ленты

в сторону движения. Большая часть дуги контакта оказывается во фронтальной части. Реакция опоры распределяется на две составляющих: вертикальную ($N^1 = -N^1$) и горизонтальную (F^1), которая представляет собой сопротивление перекатыванию.

Поскольку из условия равновесия $Ne = Fr = M$, то коэффициент трения качения

$$\mu_k = M/N = e,$$

где e — эксцентриситет — смещение центра опорной поверхности от вертикали (см. рис. 3, б); M — момент трения; r — радиус ролика.

Наряду с этой характеристикой используется коэффициент сопротивления качению, равный отношению работы на единичном пути к нормальной нагрузке. Работа при повороте на угол $d\varphi$ равна $Md\varphi$, а пройденный путь — $\Delta l = rd\varphi$. Тогда коэффициент сопротивления

$$K_c = Md\varphi/(Nrd\varphi) = e/r.$$

Это выражение показывает, что эксцентриситет не является константой и $K_c \approx 1/r^n$, причем $n < 1$ [9].

При этом в данном случае главный источник потерь — упругие деформации ролика и прорезиненной ленты. Рассеивание энергии связано в основном с гистерезисом деформации. Исходя из этих соображений, для цилиндрического ролика

$$\mu_k = 0,24\alpha_r(qrj)^{1/2},$$

где α_r — коэффициент гистерезисных потерь в условиях трения, $\alpha_r = 3\alpha$; α — коэффициент гистерезисных потерь, измеренный при циклическом растяжении-сжатии стержня; q — нагрузка, приходящаяся на единицу длины; j — упругая постоянная. Коэффициент гистерезисных потерь вычисляется как доля рассеянной в теплоту энергии за деформационный цикл. Величина α_r для металлов невелика (0,02–0,04), значительно выше для резины (0,08–0,2).

Физический смысл коэффициента трения разный в зависимости от того, рассматривается трение качения или скольжения. Для трения скольжения это отношение силы трения к силе давления. Отношение двух одноименных величин есть величина безразмерная, поэтому коэффициент силы трения скольжения безразмерен.

Сила трения качения зависит не только от давления, материалов и состояния поверхности, но и от радиусов тел качения. Поэтому коэффициент трения качения имеет размерность длины. Его физический смысл — ширина участка деформации, возникающей в районе контакта катящегося тела и поверхности опоры.

Анализ [1–7, 10–22] тенденций развития конкурентоспособных конструкций ТЛК по критерию энергозатрат позволяет выявить существенные недостатки их триботехнических элементов. К наиболее перспективным для мо-

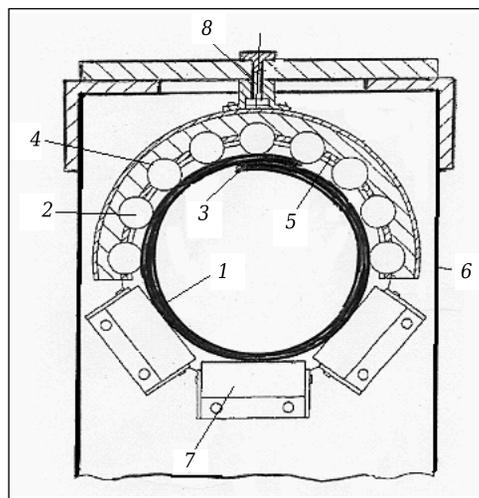


Рис. 4. Трубчатый конвейер [23]: 6 — рама; остальные обозначения — в тексте

дернизации из рассмотренных аналогов можно отнести японский вариант [23]. Он представляет собой (рис. 4) свернутую внахлест ленту и шары, которые установлены в полусферах чашек рамы.

Шары 2 кроме весовой нагрузки от ленты 1 служат направляющими ленты, удерживающими ее в трубчатой форме, обязательно внахлест ее кромок 3. Шары 2 заключены внутри своих чашек 4 в виде вогнутых полусфер, контактируют с ними, фиксируются уплотнительными прокладками и пластинами 5. Пластины 5 находятся в контакте с полусферами, что в сумме вызывает значительное повышение коэффициентов трения, приводящих к интенсивному износу и нагреву поверхностей трения триботехнической системы. Отсутствие зазора между сферами шаров и многочисленными контактными элементами также вызывает значительное повышение коэффициента трения при свободном вращении в любом направлении, что приводит к интенсивному износу схватыванием I и II рода поверхностей трения триботехнической системы и их нагреву. В этих условиях возникает заклинивание в местах контакта поверхностей. Все перечисленное создает дополнительные сопротивления вращению шаров и усложняет конструкцию данного узла. Сопротивление вращению шаров отражается на энергозатратах, а также на долговечности и безотказности конструктивных элементов конвейера. Следует отметить, что необходимость сохранения трубчатой формы ленты и удержания свернутой ленты внахлест намного усложняет конструкцию конвейера, что приводит к отказам ее элементов, переходу режима трения качения к трению скольжения, увеличению площади фактического контакта поверхностей трения и повышению энергозатрат.

В японском патенте [23] дано подтверждение целесообразности замены цилиндрических роликов на ролики сферической формы, что частично решает задачу снижения энергозатрат за счет

снижения площади фактического контакта тел с поверхностью ленты. В данной конструкции ТЛК имеется удачное решение установки рам на вертикальной оси 8 с возможностью вращения вокруг этой оси. Вращающиеся цилиндрические ролики 7 несут весовую нагрузку от ленты 1 и выполняют ориентацию движения ленты против скручивания.

Процесс загиба отечественной конвейерной ленты вокруг продольных волокон прокладок (поперек поперечных волокон утка) в полузамкнутое сечение (трубчатое сечение с зазором между кромками ленты) был изучен и использован в устройствах для ее переворота с помощью прижимных роликов [4–7].

Разработаны и экспериментально обоснованы конструктивные параметры полузамкнутого трубчатого ленточного конвейера с кромками, обращенными вверх, с перекрытием зазора на рабочей ветви ленты. При этом значительно снижаются нагрузки от скручивающего ленту момента, что позволяет увеличить его производительность до 30 % по сравнению с имеющейся при загибе этой же ленты внахлест [4–8, 10–23].

Предлагаемый трубчатый ленточный конвейер (рис. 5) [24, 25] включает завернутую в С-образную форму транспортерную ленту 1, поверх которой установлена охватывающая лента 2.

Охватывающая лента 2, навешенная на свои натяжные барабаны 3 и 4, имеет верхнюю и нижнюю ветви. Нижняя ветвь охватывающей ленты перекрывает зазор между кромками транспортерной ленты 1.

Вокруг завернутой по кольцу рабочей ветви транспортерной ленты 1 и нижней ветви охватывающей ленты 2 установлены опоры в виде кольцевых дисков 5. Кольцевые диски 5 объединены по паре внешними кольцами 6, в полости между которыми вмонтированы ролики, выполненные в виде шаровых поверхностей 7 (шаровые ролики). Шаровые ролики 7 со своими осями вращения вставлены в сепараторы 8. Сепараторы 8 и внешние кольца 6 смонтированы на кольцевых дисках 5.

На порожней ветви ленты 1 между головным и хвостовым отклоняющими барабанами 10 и 11 смонтированы вокруг нее кольцевые диски 5. Кольцевые диски 5 предназначены для винтового с С-образным сечением переворота 12 порожней ветви ленты после головного отклоняющего барабана 10 и возвращения в исходное ее состояние перед хвостовым отклоняющим барабаном 11.

Направляющие ролики 13 и 14 установлены в зазоре 15 между кромками свернутой порожней ветви ленты. Направляющий ролик 13 предназначен для переворота ленты грязной стороной вверх, а направляющий ролик 14 — для разворота ленты в первоначальное состояние. Между направляющими роликами 13 и 14 по всей трассе конвейера порожняя ветвь ленты 1 имеет свернутое С-образное сечение с кромками, расположенными вверх при помощи шаровых роликов 7 кольцевых дисков 5, установленных на определенном расстоянии друг от друга.

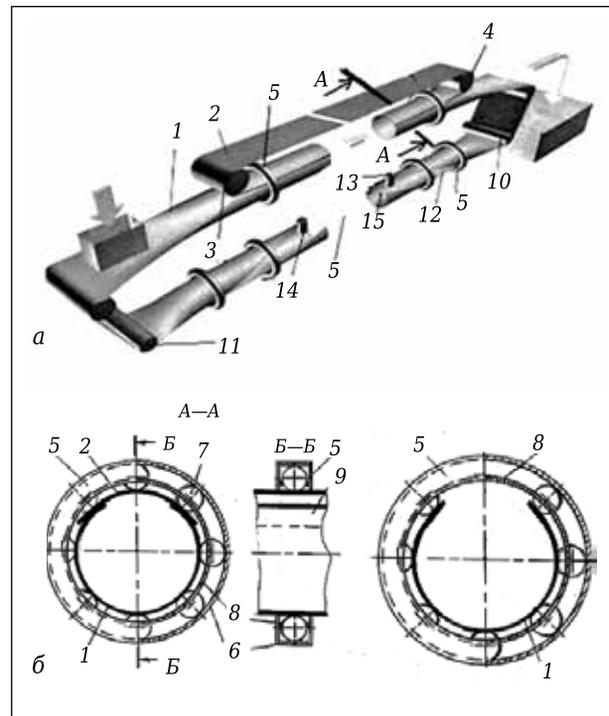


Рис. 5. Трубчатый ленточный конвейер с использованием шаровых роlikоопор: а — общий вид конвейера; б — сечение порожней ветви ленты в промежутке между направляющими роликами: 9 — труба; 12 — узел поворота; остальные обозначения — в тексте

На грузовой ветви конвейера [25] сепараторы смонтированы между центрами вращения шаров и диаметром трубы обеих свернутых лент, на порожней ветви — между центрами вращения шаров и свернутой до С-образного сечения лентой, причем внутренние стенки внешнего кольца, кольцевого диска и сепаратора по ходу движения лент в месте контакта шаров снабжены антифрикционными вставками.

Распорные усилия от свернутых лент 1 и 2 грузовой ветви и от свернутой до С-образного сечения порожней ветви ленты воспринимаются через шаровые ролики 7 внешними кольцами 6. При возможности свободного вращения в любом направлении шаровых роликов 7 отпадает необходимость их центрирования, что упрощает их монтаж и значительно уменьшает сопротивление триботехнической системы при взаимодействии с лентой за счет минимизации составляющей трения. Отсутствие возможных перекосов при установке шаровых роликов также положительно отражается на экономии энергозатрат.

Рассмотренные функциональные взаимосвязи триботехнических узлов ТЛК позволяют установить энергетические потери на трение и изнашивание ресурсных элементов, установить их долю при трении качения и скольжения и определить значимость каждого технического и технико-экономического критерия конкурентоспособности альтернативных вариантов ТЛК.

Библиографический список

1. **Нойманн, Т.** Трубчатые конвейерные ленты ContiTech — превосходное транспортное решение! / Т. Нойманн // Уголь. — 2013. — № 3. — С. 76, 77.
2. **Галкин, В. И.** Особенности эксплуатации трубчатых ленточных конвейеров и ленточных конвейеров с пространственной трассой / В. И. Галкин. — М.: Крокус-Экспо, 2012. — С. 1–27. Mining world-russia.Primexpro.ru/media/47/pdf/
3. **Давыдов, С. Я.** Использование лент общепромышленного назначения для трубчатых ленточных конвейеров / С. Я. Давыдов // Известия Уральского государственного университета. — 2013. — Вып. 4 (32). — С. 59–71.
4. **Давыдов, С. Я.** Трубчатый ленточный конвейер для пылеобразующих материалов с переворотом холостой ветви ленты / С. Я. Давыдов, И. Д. Кащеев, С. Н. Сычёв, С. А. Ляпцев // Новые огнеупоры. — 2010. — № 7. — С. 10–15.
5. **Давыдов С. Я.** Использование лент общепромышленного назначения для трубчатых ленточных конвейеров / С. Я. Давыдов, В. С. Шварев // Новые огнеупоры. — 2014. — № 4. — С. 16–23.
6. **Давыдов, С. Я.** Трубчатый ленточный конвейер с переворотом холостой ветви ленты / С. Я. Давыдов, И. Д. Кащеев, С. Н. Сычёв, С. А. Ляпцев // Новые огнеупоры. — 2010. — № 7. — С. 10–16.
Davydov, S. Tubular belt conveyer with turnover of the return run of the belt / S. Davydov, I. Kashcheev, S. Sychev, S. Lyaptsev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 4. — P. 250–255(6).
7. **Давыдов, С. Я.** Энергосберегающее оборудование для транспортировки сыпучих материалов: исследование, разработка, производство / С. Я. Давыдов. — Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2007. — 317 с.
8. **Галкин, В. И.** Современная теория ленточных конвейеров горных предприятий / В. И. Галкин, В. Г. Дмитриев, И. В. Запенин, Е. Е. Шешко. — М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2005. — 543 с.
9. **Беркович, И. И.** Трибология. Физические основы, механика и технические приложения: учебник для вузов / И. И. Беркович, Д. Г. Громаковский. — Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2000. — 268 с. (<http://helpiks.org/4-4161.html>)
10. **Пат. 2019476 RU.** Ленточный конвейер / Давыдов С. Я., Демидов А. Е., Федоров А. Ф., Кабанов В. И. — № 4860663; заявл. 29.05.90; опубл. 15.09.94, Бюл. № 17.
11. **Пат. 1569307 SU.** Установка для транспортирования сыпучего материала / Давыдов С. Я., Детков С. П., Мальцев А. М., Галкин А. М. — № 4466641; заявл. 26.07.88; опубл. 07.06.90, Бюл. № 21.
12. Разработать и внедрить конвейер с трубчатой лентой на базе существующего: отчет о НИР НИИ Энергоцветмет; рук. С. Я. Давыдов. — Екатеринбург, 1992. — 23 с.
13. **Давыдов, С. Я.** Определение длины изгиба с переворотом прорезиненной конвейерной ленты до С-образного расположения ее кромок / С. Я. Давыдов, И. Д. Кащеев, А. Ю. Селезнева // Новые огнеупоры. — 2010. — № 4. — С. 30, 31.
14. **Давыдов, С. Я.** Ленточный конвейер для транспортирования пылеобразующих материалов / С. Я. Давыдов, И. Д. Кащеев, О. Ф. Валеев, С. В. Малагамба // Новые огнеупоры. — 2003. — № 2. — С. 17–21.
15. **Давыдов, С. Я.** Энергосберегающий и экологичный транспорт / сб. материалов Всероссийской студенческой олимпиады, научно-практической конференции и выставки студентов / С. Я. Давыдов, В. И. Малагамба, С. В. Малагамба. — Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2003. — С. 156–158.
16. **Пат. 2220088 РФ.** Ленточный конвейер / Давыдов С. Я. — № 99114931; заявл. 07.07.99; опубл. 27.12.03, Бюл. № 36.
17. **Давыдов, С. Я.** Уменьшение пылеобразования на конвейерном транспорте / С. Я. Давыдов, Г. Э. Вебер, О. Ф. Валеев // Изв. вузов. Горный журнал. — 2004. — № 2. — С. 65–70.
18. **Давыдов, С. Я.** Энергосберегающий трубчатый ленточный конвейер / С. Я. Давыдов, И. Д. Кащеев, С. В. Малагамба // Новые огнеупоры. — 2004. — № 8. — С. 33–35.
19. **Пат. 2264966 РФ.** Ленточный конвейер / Давыдов С. Я., Волков Д. Н., Кобелев В. А., Шунин Р. В. — № 2004116731; заявл. 01.06.04; опубл. 27.11.05, Бюл. № 33.
20. **Давыдов, С. Я.** Определение радиуса загиба ленты энергосберегающего трубчатого ленточного конвейера. Энерго- и ресурсосбережение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии // Сб. материалов Всероссийской студенческой олимпиады, научно-практической конференции / С. Я. Давыдов, Е. В. Мастерова. — Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2005. — С. 36–39.
21. **Давыдов, С. Я.** Трубчатый ленточный конвейер для пылеобразующих материалов / С. Я. Давыдов, Г. Э. Вебер, Е. В. Мастерова // Изв. вузов. Горный журнал. — 2006. — № 2. — С. 98–101.
22. **Давыдов С. Я.** Трубчатый ленточный конвейер для пылеобразующих материалов / С. Я. Давыдов, И. Д. Кащеев, А. Е. Замураев, Е. В. Мастерова // Новые огнеупоры. — 2006. — № 5. — С. 15–17.
23. **Пат. 2006256781 (А) JP.** Трубчатый конвейер / Канесада Мичио. Заявка JP № 20050076335; заявл. 17.03.05.
24. **Пат. 2548218 РФ.** Ленточный конвейер / Давыдов С. Я., Косарев Н. П., Валиев Н. Г., Боярский Г. А. — № 2013134805; заявл. 23.07.13; опубл. 20.04.15, Бюл. № 11.
25. **Пат. 157392.** Ленточный конвейер с трубчатым сечением лент / Давыдов С. Я., Афанасьев А. И. — № 2015131190; заявл. 27.07.15; опубл. 27.11.15, Бюл. № 33. ■

Получено 07.06.16

© С. Я. Давыдов, Н. П. Косарев, Н. Г. Валиев, Г. А. Боярских, М. С. Филатов, 2016 г.

И. А. Прибытков, А. Ю. Терехова (✉)

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСЦ», Москва, Россия

УДК 66.043.1:536.24

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПОТЕРЬ ТЕПЛОТЫ ЧЕРЕЗ МНОГОСЛОЙНУЮ ТВЕРДО-ГАЗОВУЮ ФУТЕРОВКУ НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ

Футеровка печей является важнейшим элементом их конструкции. Она отделяет рабочее пространство печей от окружающего пространства и снижает безвозвратные потери теплоты. Уменьшить стоимость кладки, снизить тепловые потери через нее позволяет так называемая твердо-газовая футеровка, представляющая собой систему чередующихся слоев твердого материала и газовых прослоек. Необходимо, чтобы в многослойных монокристаллических футеровках выполнялось условие идеального контакта между слоями. Наличие пор и газовых прослоек усложняет процесс переноса теплоты внутри футеровки, что, в свою очередь, влияет на потерю теплоты из рабочего пространства печей.

Ключевые слова: многослойная стенка, футеровка, огнеупоры.

Футеровка печей — важнейший элемент их конструкции. Несмотря на кажущуюся простоту конструкции этого элемента, к футеровке печей предъявляются высокие требования по огнеупорности, термостойкости, пористости, строительной прочности, тепловой инерционности, теплоаккумулирующей способности, теплопроводности, способности противостоять агрессивному воздействию шлаков, жидких металлических расплавов, газов, а для электрических печей и по электропроводности.

В настоящее время разработаны и внедряются в производство новые огнеупорные и теплоизоляционные материалы, отвечающие полностью или частично вышеперечисленным требованиям. В печестроении получили распространение новые формы огнеупорных и теплоизоляционных изделий, что позволяет осуществлять различные варианты конструирования футеровки.

Уменьшить стоимость кладки, снизить тепловые потери через нее позволяет так называемая твердо-газовая футеровка [1], представляющая собой систему чередующихся слоев твердого материала и газовых прослоек.

В многослойных монокристаллических футеровках передача теплоты осуществляется механизмом теплопроводности, но для этого необходимо, чтобы выполнялось условие идеального контакта между слоями, т. е. между ними не было никаких прослоек.

ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕНОСА ТЕПЛОТЫ

Анализ процессов переноса теплоты через футеровку при наличии в ней газовых объемов в са-

мом общем виде можно представить следующим образом (рис. 1). Имеется кладка, выполненная из двух слоев различного материала, характеризующихся теплопроводностью λ_1, λ_2 , в первом приближении не зависящей от температуры.

Заданы толщины δ_1 и δ_2 и теплофизические свойства материалов слоев. Тепловой контакт двух слоев считается идеальным, т. е. на границе раздела слоев отсутствует температурный скачок. Предполагается, что имеет место локальное расположение газового объема на границе контакта двух слоев. Форма газового объема произвольная, объем заполнен газом с известными теплофизическими свойствами, например продуктами сгорания топлива в топливных печах или любой атмосферой в электрических печах. Граничные условия могут быть

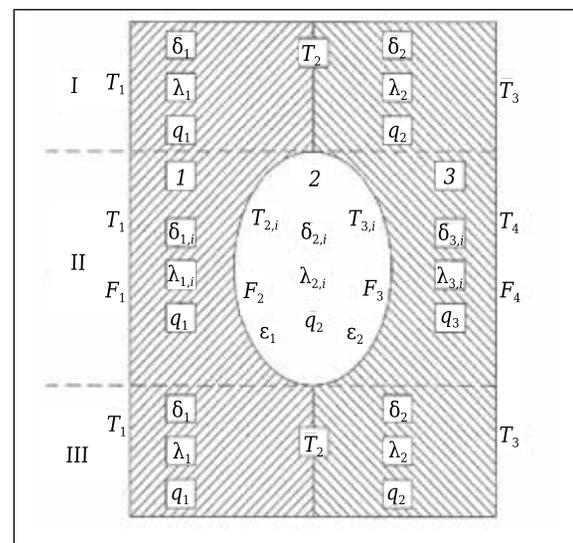


Рис. 1. Многослойная футеровка при наличии газового объема

✉
А. Ю. Терехова
E-mail: terekhova.nastya@mail.ru

заданы различными способами. В данной работе выбраны граничные условия первого рода. Заданы температуры на низших поверхностях слоя футеровки в форме полубесконечной стенки, по поверхности стенки граничные условия приняты однородными и не зависящими от времени (стационарный тепловой режим).

Процесс переноса теплоты через двухслойную футеровку при наличии газового объема имеет следующие особенности. Перенос теплоты через монолитную часть осуществляется только механизмом молекулярной теплопроводности. Наличие газовой полости приводит к тому, что одновременно имеют место два механизма передачи теплоты: молекулярная теплопроводность через слой газа и теплообмен излучением в замкнутой системе, состоящей из двух поверхностей и заполненной излучающей и поглощающей средой. При расчете теплообмена излучением необходимо учитывать температуру поверхностей, форму и размеры этих поверхностей, их оптические характеристики, а также радиационные характеристики — степени черноты поверхностей. Что касается собственного излучения газа в полости, то в первом приближении им можно пренебречь, учитывая малые объемы полости.

С точки зрения расчета потерь теплоты через футеровку в ней можно выделить три области, которые отражены пунктиром на рис. 1. В областях I и III осуществляется только механизм теплопроводности, в области II одна часть теплоты переносится излучением, а другая — теплопроводностью через газовый объем.

Для областей I и II характерны величины: T_1, T_2, T_3 — температуры поверхности со стороны рабочего пространства печи, на границе первого и второго слоев и со стороны окружающей среды; λ_1 и λ_2 — средняя теплопроводность первого и второго слоев; δ_1 и δ_2 — толщина первого и второго слоев; q — удельный поток теплоты через первый и второй слой.

Для области III характерны величины: $T_{1,i}, T_{2,i}, T_{3,i}$ — температуры поверхности со стороны рабочего пространства печи, на границе первого и второго слоев и со стороны окружающей среды; $\lambda_{1,i}, \lambda_{2,i}, \lambda_{3,i}$ — средняя теплопроводность первого, второго и третьего слоев; $\delta_{1,i}, \delta_{2,i}, \delta_{3,i}$ — толщина первого, второго и третьего слоев; ε_1 и ε_2 — степень черноты поверхностей F_2 и F_3 ; $q_{1,i}, q_{2,i}, q_{3,i}$ — удельный поток теплоты через первый, второй и третий слой.

Для решения данной задачи, как указывалось выше, были использованы граничные условия первого рода. Интенсивность процесса переноса теплоты теплопроводностью для областей I и III характеризуется следующей формулой:

$$q = \frac{T_1 - T_2 - T_3}{\frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2}} \quad (1)$$

Теплообмен теплопроводностью через футеровку для области II можно описать следующим образом. Область II разбирается на слои раз-

мером d_i . Каждая i -я область характеризуется системой уравнений для расчета теплообмена через футеровку. Для упрощения расчетов величины по слоям осредняют.

Средняя толщина первого и третьего слоев определяется по формулам:

$$\delta_{1cp} = \frac{1}{F_2} \int_{F_3} \delta_{1,i} dF, \quad (2)$$

$$\delta_{3cp} = \frac{1}{F_3} \int_{F_3} \delta_{3,i} dF. \quad (3)$$

Средняя величина теплопроводности слоев определяется по формулам:

$$\lambda_{1cp} = \frac{\lambda_1 \cdot (T_1) + \lambda_1 \cdot (T_2)}{2}, \quad (4)$$

$$\lambda_{2cp} = \frac{\lambda_2 \cdot (T_2) + \lambda_2 \cdot (T_3)}{2}, \quad (5)$$

$$\lambda_{3cp} = \frac{\lambda_3 \cdot (T_3) + \lambda_3 \cdot (T_4)}{2}. \quad (6)$$

Толщина $\delta_{2,i}$ определяется с помощью параметра $l_{эф,i}$ — эффективной длины пути луча:

$$\delta_{2,i} = l_{эф,i}, \quad (7)$$

$$l_{эф,i} = \frac{4 \cdot m \cdot V_i}{F_i}, \quad (8)$$

где m — коэффициент, учитывающий форму тела (обычно равен 0,9); V_i — объем i -й области и F_i — поверхность i -й области.

Средняя длина пути луча по слою и осредненная толщина слоя вычисляются следующим образом:

$$l_{эф,cp} = \frac{1}{V_2} \int_{V_2} l_{эф,i} dV, \quad (9)$$

$$\delta_{эф,cp} = \frac{1}{V_2} \int_{V_2} l_{эф,i} dV. \quad (10)$$

Осредненный удельный поток передачи теплоты q_{1cp} через первый слой равен

$$q_{1cp} = \frac{\lambda_1}{\delta_{1cp}} \cdot (T_1 - T_2). \quad (11)$$

Осредненный удельный поток передачи теплоты q_{2cp} через третий слой равен

$$q_{2cp} = \frac{\lambda_3}{\delta_{3cp}} \cdot (T_3 - T_4). \quad (12)$$

Осредненный удельный поток передачи теплоты, учитывающий механизм теплопроводности q_{2cp}^T через второй слой:

$$q_{2cp}^T = \frac{\lambda_{2cp}}{\delta_{2cp}} \cdot (T_2 - T_3). \quad (13)$$

Выше был описан механизм теплопроводности области II. Но в газовой прослойке, кроме того, есть механизм передачи теплоты излучением. Введем допущение, что газовая среда, заполняющая пору, является лучепрозрачной, тогда приведенный коэффициент i -й области равен [2]:

$$C_{пр,i} = \frac{\varphi_{12}}{\left[\frac{1}{C_0} + \left(\frac{1}{C_1} - \frac{1}{C_0} \right) \cdot \varphi_{12} + \left(\frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_0} \right) \cdot \varphi_{21} \right]}, \quad (14)$$

где $\varphi_{12}, \varphi_{21}$ — средние угловые коэффициенты излучения; C_0 — константа излучения абсолют-

но черного тела, $C_0 = 5,67032 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$.

При этом константы излучения поверхностей F_2 и F_3 :

$$C_1 = \varepsilon_1 \cdot C_0, \quad (15)$$

$$C_2 = \varepsilon_2 \cdot C_0. \quad (16)$$

При подстановке формул (15) и (16) в уравнение (14) получается следующее выражение:

$$C_{\text{пр},i} = \frac{\varphi_{12} \cdot C_0}{\left[1 + \left(\frac{1}{\varepsilon_1} - 1 \right) \cdot \varphi_{12} + \left(\frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right) \cdot \varphi_{21} \right]}, \quad (17)$$

где $C_{\text{пр},i}$ — приведенный коэффициент i -й области.

Осредненные по слою $\varphi_{12\text{ср}}$ и $\varphi_{21\text{ср}}$ находим следующим образом:

$$\varphi_{12\text{ср}} = \frac{1}{F_1} \int_{F_1} \varphi_{12,i} dF, \quad (18)$$

$$\varphi_{21\text{ср}} = \frac{1}{F_2} \int_{F_2} \varphi_{21,i} dF. \quad (19)$$

С учетом вышеперечисленного находим осредненный по слою приведенный коэффициент излучения:

$$C_{\text{пр,ср}} = \frac{\varphi_{12\text{ср}} \cdot C_0}{\left[1 + \left(\frac{1}{\varepsilon_1} - 1 \right) \cdot \varphi_{12\text{ср}} + \left(\frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right) \cdot \varphi_{21\text{ср}} \right]}. \quad (20)$$

Осредненный удельный поток переноса теплоты, учитывающий механизм излучения $q_{2\text{ср}}$ через второй слой, равен:

$$q_{2\text{ср}}^{\text{изл}} = C_{\text{пр,ср}} \cdot \left(\left(\frac{T_2}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_3}{100} \right)^4 \right). \quad (21)$$

Удельный поток теплоты через газовую прослойку (пору) имеет следующий вид:

$$q_{2\text{ср}} = q_{2\text{ср}}^{\text{Т}} + q_{2\text{ср}}^{\text{изл}} = \frac{\lambda_{2\text{ср}}}{\delta_{2\text{ср}}} \cdot (T_2 - T_3) + C_{\text{пр,ср}} \cdot \left(\left(\frac{T_2}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_3}{100} \right)^4 \right). \quad (22)$$

Формулы (11), (12) и (22) полностью описывают теплообмен системы твердая стенка – газовый объем – твердая стенка и, следовательно, могут быть объединены в систему:

$$\begin{cases} q_{1\text{ср}} = \frac{\lambda_{1\text{ср}}}{\delta_{1\text{ср}}} \cdot (T_1 - T_2); \\ q_{2\text{ср}} = q_{2\text{ср}}^{\text{Т}} + q_{2\text{ср}}^{\text{изл}} = \frac{\lambda_{2\text{ср}}}{\delta_{2\text{ср}}} \cdot (T_2 - T_3) + C_{\text{пр,ср}} \cdot \left(\left(\frac{T_2}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_3}{100} \right)^4 \right); \\ q_{3\text{ср}} = \frac{\lambda_3}{\delta_3} \cdot (T_3 - T_4). \end{cases} \quad (23)$$

Приведенный анализ процессов переноса теплоты позволяет выявить основные факторы, влияющие на величину потерь теплоты через твердогазовую футеровку. К таким факторам относятся толщина кладки, теплофизические характеристики материала кладки, разность температур поверхностей кладки, соотношение толщин различных слоев кладки, форма и размеры газовых объемов, оптические и радиационные характеристики поверхностей газового объема. Данные выводы справедливы при отсутствии конвективного переноса теплоты в газовой полости.

Твердо-газовая футеровка из современных огнеупорных и теплоизоляционных материалов

обладает технологичностью изготовления, поэтому все последующие расчеты проводили для многослойной твердо-газовой футеровки.

Допущения, принятые для расчета:

- режим работы печи — установившийся;
- в газовой прослойке отсутствует конвективный механизм передачи теплоты;
- поверхности F_2 и F_3 имеют форму двух бесконечных пластин;
- собственным излучением и поглощательной способностью газов можно пренебречь, так как толщина газовых прослоек небольшая.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПОТЕРЬ ТЕПЛОТЫ ЧЕРЕЗ МНОГОСЛОЙНУЮ ТВЕРДО-ГАЗОВУЮ ФУТЕРОВКУ

В качестве примера для расчета потерь теплоты через футеровку выбрана система, состоящая из теплоизоляционных волокнистых материалов и газовых прослоек. Схематическое изображение футеровок, состоящих из пяти и трех слоев, представлено на рис. 2, а, б соответственно.

Перенос теплоты в твердых слоях происходит за счет молекулярного механизма теплопроводности, в то время как в газовом слое — за счет молекулярного переноса и переноса излучением через газовую прослойку.

Для первого слоя характерны величины: T_1 и T_2 — температуры поверхности со стороны рабочего пространства печи и на границе первого и второго слоев; λ_1 — средняя теплопроводность первого слоя; δ_1 — толщина первого слоя; q_1 — удельный поток теплоты через первый слой.

Для второго слоя характерны величины: T_2 и T_3 — температуры поверхности на границе первого и второго слоев и на границе второго и третьего слоев (она же температура поверхности третьего слоя); λ_2 — средняя теплопроводность слоя; δ_2 — толщина слоя; $C_{\text{пр}2}$ — приведенный коэффициент излучения в системе поверхность F_2 – F_3 ; ε_2 и ε_3 — степень черноты второй и третьей поверхности; q_2 — удельный поток теплоты через слой.

Для третьего слоя характерны величины: T_3 и T_4 — температуры поверхности на границе второго и третьего слоев и на границе третьего и четвертого слоев; λ_3 — средняя теплопроводность слоя; δ_3 — толщина слоя; q_3 — удельный поток теплоты через слой.

Для четвертого слоя характерны величины: T_4 и T_5 — температуры поверхности на границе третьего и четвертого слоев и на границе четвертого и пятого слоев; λ_4 — средняя теплопроводность слоя; δ_4 — толщина слоя; $C_{\text{пр}4}$ — приведенный коэффициент излучения в системе поверхностей F_4 – F_5 ; ε_4 и ε_5 — степень черноты четвертой и пятой поверхностей; q_4 — удельный поток теплоты через слой.

Для пятого слоя характерны величины: T_5 и T_6 — температуры поверхности на границе четверто-

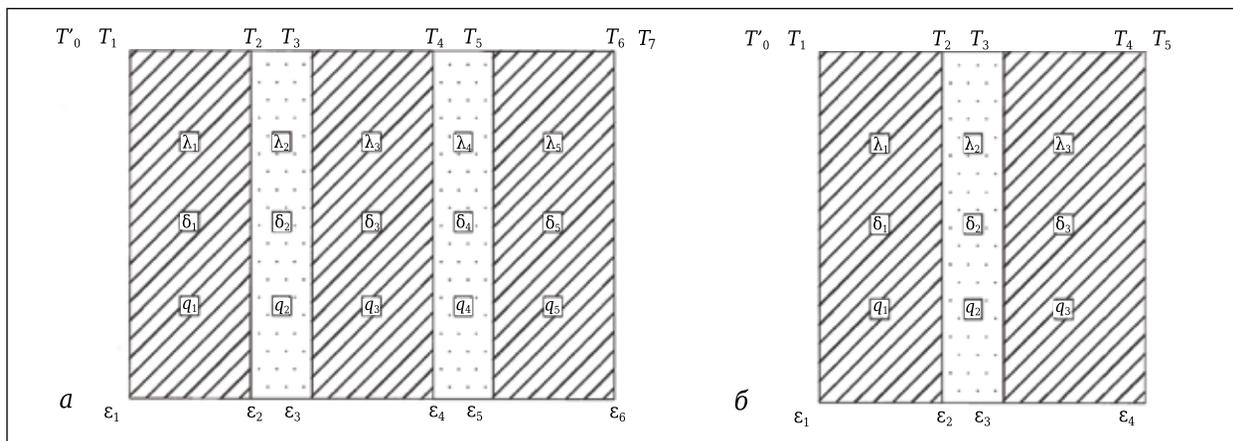


Рис. 2. Футеровки, состоящие из пяти (а) и трех (б) слоев

го и пятого слоев и со стороны окружающей среды; λ_5 — средняя теплопроводность слоя; δ_5 — толщина слоя; q_5 — удельный поток теплоты через слой.

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА СИСТЕМЫ ПЯТИСЛОЙНОЙ ФУТЕРОВКИ

Теплообмен в данной схеме футеровки характеризуется следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} q_1 = \frac{T_1 - T_2}{\frac{\delta_1}{\lambda_1}}; \\ q_2 = \frac{T_2 - T_3}{\frac{\delta_2}{\lambda_2}} + C_{np2} \cdot \left(\left(\frac{T_2}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_3}{100} \right)^4 \right); \\ q_3 = \frac{T_3 - T_4}{\frac{\delta_3}{\lambda_3}}; \\ q_4 = \frac{T_4 - T_5}{\frac{\delta_4}{\lambda_4}} + C_{np4} \cdot \left(\left(\frac{T_4}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_5}{100} \right)^4 \right); \\ q_5 = \frac{T_5 - T_6}{\frac{\delta_5}{\lambda_5}}; \\ q_6 = \alpha \cdot (T_6 - T_0), \end{cases} \quad (24)$$

где q_6 — удельный поток теплоты, характеризующий теплоотдачу от поверхности в окружающую среду.

В работе принято допущение о том, что режим установившийся, поэтому

$$q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = q_5 = q_6 = q, \quad (25)$$

где q — удельный поток теплоты через футеровку.

Расчет проводим при граничных условиях третьего рода, т. е. известны температуры окружающей сред и условия теплообмена между ними. Удельный поток теплоты через кладку при граничных условиях третьего рода [3] равен:

$$q = \frac{T'_0 - T_0}{\frac{1}{\alpha'} + \frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{1}{\alpha}}. \quad (26)$$

При расчете принимаем, что интенсивность теплообмена на внутренней поверхности футеров-

ки в рабочем пространстве велика, поэтому считаем, что коэффициент теплоотдачи α' стремится к бесконечности [4]. Коэффициент теплоотдачи на внешней поверхности футеровки можно принять равным для случая естественной конвекции.

Для системы с двумя плоскими бесконечными поверхностями $\varphi_{12} = \varphi_{21} = 1$. Отсюда следует, что приведенный коэффициент излучения зависит только от степени черноты поверхностей.

Для системы поверхностей F_2 и F_3

$$C_{np2} = \frac{C_0}{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2} - 1}. \quad (27)$$

Для системы поверхностей F_4 и F_5

$$C_{np4} = \frac{C_0}{\frac{1}{\epsilon_4} + \frac{1}{\epsilon_5} - 1}. \quad (28)$$

Расчет производится с помощью численных методов [5]. Суть метода в последовательном приближении. Алгоритм решения заключается в следующем. Система разбивается на слои i . Когда i — нечетные, теплообмен происходит за счет теплопроводности; когда i — четные, теплообмен происходит за счет теплопроводности и излучения (шаг 1).

Для первого приближения предполагается, что температура по всей толщине футеровки меняется линейно. При известных толщинах каждого слоя находим температуры на гран ицах слоев (шаг 2). Рассчитываем тепловое сопротивление R_i для каждого слоя (шаг 3).

$$R_i = \begin{cases} \frac{\delta_i}{\lambda_i}, & \text{если } i \text{ четная;} \\ \frac{1}{\frac{\delta_i}{\lambda_i} + C_{np,i} \cdot \left(\frac{T_{i-1}}{100} - \frac{T_{i+1}}{100} \right) \cdot \left(\left(\frac{T_{i-1}}{100} \right)^2 - \left(\frac{T_{i+1}}{100} \right)^2 \right)}, & \text{если } i \text{ нечетная.} \end{cases}$$

С помощью суммарного по всем слоям теплового сопротивления рассчитываем плотность теплового потока через всю футеровку по формуле

$$q = \frac{T'_0 - T_0}{\sum R_i}. \quad (30)$$

Полученное значение запоминаем для дальнейшего сравнения (шаг 4).

С помощью рассчитанного на шаге 4 значения плотности потока теплоты находим распределение температур по толщине футеровки (шаг 5).

На следующем этапе по формуле (29) производим расчет новых тепловых сопротивлений по слоям с учетом температур, полученных на шаге 5 (шаг 6).

С помощью суммарного теплового сопротивления (состоящего из суммы тепловых сопротивлений для каждого слоя, полученных на шаге 6), вычисляем по формуле (30) значение плотности теплового потока (шаг 7).

После всех вышеперечисленных вычислений проводим сравнение значений q , полученных на шагах 5 и 7. Если модуль разности этих двух значений больше заданной погрешности 0,0001, то возвращаемся к шагу 3.

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА СИСТЕМЫ ТРЕХСЛОЙНОЙ ФУТЕРОВКИ

Алгоритм расчета трехслойной футеровки аналогичен алгоритму расчета пятислойной. Теплообмен характеризуется следующей системой:

$$\begin{cases} q_1 = \frac{T_1 - T_2}{\frac{\delta_1}{\lambda_1}}; \\ q_2 = \frac{T_2 - T_3}{\frac{\delta_2}{\lambda_2}} + C_{\text{пр2}} \cdot \left(\left(\frac{T_2}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_3}{100} \right)^4 \right); \\ q_3 = \frac{T_3 - T_4}{\frac{\delta_3}{\lambda_3}}; \\ q_4 = \alpha \cdot (T_4 - T_0), \end{cases} \quad (31)$$

где q_4 — удельный поток теплоты, характеризующий теплоотдачу от поверхности в окружающую среду.

Принимаем допущение, что режим установившийся:

$$q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = q. \quad (32)$$

Температура рабочего пространства $T'_0 = 800$ °С, температура окружающей среды $T_0 = 25$ °С. В расчете системы использованы формулы (26)–(30).

Было произведено сравнение двух видов кладки: монолитной и твердо-газовой, состоящих из материала МКРГП-500. Причем твердо-газовая футеровка была получена из монолитной путем разделения ее на несколько твердых слоев. Слои раздвинуты на некоторое расстояние друг от друга. Получившаяся при этом прослойка заполнялась газом. Иными словами, толщина твердых слоев в двух системах была одинакова.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана схема процессов теплообмена, протекающих в твердо-газовой футеровке, с учетом теплообмена излучением в газовом объеме. Показано, что при наличии в монолитной футеровке газовых объемов существенную роль приобретает теплообмен излучением пространства, заполненного газом.

С учетом технологичности изготовления многослойной кладки исследована схема твердо-газовой футеровки, представляющая собой систему из чередующихся твердых и газовых слоев. Выявлено, что основными факторами, влияющими на потери теплоты через твердо-газовую футеровку, являются теплофизические характеристики материала слоев, геометрические параметры слоев, оптические и радиационные характеристики поверхностей слоев. Собственное излучение газов в работе приравнялось к нулю вследствие малой толщины газовой прослойки.

Твердо-газовая футеровка может способствовать снижению потерь теплоты при определенных условиях. При расчете потерь теплоты монолитной и твердо-газовой футеровок было замечено, что потери теплоты в твердо-газовой футеровке значительно меньше, чем в монолитной. Потери теплоты можно также уменьшить, если снизить степень черноты излучающих поверхностей. Повышение степени черноты излучающей поверхности слоя приводит к увеличению потерь. Необходимо стремиться к снижению степени черноты на излучающих стенках.

На внешних границах газового слоя наблюдается скачок температур, чего нет в монолитной футеровке. Это обусловлено низкой теплопроводностью газового слоя и наличием теплообмена излучением в слое.

Температура рабочего пространства существенно влияет на теплообмен системы. Повышение температуры приводит к увеличению роли теплообмена излучением при переносе теплоты через твердо-газовую футеровку. При снижении температуры рабочего пространства скачок температур на внешних границах газового слоя увеличивается, так как роль теплообмена излучением снижается, а теплопроводность газового слоя — величина небольшая. И наоборот, при повышении температуры рабочего пространства скачок температур на внешних границах газового слоя уменьшается вследствие возрастания роли излучения.

Библиографический список

1. Информация // Теплопромпроект — промышленная огнеупорная теплоизоляция. — URL: <http://www.teplopromproekt.ru/about/> дата обращения 13.10.2013)
2. **Прибытков, И. А.** Теплообмен излучением: уч. пособие / И. А. Прибытков. — М.: МИСиС, 2008. — 98 с.
3. **Гусовский, В. Л.** Методики расчета нагревательных и термических печей / В. Л. Гусовский, А. Е. Лифшиц. — М.: Теплотехник, 2004. — 400 с.
4. Теплотехника металлургического производства. В 2 т. / под ред. В. А. Кривандина. — М.: МИСиС, 2002. — 736 с.
5. **Арутюнов, В. А.** Математическое моделирование тепловой работы промышленных печей / В. А. Арутюнов, В. В. Бухмиров, С. А. Крупенников. — М.: Металлургия, 1990. — 239 с. ■

Получено 07.07.16

© И. А. Прибытков, А. Ю. Терехова, 2016 г.

С. В. Зайцев, к. т. н. В. А. Дороганов (✉), к. т. н. Е. А. Дороганов,
д. т. н. Е. И. Евтушенко

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

УДК 666.762.1: 666.792.32

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ИСКУССТВЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ В СИСТЕМЕ $Al_2O_3-SiO_2-SiC$

Проведены исследования искусственных керамических вяжущих на основе карбида кремния и высокоглиноземистого шамота. Исследованы реологические и физико-механические характеристики смешанных ИКВ. Выявлено оптимальное содержание ИКВ карбида кремния и высокоглиноземистого шамота. Установлено, что при температуре обжига 1300 °С образцов ИКВ оптимального состава на их поверхности образуется тонкий слой муллита.

Ключевые слова: карбид кремния, искусственные керамические вяжущие, огнеупоры, высокоглиноземистый шамот.

Алюмосиликатные огнеупоры находят широкое применение в технике, причем металлургическая промышленность потребляет 60 % из них. Высокие температуры, химическая агрессивность, повышенные требования к постоянству химического состава и свойств металла обуславливают трудность подбора стойких огнеупорных материалов. В связи с этим одной из основных задач огнеупорной промышленности является разработка и создание новых огнеупорных композитов, способных надежно работать при высоких температурах в агрессивных средах. Повышения стойкости огнеупорных композитов можно достичь модифицированием структуры путем введения в их состав искусственных керамических вяжущих (ИКВ) на основе карбида кремния SiC, полученного по технологии ВКВС [1, 2].

Карбид кремния характеризуется уникальными физическими и химическими свойствами, такими как высокие твердость, теплопроводность, износостойкость, устойчивость к коррозии и окислению [3, 4]. Свойства SiC определяют сферы его использования, основными из которых являются металлургия, электроника, химическая промышленность, атомная энергетика и машиностроение [5–8].

В работах [9, 10] показано, что на основе SiC можно получить искусственные керамические вяжущие, которые характеризуются тиксотропно-дилатантным характером реологического поведения, высокой объемной концентрацией твердой фазы и значительной полидисперсностью, при этом содержание наночастиц, синтезируемых в процессе помола, достигает 0,5 %. Кроме того, при модификации ИКВ кар-

бидкремниевого состава огнеупорной глиной [11] можно получить карбидкремниевые композиты с высокими физико-механическими показателями. В связи с вышеизложенным, целью данной работы является исследование влияния различной концентрации ИКВ карбида кремния на свойства высокоглиноземистой суспензии.

В качестве основных исходных компонентов для синтеза ИКВ использовали высокоглиноземистый шамот марки ШВГ-77 и карбид кремния (черный). Синтез ИКВ на основе карбида кремния и муллитокорундового шамота проводили отдельно в шаровой мельнице объемом 0,1 м³ с корундовой футеровкой и мелющими телами в оптимальной области рН при постадийной загрузке материала с постепенным повышением объемной концентрации твердой фазы C_v . Полученные ИКВ стабилизировались гравитационным перемешиванием в течение 6 ч. Затем определяли показатели их основных свойств (см. таблицу). Проводили исследования смешанных составов, в которых концентрация ИКВ варьировалась с шагом 10 мас. %.

Из исходных и смешанных ИКВ карбида кремния и высокоглиноземистого шамота были отформованы образцы в виде кубиков с ребром 30 мм методом шликерного литья в гипсовые формы. Образцы высушивали при 100–110 °С в сушильном шкафу до постоянной массы и подвергали обжигу в лабораторной электропечи при 1100, 1200 и 1300 °С в окислительной среде. Выдержка при максимальной температуре составляла 1 ч. Образцы охлаждали вместе с печью до комнатной температуры. Физико-механические свойства полученных образцов оценивали по стандартным методикам. Рентгенофазовый анализ обожженных образцов проводили на дифрактометре «ДРОН-3». Для идентификации кристаллических фаз использовали международную картотеку JCPDF.

Реологические характеристики смешанных ИКВ определяли на ротационном вискози-



В. А. Дороганов
E-mail: dva_vadjik1975@mail.ru

Свойства искусственных керамических вяжущих

Исходный материал для ИКВ	Влажность, %	Плотность, г/см ³	Время истечения, мин	Содержание частиц, %		Объемная концентрация твердой фазы
				> 63 мкм	< 100 нм	
Высокоглиноземистый шамот	15,4	2,37	4,02	4,0	0,80	0,62
Карбид кремния	16,3	2,45	2,44	1,4	0,29	0,65

метре «Реотест-2» с использованием системы коаксиальных гладких цилиндров. Результаты представлены на рис. 1. Анализ показал, что изменение концентрации ИКВ карбида кремния и высокоглиноземистого шамота в основном не приводит к изменению тиксотропно-дилатантного характера поведения системы. Исключение составляет смешанный состав ИКВ, включающий 30 % ИКВ карбида кремния и 70 % ИКВ высокоглиноземистого шамота, который характеризуется ярко выраженным тиксотропным характером течения. Для более детального изучения влияния компонентов смеси на реологические характеристики была построена зависимость эффективной вязкости при различных градиентах скорости сдвига от концентраций ИКВ, которая представлена на рис. 2. Повышение концентрации ИКВ высоко-

глиноземистого шамота от 60 до 80 % приводит к существенному снижению эффективной вязкости — в 6–10 раз при всех значениях приведенного градиента скорости сдвига. При дальнейшем повышении концентрации ИКВ шамота наблюдается повышение эффективной вязкости в 4–5 раз.

На рис. 3 представлены физико-механические характеристики образцов после термообработки. Как видно из графиков, повышение содержания ИКВ высокоглиноземистого шамота до 70 % в системе приводит к увеличению усадки образцов на 1,5–2,0 % и росту прочности материала в 3 раза, при этом открытая пористость снижается на 5–6 % при 1100–1200 °С и уменьшается в 10–12 раз при 1300 °С. При дальнейшем повышении содержания ИКВ высокоглиноземистого шамота происходит увеличение усадки образцов, при этом пористость возрастает незначительно — на 2–3 % при 1100–1200 °С. При 1300 °С наблюдается значительный рост образцов (в 8–10 раз). Предел прочности при сжатии (см. рис. 3, 2) в данном интервале повышения концентрации ИКВ шамота, незначительно уменьшается или практически не изменяется. Следует отметить, что практически во всем диапазоне изменения содержания ИКВ высокоглиноземистого шамота независимо от температуры обжига происходит увеличение массы образцов, что свидетельствует о частичном окислении карбида кремния с образованием новой минеральной фазы.

Из визуального анализа внешнего вида образцов после обжига при 1300 °С (рис. 4) следует, что при содержании ИКВ шамота от 0 до 30 % происходит интенсивное разложение карбида кремния с образованием стекловидной фазы. При увеличении содержания ИКВ шамота от 40 до 70 % интенсивность окисления карбида кремния существенно снижается, при концентрации ИКВ шамота более 80 % поверхность образцов остается практически без изменения.

С целью изучения минеральных фаз, образующихся на поверхности образцов при 1300 °С, был проведен их рентгенофазовый анализ, результаты которого представлены на рис. 5. При минимальных концентрациях ИКВ высокоглиноземистого шамота (до 30 %) проходил процесс разложения карбида кремния с образованием аморфного кремнезема, который затем переходил в полиморфную модификацию

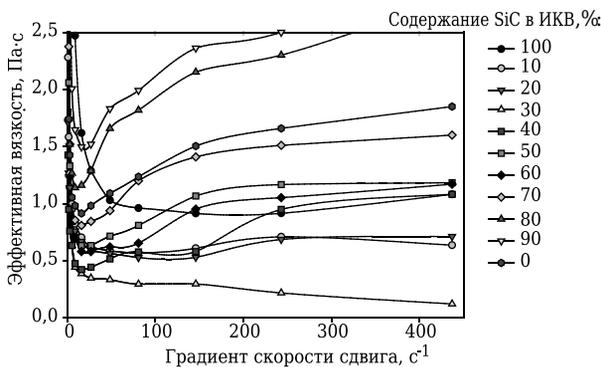


Рис. 1. Реологические характеристики смешанных ИКВ в системе Al₂O₃–SiO₂–SiC

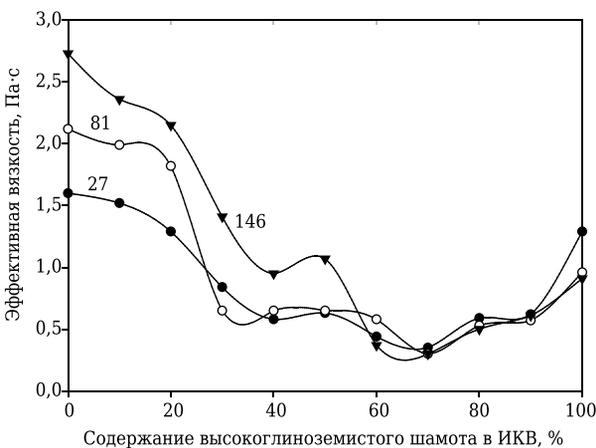


Рис. 2. Реологические характеристики смешанных ИКВ в системе Al₂O₃–SiO₂–SiC при различных градиентах скорости сдвига (указаны на кривых, с⁻¹)

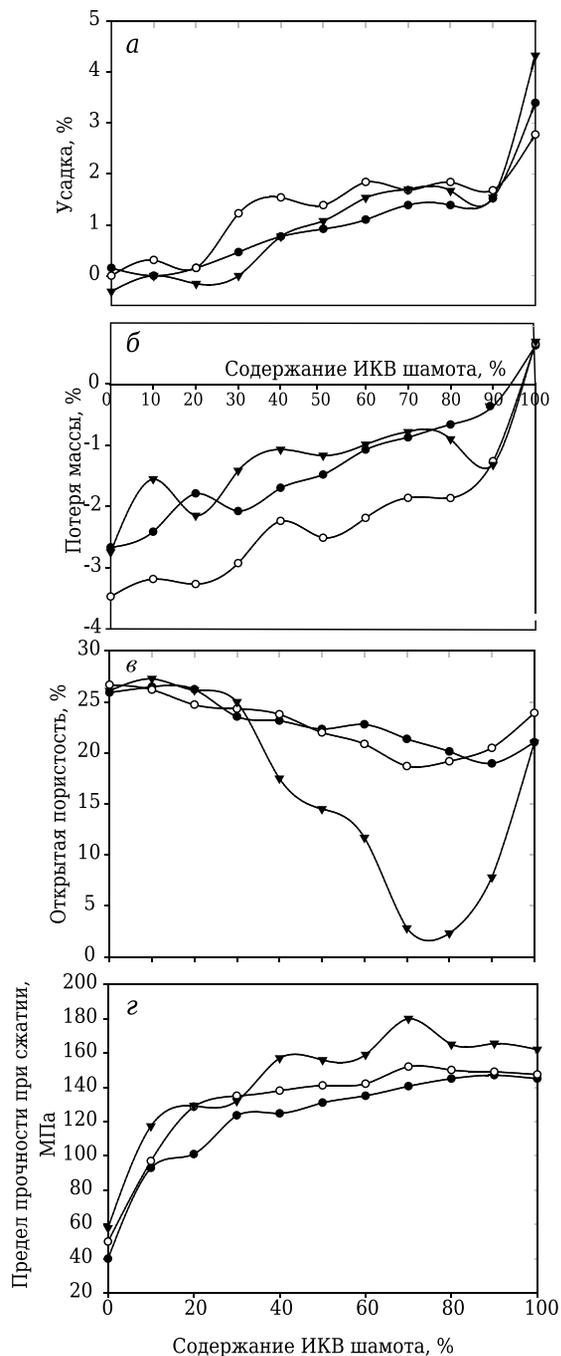


Рис. 3. Зависимость усадки (а), потери массы (б), открытой пористости (в) и предела прочности при сжатии (г) образцов на основе смешанных суспензий от содержания ИКВ карбида кремния в системе, обожженных при 1100 (●), 1200 (○) и 1300 (▼) °С

кристобалита. При дальнейшем повышении концентрации ИКВ шамота образующийся при разложении SiC кремнезем вступал в реакции с корундом, содержащимся в высокоглиноземистом шамоте, с образованием муллита. Следует отметить, что при определенном соотношении концентраций ИКВ шамота и SiC весь кремнезем связывается в муллит, о чем свидетельствует отсутствие отражений кристобалита

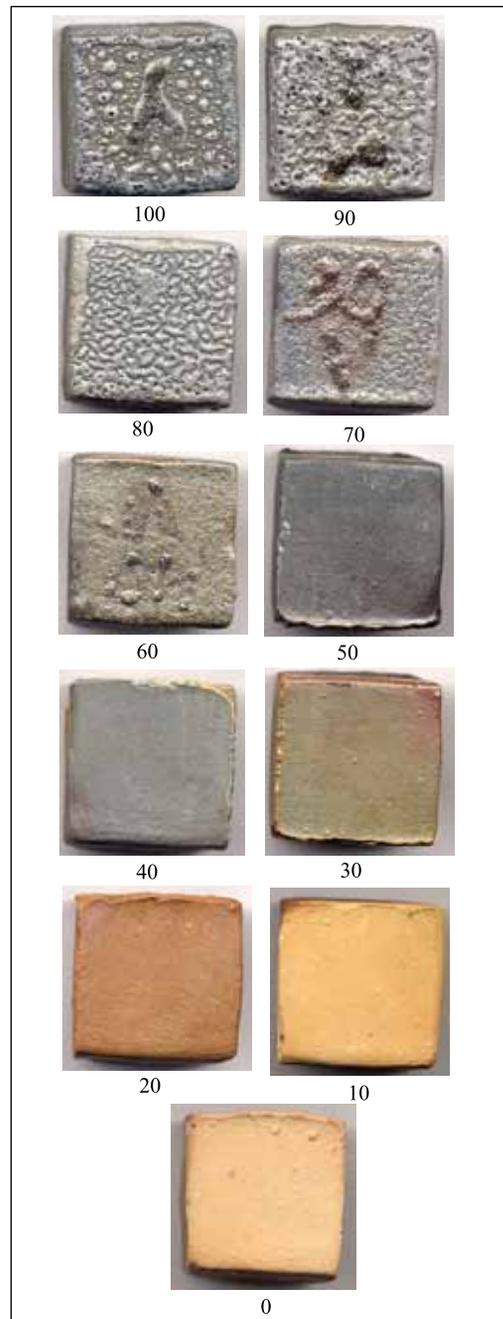


Рис. 4. Внешний вид образцов на основе смешанных ИКВ карбида кремния и высокоглиноземистого шамота, термообработанных при 1300 °С. На рисунке указано содержание ИКВ SiC в образцах, %

на рентгенограммах при содержании ИКВ SiC менее 50 %. В связи с этим на поверхности образцов синтезируется тонкая пленка муллита, способствующая предотвращению дальнейшего окисления карбида кремния и тем самым существенно снижающая открытую пористость образцов (см. рис. 3, в).

Таким образом, полученные результаты исследования индивидуальных и смешанных ИКВ на основе карбида кремния и высокоглиноземистого шамота показали, что оптималь-

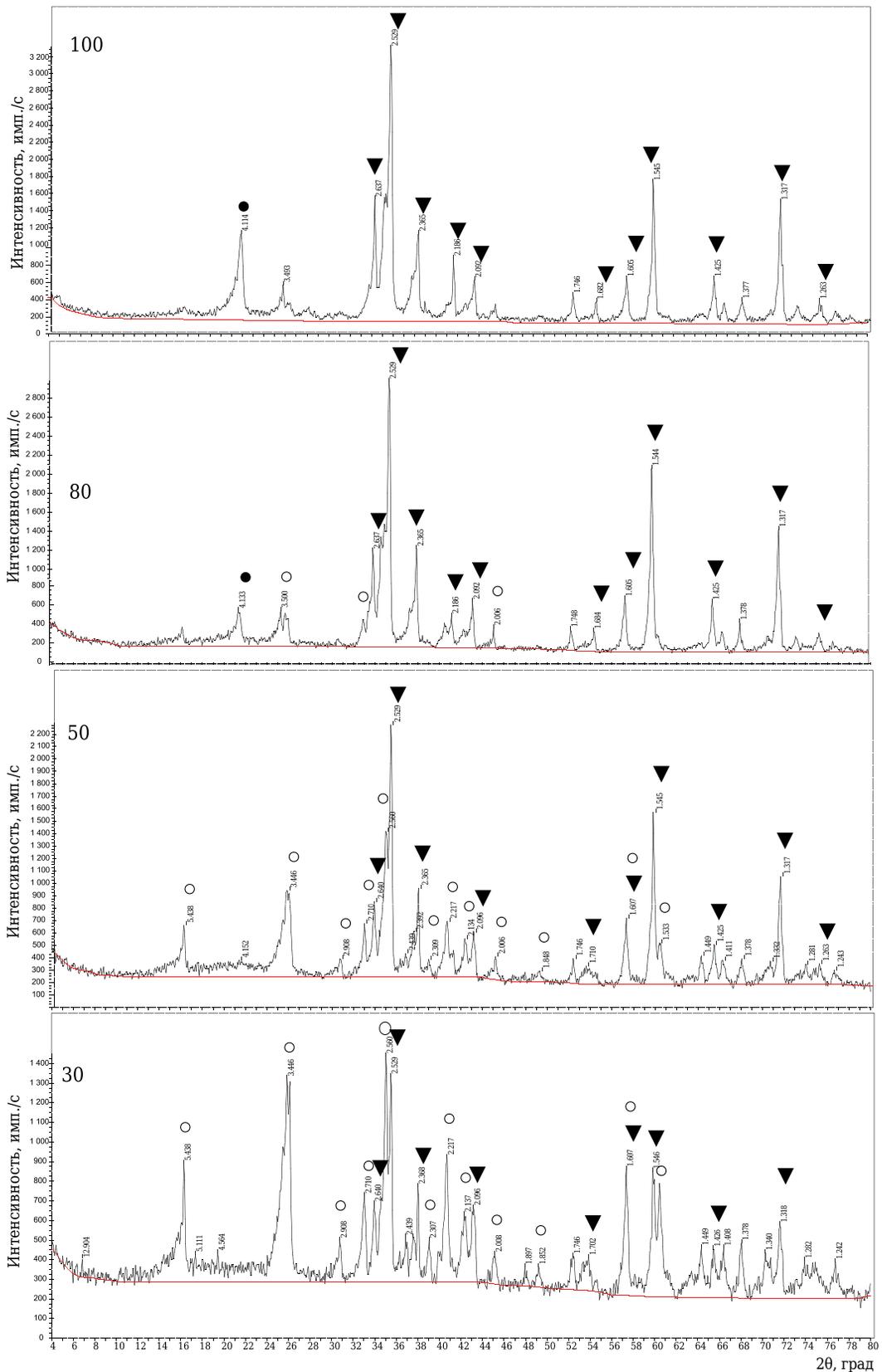


Рис. 5. Рентгенофазовый анализ термообработанных при 1300 °С образцов смешанных ИКВ различного состава: ▼ — карбид кремния, ● — кристаллит, ○ — муллит; содержание ИКВ SiC, %, указано на рисунке

ное содержание ИКВ карбида кремния и высокоглиноземистого шамота составляет 30 и

70 % соответственно. При данном соотношении смешанное ИКВ характеризуется минималь-

ным значением эффективной вязкости и тиксотропным характером течения. Образцы на его основе, термообработанные при 1300 °С, также характеризуются минимальным значением открытой пористости (2,5–3,0 %) и максимальным значением предела прочности при сжатии (180 МПа). Установлено, что при оптимальном соотношении ИКВ карбида кремния 30 % и высокоглиноземистого шамота 70 % при 1300 °С на поверхности образцов образуется тонкий слой муллита, который предотвращает окисление карбида кремния в материале, что приводит к улучшению всех свойств материала.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 14-43-08046.

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. В 3 т. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.
2. **Дороганов, В. А.** Разработка и исследование композиционных огнеупорных материалов на основе модифицированных дисперсных систем / В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Н. С. Бельмаз [и др.] // Новые огнеупоры. — 2009. — № 11. — С. 35–41.
3. **Doroganov, V. A.** Development and study of composite refractory materials based on modified dispersed / V. A. Doroganov, E. A. Doroganov, N. S. Bel'maz [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 6. — P. 431–437.
4. **Zawrah, M. F.** In situ formation of Al₂O₃-SiC-mullite from Al-matrix composites / M. F. Zawrah, M. H. Aly // Ceramics International. — 2006. — Vol. 32, №. 1. — P. 21–28.
5. **Dan, Li.** Microstructure and reaction mechanism of SiC ceramic with mullite-zircon as a new liquid-phase sintering additives system / Dan Li, Xiumin Yao, Jian Chen // Materials Science and Engineering A. — 2013. — Vol. 559. — P. 510–514.
6. **Lim, Kwang-Young.** Mechanical properties of electrically conductive silicon carbide ceramics / Kwang-Young Lim, Young-Wook Kim, Kwang Joo Kim // Ceramics International. — 2014. — Vol. 40, Is. 7, Part B. — P. 10577–10582.
7. **Snead, L. L.** Silicon carbide composites as fusion power reactor structural materials / L. L. Snead, T. Nozawa, M. Ferraris // J. Nucl. Mat. — 2011. — Vol. 417, Is. 1-3. — P. 330-339.
8. **Филонов, К. Н.** Новая профилированная керамика на основе карбида кремния / К. Н. Филонов, В. Н. Курлов, Н. В. Классен // Изв. РАН. Серия физическая. — 2009. — Т. 73, № 10. — С. 1460–1462.
9. **Житнюк, С. В.** Керамические материалы на основе карбида кремния, модифицированные добавками эвтектических составов / С. В. Житнюк, А. А. Евтаев, Г. В. Полатов // Успехи в химии и химической технологии. — 2014. — Т. 28, № 8. — С. 110–112.
10. **Дороганов, В. А.** Огнеупорные материалы на основе искусственной керамической вяжущей суспензии карбидокремниевых составов / В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко [и др.] // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2013. — № 4. — С. 156–160.
11. **Дороганов, В. А.** Исследование наномодифицированных вяжущих карбида кремния и композитов на их основе / В. А. Дороганов, Н. А. Перетоккина, Е. А. Дороганов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 9. — С. 44–47.
12. **Дороганов, В. А.** Огнеупорные керамобетоны : монография / В. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко. — Saarbrücken : LAB LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011. — 188 с. ■

Получено 11.05.16

© С. В. Зайцев, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



II научно-техническая конференция «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия»

Конференция состоится 15 декабря 2016 г. в ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по адресу: Москва, пр-т Буденного, 25а (территория № 2, вход со стороны 9-й ул. Соколиной Горы).

Основные темы докладов:

- ▷ получение композиционных материалов с использованием современных методов, практический опыт применения разработок тугоплавких керамических матриц, неорганических армирующих волокон и покрытий
- ▷ корреляция между микроструктурой композиционных материалов и их механическими свойствами
- ▷ физико-химическое взаимодействие между матрицей и армирующим наполнителем
- ▷ улучшение рабочих характеристик материалов путем применения инновационных технологических подходов, нанесения высокотемпературных защитных покрытий и др.

По итогам II научно-технической конференции будет выпущен сборник докладов (в электронном виде).

ОРГКОМИТЕТ:

(495) 365-56-52 Денисова
Валентина Сергеевна
(495) 366-72-65 Ваганова
Мария Леонидовна
(499) 263-89-17 Сумакова
Алла Витальевна

E-mail: mkm@viam.ru

К. т. н. Д. Д. Несмелов, Е. А. Власова, д. т. н. С. С. Орданьян (✉)

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

УДК 546.05: 544.01]:[54.057: 666.3

СОВМЕСТНЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ СИНТЕЗ КАРБИДОВ БОРА И КРЕМНИЯ

Совместным синтезом из порошков элементарных В, С и Si при температурах 1400, 1550 и 1650 °С получены гетерофазные порошки в системе SiC–B₄C, содержащие 80, 57 и 30 (мол. %) карбида бора. При 1550 °С из смеси с 5 %-ным избытком кремния, подвергнутой предварительному вибрационному помолу в течение 60 ч, получены порошки, содержащие только фазы SiC и B₄C. Порошки характеризуются одномодальным распределением частиц по размерам и $d_{50} = 3,5$ мкм с объемной концентрацией субмикронных частиц 12 %.

Ключевые слова: карбид бора, карбид кремния, совместный синтез, композиционный материал, керамика, гомогенизация.

ВВЕДЕНИЕ

Карбид бора и карбид кремния благодаря своим выдающимся свойствам широко используются для создания керамических сверхтвердых и высокопрочных материалов методами горячего прессования, реакционного спекания и спекания в присутствии активирующих добавок. Для ряда применений в авиакосмической, оборонной, машиностроительной отраслях требуются материалы, сочетающие низкую плотность (менее 3,2 г/см³) с высокими твердостью, прочностью и трещиностойкостью. Реализация подобного комплекса свойств в однофазных материалах практически невозможна. В связи с этим в системе SiC–B₄C в настоящее время активно разрабатываются гетерофазные композиционные материалы, реализация характеристик которых тесно связана с формированием однородной структуры с высокодисперсными составляющими, в том числе наноразмерными [1–9].

Отметим, что карбид бора и карбид кремния являются термодинамически совместимыми фазами: квазибинарный разрез SiC–B₄C системы В–С–Si описывается диаграммой состояния эвтектического типа (рис. 1) с температурой эвтектики, по данным различных источников, 2070–2300 °С и концентрацией SiC в эвтектике 35–43 мол. % [10–15].

Для обеспечения однородности структуры и воспроизводимости свойств композиционного материала, получаемого методом порошковой металлургии (керамической технологии), чрезвычайно важно добиваться высокой степени го-

могенизации SiC и B₄C в шихте, что традиционно осуществляют механическим перемешиванием или совместным измельчением порошков индивидуальных соединений. Поскольку ковалентные карбиды характеризуются высокой твердостью и абразивной стойкостью, эта операция, несмотря на высокие энергозатраты, не обеспечивает достаточной степени гомогенизации; наблюдаются флуктуации концентрации компонентов в объеме смеси и агломерация измельченных частиц, что негативно влияет на структурообразование в процессе спекания.

В связи с этим особенный интерес представляет совместный синтез карбидов бора и кремния с перспективой распространения подобного подхода на гетерофазные смеси с числом компонентов $n \geq 3$ (SiC–B₄C–Me^dB₂, SiC–B₄C–LnB₆ и др.). Дисперсность синтезируемой смеси целесообразно регулировать до проведения высокотемператур-

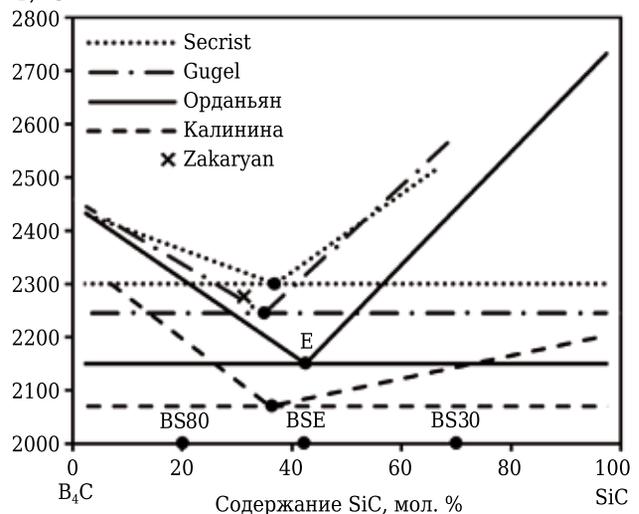


Рис. 1. Квазибинарный разрез B₄C–SiC системы В–С–Si по обобщенным данным [10–15]

✉
С. С. Орданьян
E-mail: ceramic-department@yandex.ru

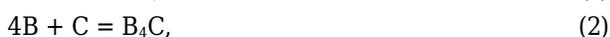
ной термообработки совместным измельчением исходных компонентов, обладающих значительно меньшей твердостью. Химическая предыстория порошков, синтезированных «из одного источника», оказывает существенное влияние на специфику процесса спекания композиционных материалов. Так как SiC и B₄C проявляют ограниченную взаимную растворимость в твердом состоянии, можно ожидать, что частичное образование твердых растворов на основе SiC и B₄C будет происходить на стадии совместного синтеза, т. е. гетерофазная смесь будет состоять из «насыщенных» друг относительно друга порошков SiC и B₄C. При последующем спекании это повышает вероятность подавления образования диффузионной пористости вблизи границы раздела фаз SiC/B₄C, связанной с проявлением эффекта Смигельскаса – Киркендалла [16].

Ранее рассматривались способы совместного синтеза смеси карбидов бора и кремния, связанные с проведением СВС-процесса [17]. Авторы работы [18] сообщают о синтезе гетерофазной смеси в системе SiC–B₄C–TiB₂ с использованием стеклообразного прекурсора, предварительно полученного из оксидов SiO₂, B₂O₃ и TiO₂. Цель настоящей работы — осуществление печного совместного синтеза карбидов бора и кремния из элементов, исследование фазового и химического составов, определение дисперсности полученных порошков.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе экспериментально исследован процесс прямого «конкурентного» синтеза смеси SiC и B₄C из элементарных порошков В (бор аморфный Б-99, массовая доля углерода не менее 99 %), С (углерод технический П-803) и Si (кремний технический Кр00, массовая доля кремния не менее 99 %). Кремний предварительно измельчали в лабораторной конусной дробилке до прохождения через сито с размером ячейки 40 мкм. Примеси продуктов абразивного износа стальных элементов конструкции дробилки удаляли из порошка кремния магнитной сепарацией.

Синтез каждого из карбидов описывается реакциями (1) и (2). Схема (3) представляет собой условную запись одновременно протекающих реакций (1) и (2).



Концентрации исходных компонентов в экспериментальных смесях элементарных В, С и Si приведены в табл. 1, а также отмечены соответствующими точками на рис. 1. Выбор концентраций обусловлен стремлением оценить возможность синтеза смеси карбидов в заданных соотношениях как с преимущественным содержанием B₄C

Таблица 1. Концентрация компонентов в экспериментальных составах

Состав	Концентрация, мас. %, компонентов		
	В	С	Si
BS80	66,0	23,0	11,0
BSE	51,0	24,0	25,0
BS30	29,0	27,0	44,0
BS80-2	64,7	22,5	12,8
BSE-2	50,0	23,5	26,5
BS30-2	28,4	26,5	45,1
BS80-5	62,9	21,9	15,2
BSE-5	48,6	22,8	28,6
BS30-5	27,6	25,7	46,7

(BS80), так и с преимущественным содержанием SiC (BS30). В составе BSE концентрации исходных компонентов рассчитывали исходя из эвтектического соотношения в квазибинарном разрезе SiC–B₄C. В качестве эвтектической концентрации SiC принимали значение 43 мол. %, полученное в работе [13]. Состав BC80 за счет высокого содержания карбида бора представляет интерес в качестве основы для создания высокотвердых материалов. Состав BS30 с высоким содержанием SiC — смесь с минимальной концентрацией относительно дорогостоящего аморфного бора, может служить сырьем для материалов с высокими трибологическими характеристиками. Состав BSE за счет наличия температурного минимума появления жидкой фазы и связанного с этим снижения температуры спекания в первую очередь может быть использован для создания плотных материалов методами горячего прессования или свободного спекания без приложения давления по механизму твердофазной диффузии (при температуре спекания $T_{\text{сп}} < T_{\text{эвт}}$) или в присутствии жидкой фазы ($T_{\text{сп}} > T_{\text{эвт}}$).

В составах BS80-2, BSE-2 и BS30-2, а также BS80-5, BSE-5 и BS30-5 концентрация кремния была увеличена соответственно на 2 и 5 % сверх 100 % с целью компенсации потерь, связанных с испарением Si. Для удаления возможных примесей B₂O₃ с поверхности частиц бора, последний подвергали предварительному отжигу в вакууме (~10⁻³ Па) при температуре (1600 ± 20) °С.

Гомогенизацию порошковых смесей элементарных В, С, Si осуществляли с помощью совместного вибрационного помола в неокислительной среде растворителя БР-2 мелющими телами из SiC в течение 24 ч. Часть смесей была подвергнута длительному совместному вибрационному помолу в течение 60 ч с целью оценки влияния длительности измельчения (дисперсности исходных компонентов при синтезе) на дисперсность синтезированного продукта. Полученную после помола суспензию высушивали в вакуумном сушильном шкафу, затем для гранулирования протирали через сито с размером ячейки 100 мкм. Из полученного порошка полусухим одноосным прессованием под давлением 30 МПа формовали брикеты диаметром 40 и высотой 20 мм, которые

подвергали высокотемпературной обработке в вакуумной печи сопротивления СШВЛ-1.2.5/25. Скорость подъема и снижения температуры составляла 400 °С/ч. Изотермическую выдержку в течение 1 ч проводили в трех сериях экспериментов при 1400, 1550 и 1650 °С (± 20 °С).

Полученные после синтеза брикеты дробили в ступке, пробы для рентгенофазового анализа просеивали через сито с размером ячейки 40 мкм. Рентгенофазовый анализ полученных смесей осуществляли с помощью дифрактометра «ShimadzuXRD7000» (Cu K_{α} -излучение, шаг 0,02°, скорость съемки 2 град/мин). Спектры рентгеновской дифракции анализировали с помощью программы Crystallography Search-Match 3.1.0.2 и базы дифракционных стандартов ICDD PDF-2. Анализ морфологии частиц проводили с помощью растрового электронного микроскопа «Supra 55 VP» (Carl Zeiss); количественный элементный анализ выполняли методом дисперсионной рентгеновской спектроскопии по длине волны, используя при этом детектор «Inca Wave» (Oxford Instruments). Дисперсность порошка определяли с помощью лазерного анализатора дисперсности «Malvern Mastersizer 3000» с диспергированием образца в дистиллированной воде с добавлением 0,1 об. % изопропилового спирта в качестве ПАВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам рентгенофазового анализа синтезированных порошков (рис. 2) установлено, что во всем исследованном диапазоне температур синтеза во всех опытных составах формируются целевые продукты — B_4C и SiC . Карбид кремния представлен смесью политипов 3С и 4Н. В спектрах порошков всех составов, синтезированных

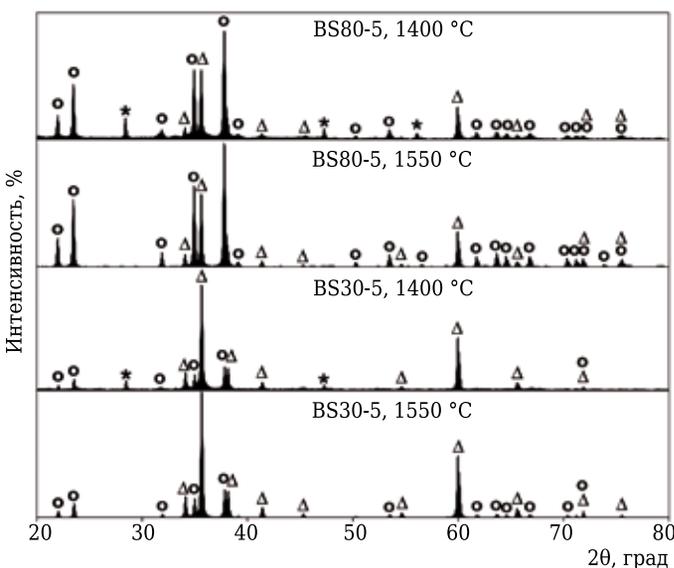


Рис. 2. Рентгеновские спектры порошков $SiC-B_4C$, синтезированных из смесей с 5 %-ным избытком Si: \circ — B_4C ; Δ — SiC ; * — Si

при 1400 °С, наблюдается заметный фон, вероятно вызванный присутствием аморфных фаз остаточных В и С, также присутствуют пики кубического Si. Неполное протекание реакций за время выдержки при 1400 °С (1 ч) связано с механизмом твердофазного синтеза. Процесс определяется скоростью диффузии компонентов в твердой фазе и частично переносом паров кремния, что накладывает существенные кинетические ограничения по сравнению с транспортом через расплав Si.

С увеличением концентрации кремния на 2 и 5 % возрастает интенсивность пиков кубического Si в рентгеновских спектрах порошков, синтезированных при 1400 °С. В спектрах порошков, синтезированных при 1550 и 1650 °С, т. е. в присутствии жидкой фазы, пики Si не обнаружены. Интенсивность фона значительно меньше, чем в спектрах аналогичных составов, синтезированных при 1400 °С, что свидетельствует об отсутствии фиксируемых рентгенографически количеств аморфных фаз. Интенсивность фона снижается с ростом концентрации кремния в исходных составах, что может указывать на более полное расходование бора в процессе синтеза в составах с 2 и 5 %-ным избытком Si. При этом можно отметить, что фазовый состав, ширина и интенсивность пиков всех фаз, интенсивность фона при повышении температуры синтеза от 1550 до 1650 °С практически не изменяются, т. е. полнота синтеза достигается уже при 1550 °С.

На рис. 3 представлены снимки синтезированных смесей, полученные с помощью РЭМ. Морфологически синтезированные при 1550 и 1650 °С порошки представлены полидисперсными частицами. На относительно крупных частицах заметна выраженная огранка, большинство мелких частиц имеет неправильную форму. Наблюдаются агломераты, по данным точечного микрорентгеноспектрального анализа представленные элементами В, С, Si в соотношении, близком к заданному, что свидетельствует об отсутствии флуктуаций состава.

Порошки, синтезированные при 1400 °С, характеризуются меньшим количеством крупных частиц; огранка последних выражена в меньшей степени. В некоторых агломератах при микрорентгеноспектральном анализе фиксируется существенное отклонение от заданного состава. Например, в составе BS80 наблюдаются агломераты с содержанием бора до 92 мас. %. Это, вероятно, обусловлено недостаточной степенью гомогенизации шихты и связанным с этим кинетическим ограничением массопереноса в твердой фазе (ниже температуры плавления Si).

Влияние на дисперсность синтезированных порошков двух факторов — дис-

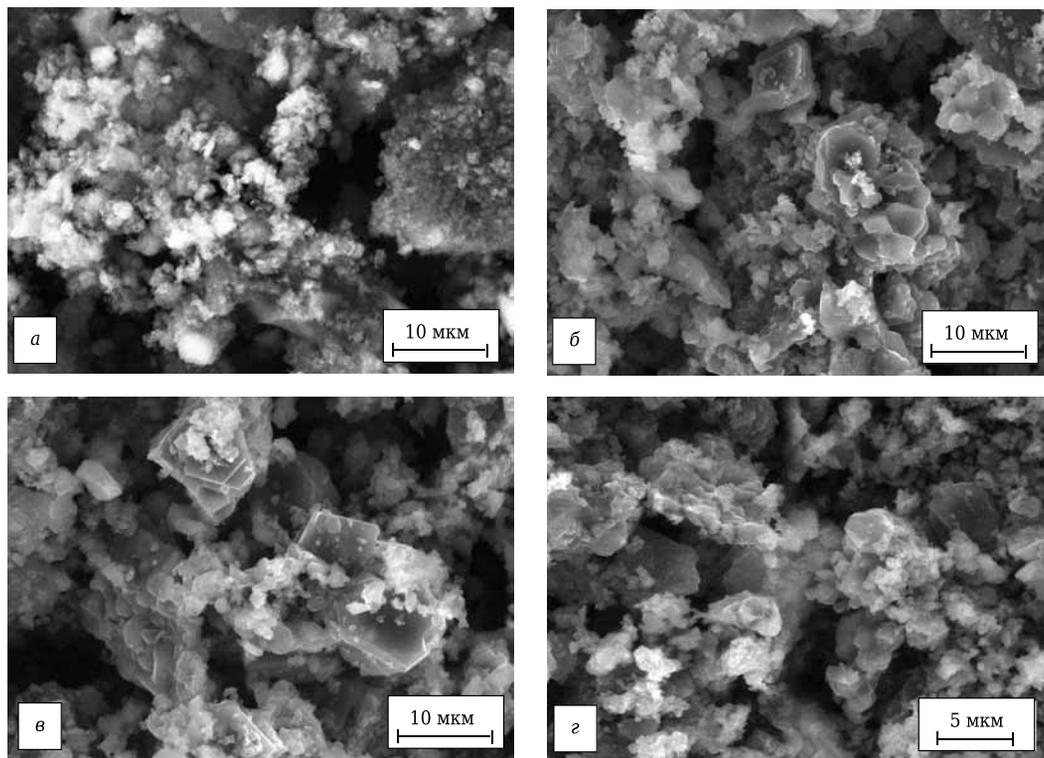


Рис. 3. Микрофотографии порошков состава BS80-5, синтезированных при температуре изотермической выдержки, °С: а — 1400; б — 1550; в — 1650; г — 1550, исходные компоненты предварительно измельчали в течение 60 ч

перности исходных компонентов и температуры изотермической выдержки прослеживается достаточно отчетливо (рис. 4).

Кривые распределения частиц по размерам свидетельствуют о росте среднего эквивалентного диаметра (табл. 2) с повышением температуры синтеза. При этом распределение частиц в смесях, синтезированных при 1550 и 1650 °С, описывается кривыми со слабо выраженной бимодальностью, что свидетельствует о начале аномального роста крупных частиц при данных температурах. Распределение частиц в смесях, синтезированных при 1400 °С, близко к нормальному. Смесь, синтезированная при 1550 °С из предварительно измельченных в течение 60 ч компонентов, также демонстрирует одномодальное распределение, близкое к нормальному. Причем средний эквивалентный диаметр частиц составляет $d_{50} = 3,5$ мкм. Суммарное объемное содержание частиц в нанодиапазоне (< 100 нм) в данной смеси составляет 0,7 об. %, а частиц в субмикронном диапазоне (< 1 мкм) — 12 об. %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совместным элементарным синтезом «из одного источника» получены гетерофазные порошки в системе SiC–B₄C с молярной концентрацией карбида бора 80, 57 и 30 %.

Установлено, что при температуре изотермической выдержки 1400 °С химическое взаимодей-

Таблица 2. Дисперсность синтезированных порошков состава BS80-5

Состав	$T_{\text{синтеза}}, ^\circ\text{C}$	$d_{50}, \text{мкм}$	$d_{10}, \text{мкм}$	$d_{90}, \text{мкм}$
BS80-5	1400	9	3,8	21,1
	1550	18	5,4	32,0
	1650	24	5,7	38,3
BS80-5, 60 ч	1400	1,4	0,7	4,9
	1550	3,5	0,9	8,4
	1650	4,2	1,1	10,1

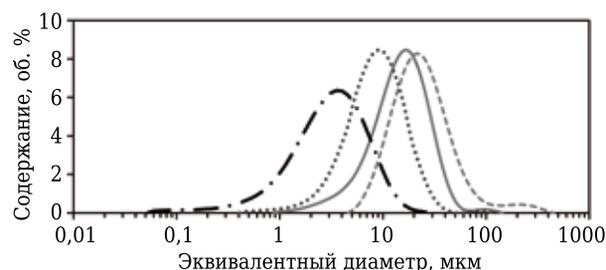


Рис. 4. Объемное распределение частиц синтезированных смесей состава BS80-5 по размерам, температура, °С: — — 1550; ••••• — 1400; - - - - - 1650; - • - • - 1550 (60 ч)

ствие между исходными компонентами протекает не до конца, наблюдаются агломераты, состоящие из порошков исходных компонентов. Это, вероятно, связано с недостаточной гомогенизацией шихты и кинетическим ограничением массопереноса. При повышении температуры синтеза до 1550 и

1650 °С присутствие исходных компонентов в продуктах синтеза не зафиксировано.

Анализ дисперсности и морфологии синтезированных порошков свидетельствует о формировании крупных агломератов и рекристаллизационном росте зерен карбидов при 1650 °С. В меньшей степени тот же эффект наблюдается при температуре синтеза 1550 °С.

Порошки, синтезированные при 1550 °С из исходных компонентов с 5 %-ным избытком кремния, подвергнутых предварительному вибрационному

помолу в течение 60 ч, характеризуются одномодальным распределением частиц по размерам и $d_{50} = 3,5$ мкм с объемной концентрацией субмикронных частиц 12 %. Порошки содержат только целевые фазы SiC и B_4C , что позволяет применять их при создании композиционных керамических материалов на основе системы SiC- B_4C .

* * *

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-00501А.

Библиографический список

1. **Tkachenko, Y. G.** Structure and properties of B_4C -SiC composites / Y. G. Tkachenko, V. F. Britun, E. V. Prilutskii [et al.] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. — 2005. — Т. 44, № 3/4. — С. 196–201.
2. **Dariel, M. P.** Reaction bonded boron carbide: recent developments / M. P. Dariel, N. Frage // Advances in Applied Ceramics. — 2012. — Т. 111, №. 5/6. — С. 301–310.
3. **Thuault, A.** Processing of reaction-bonded B_4C -SiC composites in a single-mode microwave cavity / A. Thuault, S. Marinel, E. Savary [et al.] // Ceramics International. — 2013. — Т. 39, №. 2. — С. 1215–1219.
4. **Jannotti, P.** Raman spectroscopic characterization of the core-rim structure in reaction bonded boron carbide ceramics / P. Jannotti, G. Subhash, J. Q. Zheng [et al.] // Applied Physics Letters. — 2015. — Т. 106, № 4. — С. 041903-01–041903-05.
5. **Голубева, Н. А.** Исследование свойств реакционно-связанного карбида бора / Н. А. Голубева, Л. А. Плясункова, И. Ю. Келина [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 3. — С. 43–47.
6. **Golubeva, N. A.** Study of Reaction-Bonded Boron Carbide Properties / N. A. Golubeva, L. A. Plyasunkova, I. Yu. Kelina [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Т. 55. — №. 5. — С. 414–418.
6. **Овсиенко, А. И.** Реакционно-спеченный карбид бора: структура, свойства и перспективы применения в качестве броневой керамики / Актуальные проблемы технологии производства современных керамических материалов : сборник трудов научного семинара / А. И. Овсиенко, В. И. Румянцев, С. С. Орданьян [и др.]. — СПб., 2015. — С. 84–93.
7. **Андреевский, Р. А.** Наноразмерный карбид кремния: синтез, структура, свойства / Р. А. Андреевский // Успехи химии. — 2009. — Т. 78, № 9. — С. 889–900.
8. **Андреевский, Р. А.** Микро- и наноразмерный карбид бора: синтез, структура и свойства / Р. А. Андреевский // Успехи химии. — 2012. — Т. 81, №. 6. — С. 549–559.
9. **Akashi, T.** Characterization of directionally solidified B_4C -TiB₂ and B_4C -SiC eutectic composites prepared by floating-zone method / T. Akashi, I. Gunjishima, T. Goto // Key Engineering Materials. — 2003. — Т. 247. — С. 209–212.
10. **Zakaryan, D. A.** Pseudopotential method for calculating the eutectic temperature and concentration of the components of the B_4C -TiB₂, TiB₂-SiC, and B_4C -SiC systems / D. A. Zakaryan, V. V. Kartuzov, A. V. Khachatryan // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. — 2009. — Т. 48, №. 9/10. — С. 588–594.
11. **Secrist, D. R.** Phase equilibria in the system boron carbide-silicon carbide / D. R. Secrist // J. Amer. Ceram. Soc. — 1964. — Vol. 47, №. 3. — P. 127–130.
12. **Gugel, E.** Investigations of ternary system boron-carbon-silicon / E. Gugel // Solid State Chemistry, NBS Special Publication / E. Gugel [et al.] ; ed. by R. S. Roth. — Washington : D.C., 1972. — 505 с.
13. **Орданьян, С. С.** О строении системы SiC- B_4C -LaB₆ / С. С. Орданьян, Д. Д. Несмелов, С. В. Вихман // Огнеупоры и техническая керамика. — 2006. — № 6. — С. 2–5.
14. **Гнесин, Г. Г.** Карбидокремниевые материалы / Г. Г. Гнесин. — М. : Металлургия, 1977. — С. 108–128.
15. **Seifert, H. J.** Phase equilibria in the Si-B-C-N system / H. J. Seifert, F. Aldinger // High Performance Non-Oxide Ceramics I. — Berlin - Heidelberg : Springer, 2002. — 58 p.
16. **Kwon Y. S.** Volume changes of binary mixtures during solid state sintering / Y. S. Kwon [et al.] // Powder metallurgy. — 2002. — Vol. 45, №. 3. — P. 261–265.
17. **Panek, Z.** The synthesis of SiC- B_4C ceramics by combustion during hot-pressing / Z. Panek // J. Eur. Ceram. Soc. — 1993. — № 11. — P. 231–236.
18. **Zhidkova, T. V.** Joint synthesis of heterogeneous powders in the B_4C -SiC-TiB₂ system / T. V. Zhidkova [et al.] // Book of abstracts of the 14th International conference of European Ceramic Society, 21–25 June 2015. — Toledo (Spain). — 2015. — ID : 01800. ■

Получено 29.02.16

© Д. Д. Несмелов, Е. А. Власова,
С. С. Орданьян, 2016 г.

Д. т. н. Ю. Е. Пивинский¹ (✉), П. В. Дякин²

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

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

УДК 666.762.11.046.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМОВАННЫХ И НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ВКВС. Часть 7. О спекании и вторичном муллитообразовании материалов на основе ВКВС композиционного состава в процессе неизотермического нагрева и изотермического обжига*

Изучено влияние неизотермического нагрева в высокотемпературном dilatометре и изотермического обжига в интервале 900–1600 °С на процессы спекания и вторичного муллитообразования образцов на основе ВКВС композиционного состава, в том числе с добавками огнеупорной глины. Максимальные значения усадки 0,4–1,3 % в зависимости от состава отмечаются при неизотермическом нагреве до 1200–1250 °С или после изотермического обжига при 1100–1200 °С. Показатели роста образцов (до 2,0–2,5 %) после высокотемпературного обжига зависят от содержания в них SiO₂, которое свидетельствует об объеме образовавшегося в материале вторичного мullита.

Ключевые слова: боксит, муллит, корунд, ВКВС, ВДКС, неизотермический нагрев, изотермический обжиг, первичный и вторичный муллит, усадка, рост, пористость.

В качестве вяжущей системы многих видов высокоглиноземистых керамобетонов, производимых в ОАО «Динур» [1–3], применяют ВКВС композиционного состава, содержащие не только высокоглиноземистый боксит, но и высокодисперсное кварцевое стекло (ВДКС) и определенные добавки огнеупорной глины [3–8].

Основная доля SiO₂ в исходном боксите в результате его высокотемпературного обжига на шамот вступает во взаимодействие с Al₂O₃ с образованием так называемого первичного мullита, содержание которого 10–15 %. Между тем для повышения показателей термомеханических свойств и объемопостоянства огнеупоров применительно к технологии высокоглиноземистых керамобетонов необходимо также образование вторичного мullита. Введение в состав исходных ВКВС как ВДКС, так и огнеупорной глины, характеризующейся относительно высо-

ким содержанием SiO₂ (55–60 % на прокаленное вещество), позволяет при обжиге или высокотемпературной службе осуществить процесс вторичного муллитообразования, т. е. решить указанную задачу.

В настоящей работе поставлена задача детального изучения процесса спекания и вторичного муллитообразования на образцах из ВКВС с различным содержанием SiO₂, определяемым количеством в них как ВДКС, так и добавок огнеупорной глины.

О ПЕРВИЧНОМ И ВТОРИЧНОМ МУЛЛИТООБРАЗОВАНИИ

При рассмотрении технологии традиционных керамических и огнеупорных материалов муллитового или высокоглиноземистого состава общепринятыми являются термины «первичный муллит» и «вторичный муллит» [9–12]. В технологиях производства огнеупоров муллитового состава используют каолиновое сырье (с добавкой глинозема), минералы силлиманитовой группы, гидраты глинозема, а также в ряде случаев осуществляют прямую синтез муллита из оксидов кремния и алюминия. Физико-химические процессы при использовании перечисленного сырья имеют специфические особенности. В реакциях глинистого вещества с глиноземом образуется первичный и вторичный

* Продолжение. Части 1–3 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 8, 10, 12 за 2015 г., части 4–6 — в № 2, 4 и 6 за 2016 г.



Ю. Е. Пивинский
E-mail: pivinskiy@mail.ru

муллита. Процесс описывается реакциями [11, с. 155]:



Первичный муллит из глинистого компонента начинает образовываться при 600–700 °С, процесс заканчивается в интервале 1000–1200 °С [9–13]. При дальнейшем повышении температуры происходит лишь укрупнение кристаллов. Вторичный муллит образуется вследствие взаимодействия кремнезема, освободившегося после кристаллизации первичного муллита из каолина или глины, с Al₂O₃. Температура и полнота образования вторичного муллита зависят от дисперсности реагирующих веществ, их химической природы и др. Принято считать, что образование вторичного муллита заканчивается при 1500–1600 °С [9–11]. Следует отметить, что в процессе образования муллита из природного сырья одновременно из избыточного кремнезема должен образовываться кристобалит. Присутствующие в этом природном сырье примеси вместе с некоторым количеством Al₂O₃ образуют с кристобалитом кремнеземистое стекло, которое можно рассматривать как легкоплавкую эвтектику сложной системы. Помимо кристобалита и муллита в нее входят все те примесие оксиды, которые не вошли в выкристаллизовавшийся муллит. Примеси в исходном сырье снижают температуру возникновения этого легкоплавкого расплава и определяют его вязкость. Расплав, содержащий также определенное количество Al₂O₃, при охлаждении обычно не закристаллизовывается. В связи с изложенным фактически выход муллита всегда ниже теоретического и обычно не превышает 80–90 % [9–12].

С точки зрения не только теории, но и практики производства высокоглиноземистых огнеупоров несомненный интерес представляет явление роста изделий при обжиге, которое сопровождается увеличением их пористости и трещиноватости структуры [9, с. 189]. Было установлено, что это явление характерно для высокоглиноземистых изделий, получаемых с применением заполнителей с высоким содержанием корунда (80–90 % Al₂O₃). Эффект роста при обжиге обусловлен процессом вторичного муллитообразования вследствие химического взаимодействия между корундом заполнителя и избыточным кремнеземом, содержащимся в обожженной глиняной связке [9, 10]. Аналогичные закономерности были выявлены и при ис-

пользовании муллитокоорундовых заполнителей с иным содержанием Al₂O₃. В этом случае материал изделия как бы раздвигается кристаллами муллита, образующимися по ограниченной поверхности соприкосновения связки (матричной системы) с заполнителем.

Применительно к технологии высокоглиноземистых огнеупоров, получаемых на основе высокоглиноземистых бокситов, к категории первичного муллита следует относить его количество, которое образуется при получении на его основе шамота (обжиг сырья). Образование дополнительного, вторичного муллита происходит в процессе термообработки изделий или высокотемпературной эксплуатации неформованных огнеупоров на основе боксита [1–5]. Значительное увеличение доли боксита получают посредством введения в состав формовочной системы ВДКС [1–3]. Определенный эффект в этом плане достигается и при введении пластифицирующих добавок глины [7, 8, 14].

Как и в случае традиционных высокоглиноземистых огнеупоров, в технологии бокситовых значительную роль играет наличие в сырье плавней. При этом важна не только их сумма, но и химическая природа. Как показано в статье [4] значительное влияние на процесс вторичного муллитообразования оказывают стеклообразующие оксиды Na₂O, R₂O, CaO, MgO, которые увеличивают количество стекла и уменьшают выход муллита в огнеупорном материале [15].

В традиционных технологиях высокоглиноземистых огнеупоров с преобладающим содержанием муллита (муллитовые и муллитокоорундовые) обычно получают в две стадии: сначала синтезируют муллит, а затем изготавливают изделия из него [9–11]. Это же относится и к производству муллитовой или высокоглиноземистой керамики [11, 12]. Невозможность применения в данном случае одностадийной технологии, совмещающей синтез муллита и его спекание, иллюстрируется примером, приведенным в работе [13]. Показано, что на начальной стадии происходит увеличение размеров изделия (рост), обусловленное образованием диффузионной пористости (эффект Френкеля) при твердофазной реакции синтеза муллита, а затем усадка, обусловленная спеканием. При этом исходный полуфабрикат пористостью около 40 % на этапе синтеза муллита увеличивается в объеме еще на 10–20 % [12].

На рис. 1 [12, с. 213] показан процесс непрерывной усадки смеси муллитового состава из высокочистых порошков оксидов алюминия и кремния. После некоторого уплотнения образца, обусловленного спеканием высокодисперсных исходных компонентов в интервале 1200–1500 °С, вследствие протекания твердофазной реакции синтеза муллита в интервале 1500–1600 °С наблюдается увеличение объема.

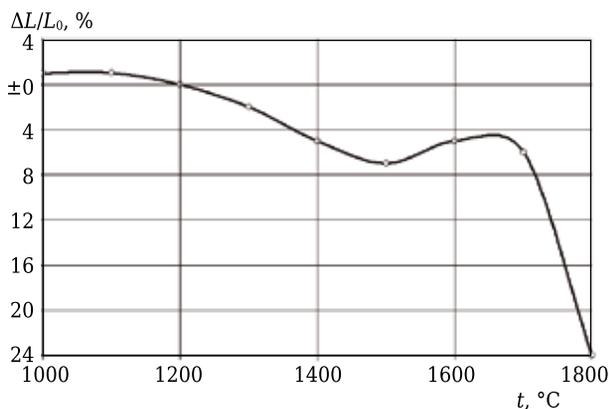


Рис. 1. Непрерывная усадка $\Delta L/L_0$ смеси порошков оксидов алюминия и кремния состава муллита при нагреве

При дальнейшем нагревании отмечается значительная усадка огнеупора (20 %). Петрографическими исследованиями образцов, закаленных от температур синтеза, установили, что в материале имеются локальные уплотнения, разделенные крупными порами и микротрещинами. При этом значительно увеличивается размер пор и величина пористости, что препятствует в дальнейшем получению беспористого материала.

Применительно к той же смеси порошков на рис. 2 показаны результаты исследования образцов из предварительно синтезированных муллитовых масс. Для их изготовления смесь компонентов термообработывали при заданной температуре, затем полученный спек тонко измельчали и из этого порошка готовили образцы, на которых осуществляли синтез муллита при температурах его начала (1500 °C) и завершения (1650 °C). В случае материала, синтезированного при 1650 °C, наблюдается обычная непрерывная усадка; для образца, термообработанного при 1500 °C, имеет место рост, свидетельствующий о дополнительном процессе муллитообразования. Из сопоставления кривых 1 и 2 рис. 2 следует, что при сопоставимом значении максимальной температуры спекания образцов (1800 °C) значения усадки на кривой 2 значительно ниже, чем на кривой 1.

Полное спекание муллитовой керамики в интервале 1650–1750 °C достигается, если предварительно синтезированный муллит содержит 1–3 % примесей [9, 11, 12]. Если муллит содержит только 0,2 % примесей, то при температуре обжига 1750 °C относительная плотность керамики 65 % [11, 12]. Неспекание чистого муллитового брикета обуславливается процессом односторонней диффузии SiO_2 в зерно Al_2O_3 (так называемый эффект Киркендала – Френкеля). В результате на месте частицы SiO_2 образуется пора, а на основе зерен Al_2O_3 возникает кристаллический муллитовый каркас. При отсутствии достаточного количества жидкой фазы, т. е. при сумме примесей менее 0,2–0,5 %, каркас противодействует спеканию — закрытию пор [11, с. 164].

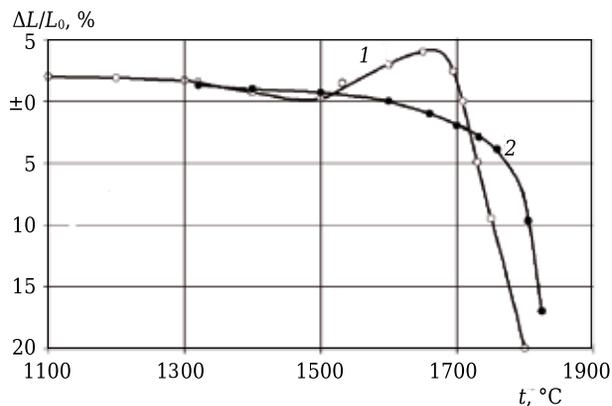


Рис. 2. Непрерывная усадка $\Delta L/L_0$ муллита при температурах предварительного синтеза: 1 — 1500 °C; 2 — 1650 °C

К огнеупорам высокоглиноземистого состава и аналогичным керамическим материалам предъявляются различные требования. К керамическим материалам, как правило, предъявляются требования по высоким плотности и прочности, достигаемым высокой степенью спекания, для огнеупорных материалов приоритетными оказываются требования по термостойкости, объемпостоянству и показателям термомеханических свойств, а также по эксплуатационной стойкости. По показателям пористости эти огнеупоры, как правило, относятся к группе уплотненных с открытой пористостью 16–20 % [10, 16, 17].

Первая работа в области получения ВКВС муллита и свойств огнеупоров на ее основе была опубликована в 1980 г. [18]. В качестве исходного был использован порошок спеченного синтетического муллита, содержащего 0,9 % примесей. Полученные мокрым измельчением спекались, содержащие 40 % частиц <5 мкм, применяли в качестве матричной системы (связки) при получении муллитовых и муллитокорундовых огнеупоров зернистого строения, которые в зависимости от состава и температуры обжига характеризовались показателями предела прочности при сжатии 140–240 МПа и высокой термостойкостью.

В работе [19] изучены условия получения ВКВС на основе синтетического муллита с повышенной объемной концентрацией ($C_V = 0,68 \div 0,70$), что позволило получить отливки пористостью до 16,5 %. В отличие от условий в работе [18] мокрое измельчение муллита осуществляли в щелочной области pH (9,7–10). После обжига при 1400 °C, когда усадка еще отсутствовала, значения $\sigma_{изг}$ достигали 110 МПа. После обжига при 1700 °C открытая пористость снижалась до 2 %, а значение $\sigma_{изг}$ достигало 175 МПа. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) муллитовой керамики, полученной при 20–700 °C, находился в пределах $(4,8-5,2) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Образцы характеризовались высокой термостойкостью.

Первая работа по получению ВКВС на основе высокоглиноземистого шамота Семилукского огнеупорного завода (Al_2O_3 66–67 %, SiO_2 31–33 %) опубликована в 1981 г. [20]. Посредством мокрого измельчения в щелочной среде были получены высококонцентрированные суспензии с C_V до 0,73, пористость отливки при этом составляла 16 %, а показатели $\sigma_{\text{изг}}$ после сушки достигали 4 МПа.

На основе этих суспензий как вяжущего и боя высокоглиноземистых изделий фракции 2,5–15 мм как огнеупорного заполнителя впервые были получены образцы высокоглиноземистого керамобетона [21]. Образцы, отформованные методом литья с жестко фиксируемым каркасом заполнителя, после сушки характеризовались $\sigma_{\text{сж}} = 20 \div 25$ МПа, после термообработки при 800 °С — 30–40 МПа и 60–70 и 90–110 МПа после обжига при 1200 и 1500 °С соответственно.

В работе [22] методом мокрого измельчения были получены ВКВС высокоглиноземистого состава с $C_V = 0,68$ на основе боя изделий, содержащих 76 % Al_2O_3 и 19,5 % SiO_2 . В этой работе впервые установлено универсальное влияние коллоидного компонента в ВКВС различных составов на их вязкость, а также пористость и прочность вяжущего.

В работе [23] была поставлена задача получить спеченную керамику на основе ВКВС боксита. Исходный китайский боксит в виде шамота, полученного во вращающейся печи (обжиг около 1600 °С), содержал, мас. %: Al_2O_3 в пределах 89, SiO_2 4, TiO_2 3,8, Fe_2O_3 1,2; фазовый состав по данным РФА, об. %: корунд 80–85, муллит 3–5, алюминаты железа и стеклофаза — остальное. Если при изготовлении многих видов керамики на основе Al_2O_3 используют специальные модифицирующие многокомпонентные добавки, понижающие температуру спекания, то шамотированный боксит как бы самой природой «запрограммирован» на оптимальные условия спекания [23]. Для формования образцов применяли стабилизированные ВКВС боксита с повышенной дисперсностью частиц твердой фазы. При этом последние характеризовались пониженной полидисперсностью ($K_n = 5,6 \div 8,0$) при значении медианного диаметра частиц в пределах 1,5–3,0 мкм, $d_{\text{max}} < 20$ мкм. Несмотря на повышенную дисперсность, ВКВС имели повышенную концентрацию ($C_V = 0,65 \div 0,67$) и достаточно высокую текучесть, что позволяло получить шликерным литьем образцы с исходной пористостью 20–25 %. Это в 2 раза ниже пористости прессовок муллитовой керамики, согласно данным [10]. При исследовании образцов-отливок в виде балочек (7 × 7 × 70 мм) и кубов с ребром 30 мм после обжига при 1420–1450 °С оказалось, что при линейной усадке 6–7 % открытая пористость ниже 1 %, а $\rho_{\text{каж}}$ образцов-кубов 3,62 г/см³. Значения $\sigma_{\text{изг}}$ при этом достигали 200 МПа.

Приведенные сведения о спекании отливок, не содержащих ВДКС, кардинально отличаются от данных о композиционных ВКВС (боксит + ВДКС), что детально представлено как в настоящей, так и в предшествующих статьях этой серии [2, 3–7].

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОБЖИГА НА СПЕКАНИЕ И ВТОРИЧНОЕ МУЛЛИТООБРАЗОВАНИЕ

Для материалов на основе ВКВС боксита без добавки ВДКС характерно обычное спекание без заметного проявления муллитизации, сопровождаемого ростом огнеупора [3, 7]. Для тех же материалов, содержащих значительную долю ВДКС, «классическое» спекание проявляется только в области относительно низких (1100–1150 °С) температур, затем превалирует процесс муллитизации, сопровождающийся относительным ростом их пористости [3–7]. На рис. 3 представлены сопоставительные данные о зависимости линейной усадки или роста, кажущейся плотности и открытой пористости от температуры обжига с изотермической выдержкой 1 ч (при 1600 °С выдержка 2 ч) для образцов двух типов на основе ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС).

Образцы согласно данным, приведенным в статье [5], различаются не только содержанием ВДКС (см. рис. 3), но и дисперсностью частиц твердой фазы. Если для состава 1 содержание частиц менее 1 мкм 8 %, то для состава 2 — 15 %. Существенное различие отмечается и по содержанию крупных (40–100 мкм) частиц в сопоставляемых ВКВС — 19,5 и 5,0 % соответственно.

Из рис. 3, а следует, что заметная усадка образцов начинается при температуре, превышающей 900 °С. При этом в интервале 1000–1200 °С для образцов двух составов отмечаются достаточно близкие значения линейной усадки — около 0,4 % для состава 1 и 0,5 % — для состава 2. Однако уже после повышения температуры обжига до 1250 °С происходит значительный рост образцов, компенсирующий предшествующую усадку. Столь необычный характер поведения изучаемых материалов при обжиге обусловлен тем обстоятельством, что в отмеченном интервале температур кроме обычного спекания (уплотнения, сопровождаемого усадкой) параллельно начинает проявляться процесс муллитобразования, сопровождаемый ростом образцов [12, 15]. По мере повышения температуры эффект муллитизации превалирует над спеканием, поэтому проявляется значительный рост образцов.

Между тем максимальные показатели роста для сопоставляемых материалов существенно различаются: 2,0 % для состава 1 и 0,9 % для

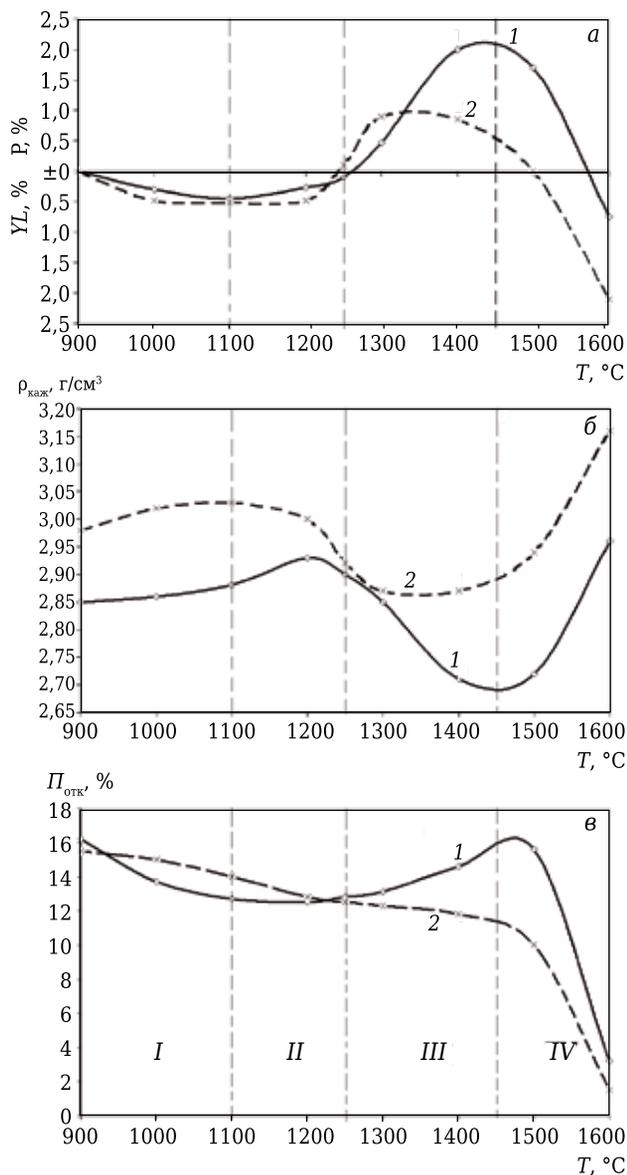


Рис. 3. Влияние температуры T обжига с изотермической выдержкой 1 ч (при 1600 °С — 2 ч) на показатели усадки Y_L или роста P (а), кажущейся плотности $\rho_{\text{каж}}$ (б) и открытой пористости $P_{\text{отк}}$ (в) образцов на основе ВДКС, содержащих 11 % ВДКС (составы 1 образцов) и 5,5 % (составы 2 образцов); I–IV — характерные интервалы температур

состава 2. Это обусловлено тем, что содержание ВДКС, которое в значительной степени определяет объем образовавшегося в материале вторичного муллита, для состава 2 в 2 раза ниже, чем для состава 1. Следует отметить также, что для состава 1 максимальный показатель роста отмечается при 1400 °С, для состава 2 — при 1300 °С. Можно предположить, что это различие обусловлено тем же фактором — по мере повышения содержания вторичного муллита повышается температура (или продолжительность) окончания процесса вторичного муллитообразования. Как следует из характера кривых на рис. 3, процесс спекания замуллитизированного

материала (наличие значительной усадки после роста) для состава 1 проявляется после температуры обжига 1500 °С, для состава 2 — 1400 °С.

На рис. 3, б показаны соответствующие зависимости кажущейся плотности $\rho_{\text{каж}}$ и открытой пористости $P_{\text{отк}}$. Показатели $\rho_{\text{каж}}$ для исходных образцов состава 1 находятся в пределах 2,86–2,88 г/см³, состава 2 — в пределах 2,97–3,0 г/см³. Аналогичные значения $P_{\text{отк}}$ составляют 16–17 и 15–16 % соответственно, т. е., несмотря на различие в составе и дисперсности ВДКС, значения исходной пористости для сопоставляемых материалов были весьма близкими (см. рис. 3, в).

Из анализа изменения Y_L , P , $\rho_{\text{каж}}$ и $P_{\text{отк}}$ от температуры очевиден сложный характер зависимости, определяемый параллельно протекающими процессами как спекания (уплотнения, сопровождаемого усадкой Y_L), так и вторичного муллитообразования, сопровождающегося ростом образцов и понижением их плотности с соответствующим ростом пористости. В связи с этим представляется целесообразным выделить специфические интервалы температур (I, II, III, IV), каждый из которых характеризует отмеченные особенности влияния T на рассмотренные показатели (см. рис. 3).

Для интервала температур I (900–1100 °С) характерно обычное для керамических и огнеупорных материалов спекание (уплотнение), сопровождаемое определенной усадкой Y_L , ростом $\rho_{\text{каж}}$ и уменьшением $P_{\text{отк}}$. В интервале температур II (1100–1250 °С) параллельно протекают процессы как спекания, так и муллитизации. Из рис. 3, а следует, что несмотря на повышение T с 1100 до 1200 °С показатели усадки образцов не увеличиваются, а при повышении T до 1250 °С даже уменьшаются вследствие превалирования процесса муллитизации над спеканием. Основной этап муллитизации изученных материалов осуществляется в интервале температур III (1250–1450 °С). На этом этапе достигаются максимальный рост и минимальная $\rho_{\text{каж}}$. Значительная степень спекания, сопровождаемая усадкой, ростом $\rho_{\text{каж}}$ и понижением $P_{\text{отк}}$, характерна для интервала температур IV (выше 1450 °С).

Из рис. 3, в следует, что состав образцов определяет характер зависимости различных показателей от температуры обжига. Так, для образцов с меньшим содержанием ВДКС (состав 2) процесс значительного роста или муллитизации начинается при меньших значениях T , чем необходимая для материала с большим содержанием ВДКС (состав 1). Если максимальное значение роста (2,0 %) для образцов состава 1 отмечается при 1400 °С, то для образцов состава 2 — при 1300 °С. Между тем максимальные показатели роста различаются примерно в 2 раза: 2,0 % для состава 1 и 0,9 % для состава 2. Обусловлено это исходным содержанием ВДКС

в материале, которое определяет объем образовавшегося в нем муллита, а соответственно, и показатель роста. Несмотря на сопоставимые значения исходной пористости образцов состава 1, в интервале температур 1250–1500 °С характерен значительный (2,5 %) рост пористости по сравнению с этим показателем в интервале II. Для состава 2 он отсутствует. После обжига при 1600 °С $P_{отк}$ понижается до 3 и 1,5 % для образцов составов 1 и 2 соответственно. В отличие от материалов, обожженных при T ниже 1400–1450 °С, материалы после обжига при 1600 °С характеризуются значительной закрытой пористостью. Исходя из представленных на рис. 3, б данных по $\rho_{каж}$ и ориентировочных значений истинной плотности материалов после их обжига при 1600 °С на уровне 3,40 и 3,50 г/см³ для составов 1 и 2 соответственно, расчетные значения истинной пористости для них составят 14 и 10 % ориентировочно. С учетом открытой пористости 3 и 1,5 % закрытая пористость материалов составов 1 и 2 после обжига при 1600 °С будет равна 11,0 и 8,5 %. Как показано в работе [6], материалы составов 1 и 2 существенно различаются по показателям предела прочности при изгибе после обжига в интервале 1400–1600 °С. Так, $\sigma_{изг}$

для материала состава 2 (с пониженным содержанием ВДКС) находится в пределах 125–130, состава 1 — в пределах 90–100 МПа. Отмеченная разница вполне объяснима различными показателями пористости сопоставляемых материалов (см. рис. 3, в).

Как показано в предыдущих статьях настоящей серии [7, 8], добавки огнеупорной глины в ВКВС композиционного состава оказывают существенное влияние на показатели как усадки, так и роста в процессе изотермического обжига образцов. Это следует из рис. 4, где представлены данные об усадке и росте образцов исходного состава 1 и составов с добавками 5 и 10 % глины.

СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПЕКАНИЯ И ВТОРИЧНОГО МУЛЛИТООБРАЗОВАНИЯ ПРИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОМ И ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ РЕЖИМАХ

Для образцов всех изученных составов обнаружен значительный эффект их спекания в режиме неизотермического нагрева [5–8]. Эффект проявляется в процессе как нагрева до заданной температуры неизотермического обжига [5], так и неизотермического нагрева в dilatометре [6–8]. На рис. 5 в качестве иллюстрирующего примера показано влияние температуры неизотермического нагрева в dilatометре на усадку и рост образцов трех составов.

Из рассмотренных и проанализированных данных очевиден значительный эффект спекания (усадки) образцов в режиме их неизотермического нагрева. В этом отношении выявленный эффект сопоставим с характерным для материалов на основе плавящего кварца [24–26]. В значительной мере процесс как спекания, так и муллитизации протекает в режиме неизотермического нагрева до заданной температуры обжига.

Для получения дополнительной информации, касающейся механизма спекания и образования вторичного муллита, а также для определения специфических в этом отношении интервалов температур представляется целесообразным сопоставить и проанализировать уровень линейных изменений образцов (усадки или роста) при сопоставимых температурах неизотермического нагрева (см. рис. 5) и изотермической выдержки при обжиге образцов (см. рис. 3, 4). При этом исходили из того, что скорость подъема температуры при измерении ТКЛР в dilatометре и в процессе нагрева до заданной температуры изотермической выдержки при обжиге образцов была одинаковой (5 °С/мин, или 300 °С/ч).

В связи с этим вполне обоснованно можно считать, что обожженные образцы перед началом изотермической выдержки характеризовались такими же показателями усадки или

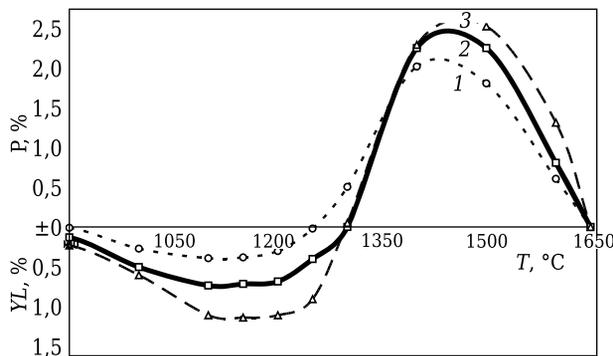


Рис. 4. Влияние температуры обжига T с изотермической выдержкой 1 ч (при 1600 °С выдержка 2 ч) на показатели усадки YL и роста P исходных образцов (1) и образцов с содержанием глины: 2 — 5,0 %; 3 — 10 %

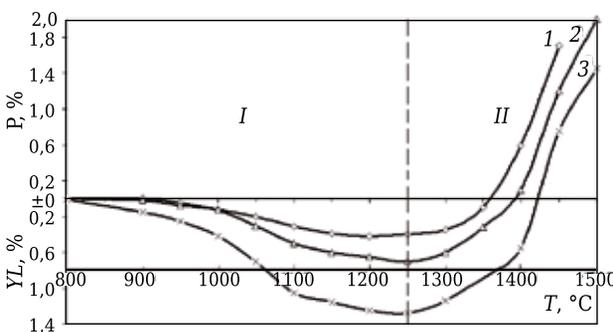


Рис. 5. Влияние температуры неизотермического нагрева со скоростью 5 °С/мин на показатели линейной усадки YL и роста P образцов на основе ВКВС: 1 — исходной; 2 — с добавкой 5 % глины; 3 — с добавкой 10 % глины; I и II — интервалы температур преобладающей усадки и роста

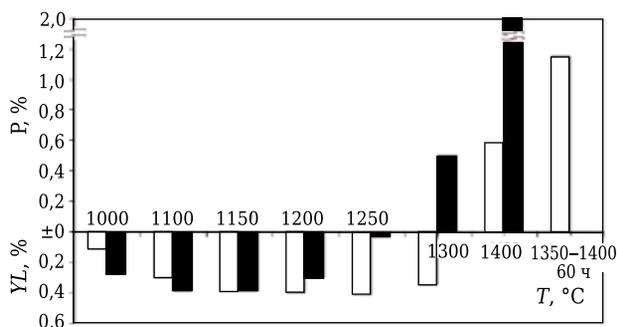


Рис. 6. Влияние температуры неізотермического нагрева (□) и ізотермической выдержки на протяжении 1 ч (■) для образцов на основе исходной ВКВС

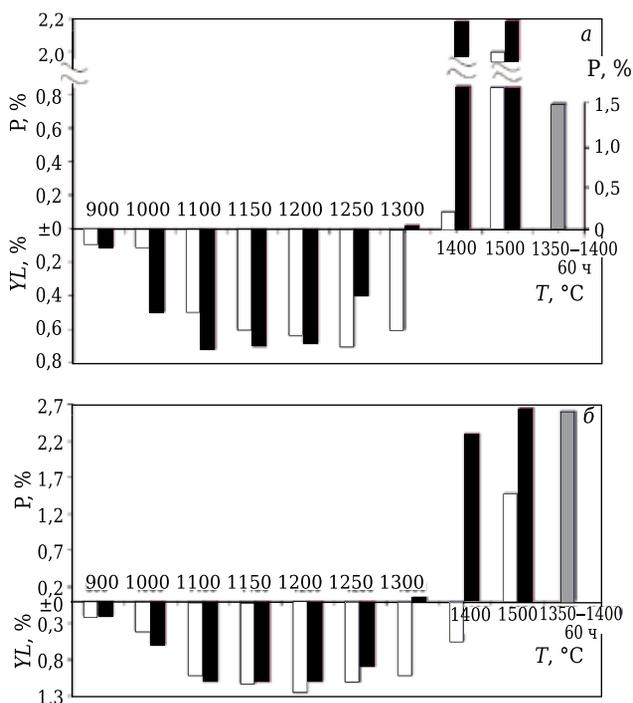


Рис. 7. Влияние температуры неізотермического нагрева (□) и ізотермической выдержки на протяжении 1 ч (■) на линейные размеры образцов с добавкой 5 (а) и 10 % (б) глины, а также на образцы после длительного обжига ▨

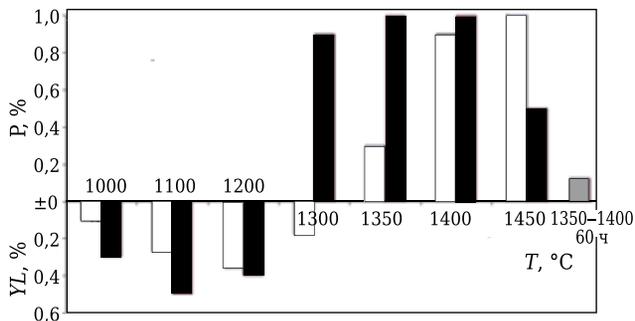


Рис. 8. Влияние температуры неізотермического нагрева (□) и ізотермической выдержки на протяжении 1 ч (■) на линейные размеры образцов с пониженным содержанием SiO₂ (см. п. 6 в таблице статьи [5]); ▨ — обжиг образцов в динасовой печи с выдержкой 60 ч при 1350–1400 °С

роста, как образцы при нагреве в дилатометре до соответствующей температуры. В этой связи сопоставительный анализ показателей усадки (спекания) или роста (муллитизации) проведен применительно к поведению образцов четырех составов. Два из них соответствуют пунктам 1 и 6 в таблице статьи [5], третий и четвертый содержат добавки 5 и 10 % огнеупорной глины к составу 1. На рис. 6–8 в виде гистограмм в широкой области температур сопоставлены значения усадки или роста образцов этих составов в процессе неізотермического нагрева и ізотермического спекания с выдержкой 1 ч. Кроме того, на рис. 6–8 показан рост образцов после их продолжительного пребывания в печи для обжига динаса (около 60 ч в области 1350–1400 °С) [6, 7].

Из рис. 6, где представлены рассматриваемые данные для исходных (п. 1 таблицы в статье [5]) образцов, следует, что при температурах 1000 и 1100 °С значения усадки после ізотермического спекания (1 ч) заметно превышают аналогичные показатели в процессе неізотермического нагрева до той же температуры. Однако при ее повышении до 1150 °С эти показатели становятся равными, а при 1200 °С значения YL при неізотермическом нагреве превышают показатели, полученные при ізотермическом спекании.

При дальнейшем повышении температуры до 1250 °С значения YL образцов после ізотермического спекания многократно меньше, чем после неізотермического нагрева. Отмеченная особенность сопоставляемых данных обусловлена тем, что в интервале температур 1150–1250 °С постепенно нарастает интенсивность процесса муллитобразования, сопровождающегося линейным ростом. Это нивелирует эффект спекания или усадки. С повышением температуры до 1300 °С отмечается существенный рост (0,5 %) подвергнутых ізотермическому обжигу образцов, свидетельствующий о преимущественном муллитобразовании; для образцов, подвергнутых нагреву до той же температуры, отмечается усадка 0,35 %. При температуре до 1400 °С для образцов неізотермического нагрева характерен существенный (0,57 %) рост, который значительно (в 3,5 раза) выше для образцов, подвергнутых обжигу при той температуре. Образцы после продолжительного пребывания в печи для обжига динаса (около 60 ч при 1350–1400 °С) характеризуются ростом 1,15 %.

Из аналогичных данных, представленных на рис. 7, а для образцов, содержащих 5 % глины, следует, что в области 900–1200 °С значения YL выше для материалов, подвергнутых ізотермическому спеканию. Однако при 1250 °С значительно большая усадка характерна для образцов после неізотермического нагрева, при 1300 °С в первом случае проявляется усадка, во втором — начальная стадия роста. При 1400 °С

отмечается значительный рост образцов после изотермического обжига (2,2 %) и многократно меньший (0,1 %) образцов после неизотермического нагрева. При повышении температуры до 1500 °С эта разница становится незначительной. Многочасовой обжиг образцов в динасовой печи сопровождается ростом 1,5 %.

Для образцов с 10 % глины (рис. 7, б) в интервале 900–1100 °С разница в показателях Y_L минимальна, а при 1200 и 1250 °С значения усадки образцов после неизотермического нагрева выше по сравнению с этими показателями после изотермического обжига. После нагрева до 1300 и 1400 °С отмечается усадка образцов, после изотермического обжига — рост. Значительный рост образцов происходит в результате нагрева до 1500 °С и обжига при этой температуре (1,47 и 2,63 % соответственно). Весьма высокий показатель роста (2,6 %) образцов отмечается после продолжительного обжига в динасовой печи.

На рис. 8 рассматриваются данные для образцов на основе ВКВС с минимальным (5,5 %) содержанием ВДКС (см. п. 6 в таблице статьи [5]).

При 1000 и 1100 °С значения усадки после изотермического спекания существенно превышают значения Y_L в процессе неизотермического нагрева. При 1200 °С разница существенно уменьшается. При 1300 °С характер изменений линейных размеров образцов становится противоположным — для неизотермического нагрева отмечается незначительная (0,18 %) усадка, после обжига с выдержкой 1 ч — существенный (0,9 %) рост.

При повышении температуры до 1350 и 1400 °С происходит рост образцов в процессе как нагрева, так и изотермического обжига. По мере роста температуры с 1350 до 1450 °С показатели роста образцов неизотермического нагрева существенно (с 0,3 до 1,05 %) увеличиваются. При максимальной температуре изотермического спекания (1450 °С) показатели роста образцов в 2 раза ниже, чем у образцов после нагрева. Это свидетельствует о значительном спекании при этой температуре образцов, замуллитизированных в процессе нагрева. Существенным отличием от предыдущих материалов (см. рис. 6, 7) для данного случая является весьма низкий (0,13 %) рост образцов после длительного пребывания в печи для динаса.

Рассмотренные и проанализированные данные, представленные на рис. 6–8, свидетельствуют о следующем. По мере повышения температуры в интервале 900–1250 °С доля усадки, соответствующей стадии неизотермического нагрева, в общем ее показателе постепенно возрастает. Так, если при 1000 °С доля усадки, достигаемой в процессе нагрева в «активном» интервале температур от 850–900 до 1000 °С (продолжительность 20–30 мин), в общем показателе усадки (нагрев + изотермическая выдержка 1 ч) для

данных, представленных на рис. 6–8, составляет 41, 24, 71 и 60 %, то при повышении температуры до 1100 °С эта доля (см. рис. 6, 7) увеличивается до 80, 68, 95 % соответственно. Между тем уже при 1150 °С значения усадки практически совпадают (см. рис. 6 и 7, б) или различаются незначительно (рис. 5 и 7, а). Отмеченная особенность, а именно низкая степень спекания образцов в процессе изотермической выдержки, обусловлена нарастающей муллитизацией по мере повышения температуры. Процесс препятствует уплотнению или усадке материала вследствие проявления эффекта его роста.

На рис. 6 и 7, б видно, что в процессе изотермической выдержки образцов при 1200 °С происходит их заметный рост. Это приводит к частичному нивелированию усадки, достигнутой в процессе предшествующего неизотермического нагрева. При повышении температуры до 1250 °С разница значительно увеличивается. При 1300 °С при неизотермическом нагреве проявляется усадка, при изотермическом обжиге — незначительный (см. рис. 7, а) или значительный (см. рис. 6) рост. При 1400 и 1500 °С рост образцов, прошедших изотермический обжиг (выдержка 1 ч), во всех случаях превышает эти показатели образцов неизотермического нагрева.

Рост образцов, подвергнутых длительному нагреву в печи для обжига динаса (около 60 ч в области температур 1350–1400 °С), существенно зависит от их состава. Если для исходных образцов (см. рис. 6) рост составляет 1,15 %, то для образцов с содержанием 5 и 10 % глины — 1,5 и 2,6 % соответственно. Минимальный показатель роста (0,11 %) характерен для образцов с минимальным содержанием ВДКС (см. рис. 8).

Основное отличие исследованных материалов (см. рис. 6–8) заключается в различном содержании в их составе оксидов SiO_2 и Al_2O_3 , определяющих процесс муллитобразования и количественный выход синтезированного продукта — муллита. Сопоставительный анализ данных, представленных на рис. 6–8, позволяет сделать аргументированный вывод о том, что показатели роста образцов как в области высоких температур их обжига (1400, 1500 °С), так и после длительного нагрева в печи для обжига динаса в первую очередь определяются исходным содержанием в их составе SiO_2 .

Таким образом, рассмотрены общие закономерности образования первичного и вторичного муллита в технологии керамических и огнеупорных материалов высокоглиноземистого состава. Изучено влияние неизотермического нагрева в интервале 20–1500 °С в высокотемпературном дилатометре и изотермического обжига в интервале 900–1600 °С на процессы спекания и вторичного муллитобразования, происходящие в образцах на основе ВКВС бок-

сита с различным содержанием ВДКС, а также с добавками огнеупорной глины. Полученные при этом данные об усадке образцов при спекании и их росте в процессе образования вторичного муллита при неизотермическом нагреве в дилатометре сопоставлены с показателями усадки и роста после обжига при 900–1500 °С с изотермической выдержкой 1 ч. Максимальная усадка образцов всех составов в интервале 0,4–1,3 % отмечается при неизотермическом нагреве в области 1200–1250 °С или после изотермического обжига при 1100–1200 °С. В интервале 1250–1450 °С отмечается рост образцов (2,0–2,5 %) за счет эффекта муллитизации. При повышении

температуры до 1500–1600 °С отмечается спекание замуллитизированного материала, сопровождаемое незначительной усадкой.

В отличие от традиционной двухстадийной технологии с предварительным синтезом муллита в ВКВС-технологии высокоглиноземистых огнеупоров реализована одностадийная технология их получения. Рост образцов после высокотемпературного обжига определяется содержанием в них SiO₂, что свидетельствует об образовании в материале вторичного муллита, занимающего определенный объем.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Разработка технологий, производство и служба формованных и неформованных огнеупоров на основе ВКВС / Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 29–39.

Pivinskii, Yu. E. Engineering, manufacturing, and servicing of shaped and unshaped refractories based on highly concentrated ceramic binding suspensions / Yu. E. Pivinskii, E. M. Grishpun, A. M. Gorokhovskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 245–253.

2. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. В 3 т. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб, 2003. — 668 с.

3. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. В 3 т. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.

4. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 1. Высокоглиноземистый боксит как базовый сырьевой компонент / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, В. А. Перепелцын // Новые огнеупоры. — 2015. — № 8. — С. 16–23.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 1. High-alumina bauxite as a basic raw material component / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, V. A. Perepelitsyn // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 344–350.

5. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 2. Характеристика исходных компонентов и отливок на основе ВКВС композиционного состава. Изучение начальной стадии процессов их спекания и муллитизации / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 10. — С. 50–57.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 2. Properties of starting components and castings based on composite composition HCBS. Study of the initial stage of sintering and mullitization / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 5. — P. 544–550.

6. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 3. Влияние температуры обжига на спекание и муллитизацию материалов, полученных на основе ВКВС композиционного состава / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Острыakov // Новые огнеупоры. — 2015. — № 12. — С. 25–33.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 3. Effect of firing temperature on sintering and mullitization of materials prepared on the basis of composite composition HCBS / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin L. V. Ostryakov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 6. — P. 648–655.

7. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 4. Влияние добавок огнеупорной глины на свойства ВКВС композиционного состава, отливок и материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 2. — С. 25–31.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 4. Effect of refractory clay additions on properties of compound composition HCBS, castings and materials based on them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 70–76.

8. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 5. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных из композиционных ВКВС с добавкой огнеупорной глины / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 4. — С. 24–29.

9. **Полубояринов, Д. Н.** Высокоглиноземистые керамические и огнеупорные материалы / Д. Н. Полубояринов, В. Л. Балкевич, Р. Я. Попильский ; под ред. Д. Н. Полубояринова. — М. : Стройиздат, 1960. — 234 с.

10. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев. — М. : Интернет инжиниринг, 2007. — 752 с.

11. **Бакунов, В. С.** Керамика из высокоогнеупорных окислов / В. С. Бакунов, В. Л. Балкевич, А. С. Власов [и

- др.] ; под ред. Д. Н. Полубояринова и Р. Я. Попильского. — М. : Металлургия, 1977. — 304 с.
12. **Бакунов, В. С.** Оксидная керамика: спекание и ползучесть / В. С. Бакунов, А. В. Беляков, Е. С. Лукин, У. Ш. Шахметов. — М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. — 584 с.
13. **Павлов, В. Ф.** Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В. Ф. Павлов. — М. : Стройиздат, 1977. — 240 с.
14. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 6. О процессе муллитизации и тепловом расширении материалов на основе ВКВС композиционного состава / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 6. — С. 31–38.
15. **Sepulveda, P.** Characterization and properties of refractory grade bauxites / P. Sepulveda, A. R. Studurt, V. C. Pandolfelli // *Interceram.* — 1999. — Vol. 48, № 6. — P. 398–406.
16. **Пивинский, Ю. Е.** Неформованные огнеупоры. В 2 т. Т. 1. Кн. 1. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. — М. : Теплоэнергетик, 2003. — 448 с.
17. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. В 2 т. Т. 1. Теоретические основы и технологические процессы / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 672 с.
18. **Пивинский, Ю. Е.** Получение водных суспензий муллита и исследование их реологических и технологических свойств / Ю. Е. Пивинский, В. А. Бевз // Огнеупоры. — 1980. — № 3. — С. 45–50.
- Pivinskii, Yu. E.** Aqueous suspensions of mullite: Their theology and the properties of cast products from them / Yu. E. Pivinskii, V. A. Bevs // *Refractories.* — 1980. — Vol. 21, № 3. — P. 177–182.
19. **Бевз, В. А.** Получение муллитовой керамики методом шликерного литья / В. А. Бевз, Ю. Е. Пивинский // Стекло и керамика. — 1982. — № 3. — С. 25–27.
- Bevs V. A.** Obtaining mullite ceramics by slip casting / V. A. Bevs, Yu. E. Pivinskii // *Glass and Ceramics.* — 1982. — Vol. 39, № 3. — P. 150–153.
20. **Пивинский Ю. Е.** Реологические свойства высокоглиноземистых суспензий / Ю. Е. Пивинский, П. Л. Митякин // Огнеупоры. — 1981. — № 5. — С. 48–52.
- Pivinskii Yu. E.** Reological and binding properties of high-alumina suspensions / Yu. E. Pivinskii, P. L. Mityakin // *Refractories.* — 1981. — Vol. 22, № 5. — P. 292–298.
21. **Митякин, П. Л.** Получение и некоторые свойства высокоглиноземистого керамобетона / П. Л. Митякин, Ю. Е. Пивинский, Л. П. Иванова // Огнеупоры. — 1982. — № 2. — С. 54–56.
- Mityakin, P. L.** Production and properties of high-alumina ceramic concrete / P. L. Mityakin, Yu. E. Pivinskii, L. P. Ivanova // *Refractories.* — 1982. — Vol. 23, № 1/2. — P. 97–100.
22. **Пивинский, Ю. Е.** Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии. Дисперсионная среда, стабилизация и вяжущие свойства / Ю. Е. Пивинский, М. А. Трубицын // Огнеупоры. — 1987. — № 12. — С. 9–14.
- Pivinskii, Yu. E.** Highly concentrated ceramic binder suspensions. Dispersions medium, stabilization, and binding properties / Yu. E. Pivinskii, M. A. Trubitsyn // *Refractories and Industrial Ceramics.* — 1988. — Vol. 28, № 11/12. — P. 635–642.
23. **Пивинский, Ю. Е.** Технологические особенности получения спеченной керамики на основе боксита / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, С. С. Орданьян [и др.] // Новые огнеупоры. — 2004. — № 1. — С. 31–38.
- Pivinskii, Yu. E.** Technology for preparing sintered ceramics based on bauxite HCBS / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, S. S. Ordan'yan [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics.* — 2004. — Vol. 45, № 2. — P. 124–130.
24. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 4. Изучение кинетики изотермического и неизотермического спекания / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 4. — С. 20–28.
- Pivinskii, Yu. E.** Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 4. Study of isothermal and nonisothermal sintering kinetics / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *Refractories and Industrial Ceramics.* — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 172–179.
25. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 5. Влияние спекания на пористость и прочность материалов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 6. — С. 47–55.
- Pivinskii, Yu. E.** Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 5. Effect of sintering on material, porosity and strength / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *J. Refractories and Industrial Ceramics.* — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 296–303.
26. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 6. Влияние температуры обжига на спекание и кристобалитизацию материалов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 7. — С. 22–31.
- Pivinskii, Yu. E.** Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 6. Effect of firing temperature on material sintering and cristobalitzation / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *Refractories and Ind. Ceramics.* — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 366–373. ■

Получено 07.12.15

© Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, 2016 г.

А. В. Берш¹ (✉), д. х. н. А. В. Беляков², Д. Ю. Мазалов¹,
д. т. н. С. А. Соловьёв¹, А. В. Федотов¹

¹ ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский технологический институт
ремонта и эксплуатации машинно-тракторного парка» (ФГБНУ ГОСНИТИ),
Москва, Россия

² ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

УДК 661.862.222: 661.682.232

КОРУНДОВАЯ КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА, ПОЛУЧЕННАЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ БЁМИТА

Проведено исследование консолидации наноструктурных порошков оксида и гидроксида алюминия, а также их композиций с промышленными порошками глинозема. Уплотнение проводили методом статического прессования с последующим высокотемпературным спеканием. Введение наноструктурного бёмита в массы из промышленных порошков Al_2O_3 замедлило процесс рекристаллизации керамики и позволило увеличить K_{Ic} керамики до 5,8 МПа·м^{1/2}. Полученная керамика перспективна для применения в качестве керамической брони. Получены керамические композиты.

Ключевые слова: оксиды и гидроксиды алюминия, бёмит, наноструктурное состояние, статическое прессование, консолидация, рекристаллизация, спекание, плотность.

ВВЕДЕНИЕ

Анализ тенденций развития композиционных материалов (КМ) показал перспективность композитов, включающих наноразмерные компоненты. Это позволяет увеличить прочностные характеристики и снизить температуру спекания [1, 2]. Обеспечение высокого уровня свойств зависит от создания структуры с равномерно распределенными наноконпонентами, что не всегда удается реализовать, учитывая склонность наноконпонентов к агрегированию. Перспективны композиты, в которых и матрица, и армирующая фаза состоят из оксида алюминия, что позволяет в полной мере реализовать ценные свойства оксида алюминия. Упрочнение происходит за счет рассеяния энергии трещин, в частности на микропористых областях и нанокластерах оксида алюминия, оптимизированных по размеру и форме. Рассеяние энергии достигается торможением трещины за счет рассеяния ее энергии.

Целью данного исследования было изучение процесса одноосного статического прессования нанопорошков бёмита и их композиций с промышленными порошками глинозема ГК и Г-00, а также спекания, оценка перспективности полученных материалов в качестве броневых.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве матрицы использовали промышленные порошки глинозема марок ГК (содержит не

менее 85 % $\alpha-Al_2O_3$) и Г-00 (преимущественно $\gamma-Al_2O_3$). Предварительно порошки глинозема измельчали в растворе азотнокислого магния (0,5 мас. % MgO в Al_2O_3). Армирующими компонентами служили глобулы (нанокластеры) из наночастиц моногидроксида алюминия (бёмита), изготовленного авторами гидротермальным синтезом из промышленного порошка алюминия [3, 4]. Среди многочисленных способов получения бёмита способ гидротермального синтеза путем окисления порошка алюминия в водной среде позволяет получать нанокристаллический продукт с достаточно хорошо воспроизводимыми свойствами (дисперсность, морфология, фазовый и химический состав). Способ позволяет практически за одну технологическую операцию получить нанокристаллический бёмит без загрязнения окружающей среды. В результате реакции выделяется водород и тепло, которые можно использовать. Характерной особенностью бёмита, полученного методом гидротермального синтеза, является его фазовая и химическая чистота (до 99,9 %), которая зависит от металлического алюминия и используемой воды и может быть повышена. Нанокластеры получали путем разрушения агрегатов синтезированного порошка бёмита. Агрегаты бёмита разрушали в водной среде в роторно-пульсационном аппарате, позволяющем за 30 мин получить наночастицы со средним размером до 50 нм. Схлопывание образующихся в аппарате кавитационных пузырьков и возникающие при этом ударные волны способствовали эффективному измельчению материалов. Характеристики используемых порошков приведены в табл. 1. Из порошков прессовали таблетки диаметром 20 мм.



А. В. Берш
E-mail: a.bersh@mail.ru

Таблица 1. Характеристики используемых промышленных алюмооксидных порошков и синтезированного нанопорошка бёмита*¹

Используемые материалы	Удельная поверхность, м ² /г	Средний размер частиц, нм	Фазовый состав	Насыпная плотность, г/см ³
Глинозем марки ГК, измельченный	0,7	2500	α* ² + γ-Al ₂ O ₃	–
Глинозем марки Г-00, измельченный	2,2	800	γ* ² + α-Al ₂ O ₃	–
Бёмит, дезагрегированный	70	47	AlOОН	0,6

*¹ Агломерированность материалов слабая.
*² Преобладающая фаза.

Композиции готовили следующим образом. В роторно-пульсационный аппарат, в котором находился измельченный бёмит, добавляли глинозем и продолжали совместный помол, чтобы обеспечить однородность шихты и исключить агрегацию наночастиц. Полученную суспензию сушили, протирали через сито, смешивали с раствором карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), и

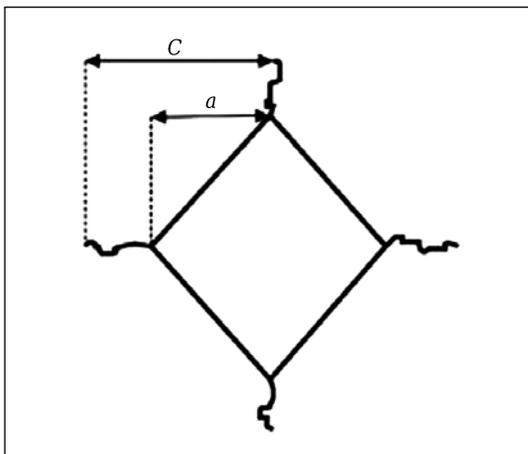


Рис. 1. Схема отпечатка внедрения пирамиды Виккерса в керамику и образующиеся трещины

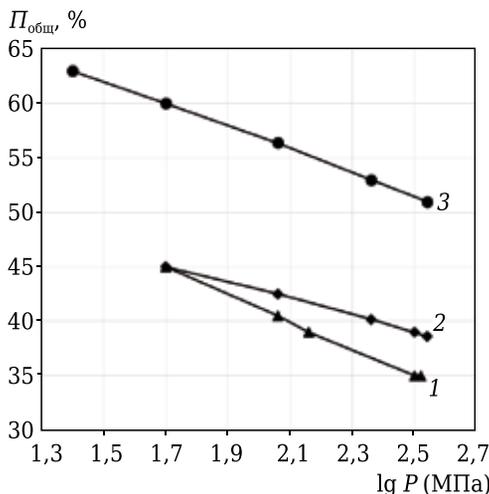


Рис. 2. Зависимость общей пористости P_{общ} заготовок от давления P прессования порошков: 1 — бёмит; 2 — глинозем марки ГК; 3 — глинозем марки Г-00

полученную формовочную массу прессовали на гидравлическом прессе.

Размер кристаллов бёмита определяли на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 по величине области когерентного рассеивания (ОКР) из данных по изменению формы

профиля дифракционного отражения [5, 6, с. 31–35]. Размер кристаллов в спеченных образцах исследовали на шлифах с помощью металлографического микроскопа марки OLYMPUS. Определение трещиностойкости проводили методом индентирования на шлифах [7, 8]. Метод позволяет быстро оценивать трещиностойкость и не требует изготовления образцов специальной формы. Предварительно определяли твердость по Виккерсу на приборе ИТ 5010 при нагрузках 600–900 Н. На каждом образце ставили по 5 отпечатков с каждой нагрузкой. Измеряли геометрические характеристики отпечатка для расчета твердости и трещиностойкости (рис. 1). Твердость при индентировании определяли по формуле

$$H = 463,6 \cdot F \cdot a^{-2}, \tag{1}$$

где H — твердость материала, F — нагрузка на индентор, Н, a — полудиагональ отпечатка индентора, мкм.

Трещиностойкость оценивали по значению критического коэффициента интенсивности напряжений K_{1с}, который рассчитывали по полуэмпирической зависимости Ниихары [7, 8]:

$$K_{1с} = 0,203 a^2 \cdot H \cdot c^{-3/2}, \tag{2}$$

где c — длина радиальной трещины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для образцов, отпрессованных при разных давлениях из нанопорошков бёмита, глиноземов марки ГК и марки Г-00 определяли общую пористость. Результаты представлены на рис. 2. Как видно, близкая к линейной зависимость общей пористости отпрессованных заготовок от логарифма давления прессования удовлетворительно описывается логарифмическим уравнением А. С. Бережного. Наименьшая общая пористость получена у заготовок, отпрессованных из бёмита. В этом случае, видимо, играет роль деформация отдельных кристаллов бёмита, который обладает слоистой структурой. Пористость отпрессованных композиций меньше для матрицы как из глинозема ГК, так и из глинозема Г-00. Добавление к порошку глинозема ГК или Г-00 бёмита (25 мас. %) приводило

к уменьшению пористости заготовок на 4–7 %. Наночастицы бёмита при прессовании хорошо уплотняются и заполняют пустоты между более крупными частицами порошка глинозема (эффект плотной упаковки).

При обжиге в заготовках композитов происходит $\gamma \rightarrow \alpha$ -переход в Al_2O_3 . После спекания при 1500 °С и выше образцы всех составов состояли только из корунда $\alpha-Al_2O_3$. В отличие от прессовок наибольшие пористость и водопоглощение (рис. 3) имели спеченные образцы, полученные из чистого бёмита, из-за фазовых превращений (разложения бёмита и $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода), протекающих с уменьшением объема (24,2 %) и мас-

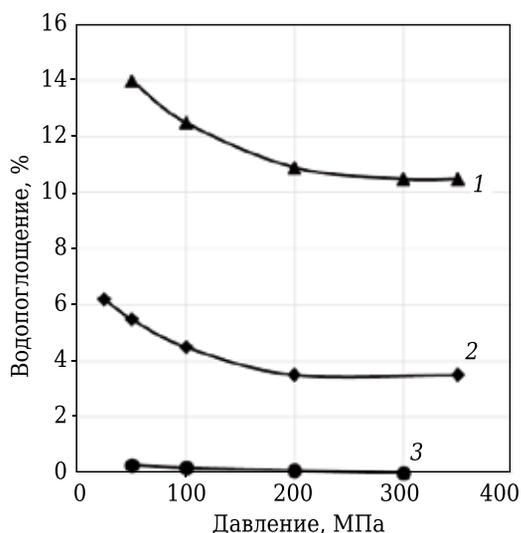


Рис. 3. Зависимость водопоглощения обожженных образцов (1650 °С) от давления прессования заготовок: 1 — бёмит; 2 — глинозем марки Г-00; 3 — глинозем марки ГК

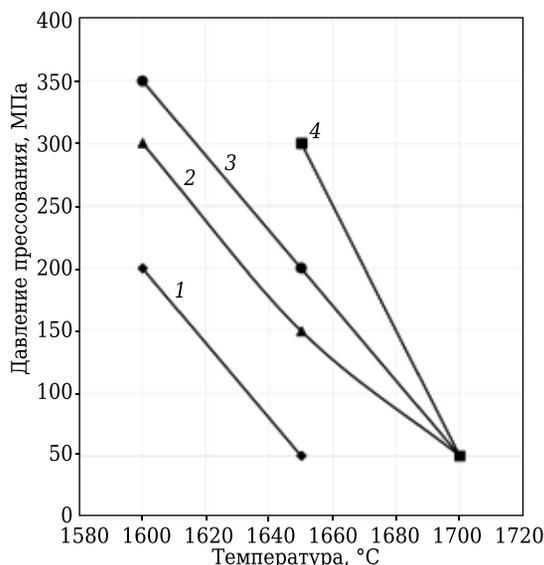


Рис. 4. Технологические параметры (давление и температура) получения алюмоматричных композитов с водопоглощением менее 0,5 %, содержащих глинозем ГК, мас. %: 1 — 100; 2 — 85; 3 — 80; 4 — 75. Остальное — бёмит

сы (15,0 %). В обжиге наименьшую линейную усадку показали образцы из глинозема марки ГК, которые имели невысокую пористость сырца и в которых небольшое содержание $\gamma-Al_2O_3$ и, соответственно, влияние $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода в Al_2O_3 (10,5–14,5 % в зависимости от давления прессования). Образцы из бёмита имели усадку 13,0–15,2 %. Несмотря на 100 %-ное содержание бёмита и большие объемные изменения при $\gamma \rightarrow \alpha$ -переходе в Al_2O_3 , усадка образцов сопоставима с этим показателем образцов из глинозема марки ГК. Причина в высокой относительной плотности отпрессованных заготовок из чистого бёмита. Образцы из глинозема Г-00 показали максимальную усадку (17,7–22,5 %). В них большое содержание $\gamma-Al_2O_3$, и они характеризуются высокой пористостью отпрессованных заготовок. Именно из-за большой усадки в технологии получения плотной корундовой керамики проводят предварительную термообработку шихты для перевода глинозема в α -форму. Повышение давления прессования и температуры способствует спеканию как промышленных порошков, так и бёмита (уменьшает пористость и увеличивает усадку). За счет увеличения плотности заготовки при повышении давления прессования можно получать плотную керамику при более низкой температуре.

Влияние армирующей фазы из нанопорошка бёмита на процесс спекания композитов зависит от материала матрицы, точнее, от содержания в ней $\gamma-Al_2O_3$. Для всех исследованных составов композиты с матрицей из глинозема ГК спекались лучше. На рис. 4 приведены технологические параметры, обеспечивающие получение плотных образцов композитов (матрица из глинозема марки ГК). Значения температуры и давления, лежащие выше и правее конкретной линии, обеспечивали получение материала с водопоглощением менее 0,5 % для конкретного состава. При увеличении содержания бёмита в исходной шихте в композиции с глиноземом марки ГК (содержит преимущественно $\alpha-Al_2O_3$) водопоглощение спеченных образцов было выше. В этом случае матрица состояла преимущественно из корунда и усадка была относительно мала. Бёмит располагался между кристаллами корунда. Большая усадка бёмита увеличивала водопоглощение и открытую пористость композиционной керамики. В композиции с глиноземом марки Г-00 наблюдали снижение температуры (для достижения одинаковой пористости образцов) на 50–70 °С. Матрица (из-за высокого содержания $\gamma-Al_2O_3$) и армирующая фаза (бёмит) делали усадку более равномерной, что способствовало уплотнению керамики. Однако при этом увеличивалась усадка спекаемых образцов, что обычно считают нежелательным. При этом минимум водопоглощения соответствовал составам, содержащим 20 мас. % бёмита

та в исходной шихте, видимо эффект плотной упаковки (рис. 5, 6). В целом прессование и спекание алюмооксидных порошков, содержащих добавки нанопорошка бёмита, подчиняется общим закономерностям уплотнения и спекания высокодисперсных порошков.

В процессе термической обработки происходила рекристаллизация материала и в результате образовались зерна, значительно превосходящие размер исходных (рис. 7). Скорость рекристаллизации резко возрастала при температуре выше 1600 °С. При этом размер кристаллов корунда в образцах из глинозема Г-00 и в композициях с этим глиноземом был меньше за счет меньшего размера исходных частиц глинозема Г-00 по сравнению с глиноземом ГК (см. табл. 1). Для всех исследованных составов независимо от марки глинозема после введения бёмита размер зерен меньше, чем без него. Видимо, происходит торможение процесса рекристаллизации корунда наночастицами бёмита. Скорее всего, наночастицы способствуют сохранению бесконечного кластера из открытых пор, существование которого препятствует росту кристаллов [9].

По данным рентгеновского анализа, в процессе обжига увеличились размеры ОКР. Установлено, что при спекании до 1500 °С материал сохранял наноструктурное состояние (размер отдельной грани нанокристалла корунда композита, содержащего в шихте 20 мас. % бёмита, составлял менее 100 нм).

Трещиностойкость образцов зависит от многих факторов, в частности от наличия различных препятствий росту трещин. Трещиностойкость образцов без бёмита имела максимальное

значение после обжига при температуре 1600 °С, выше которой происходили рост кристаллов корунда в керамике и уменьшение K_{Ic} (табл. 2, рис. 6).

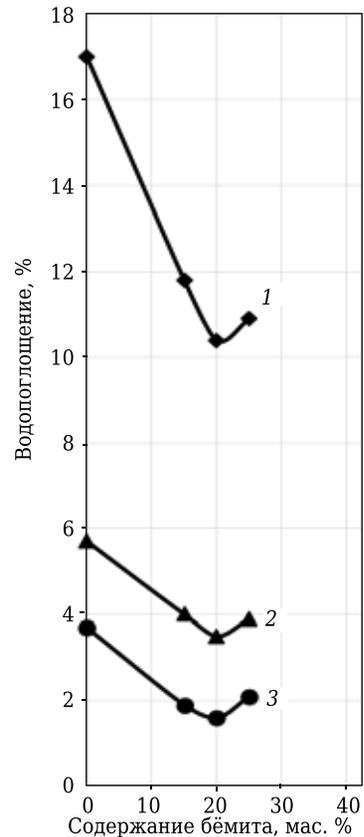


Рис. 6. Зависимость водопоглощения обожженных образцов от содержания бёмита в шихте (матрица — глинозем марки Г-00): 1 — 1500 °С (300 МПа); 2 — 1650 °С (50 МПа); 3 — 1650 °С (300 МПа)

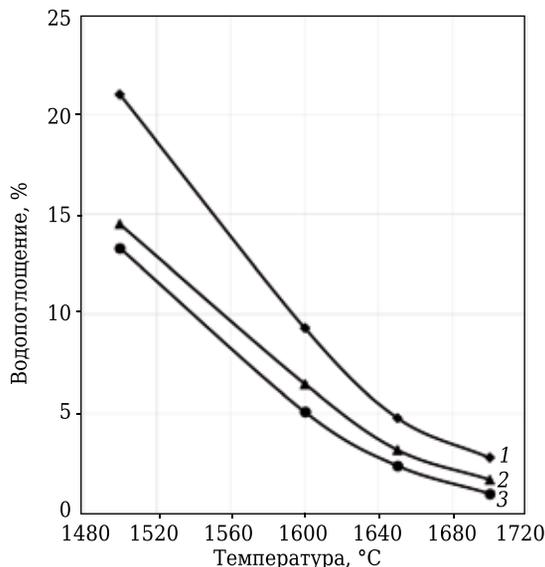


Рис. 5. Зависимость водопоглощения образцов разного состава от температуры обжига (давление прессования 100 МПа), содержащих глинозем Г-00, мас. %: 1 — 100; 2 — 85; 3 — 80. Остальное — бёмит

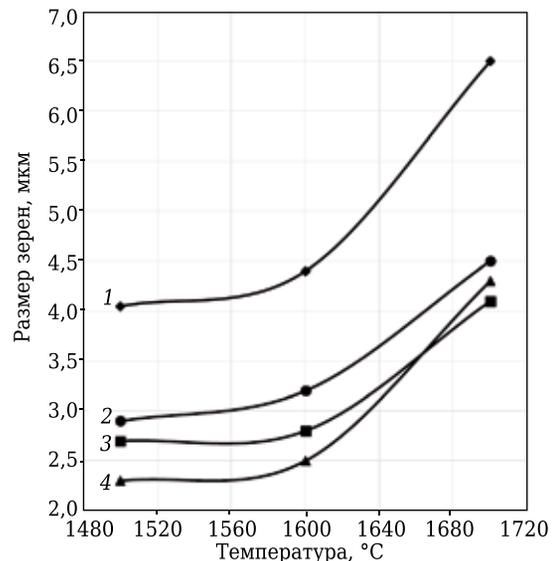


Рис. 7. Зависимость среднего размера кристаллов от температуры обжига и состава формуемой массы, мас. %: 1 — 100 ГК; 2 — 100 Г-00; 3 — 20 бёмита + 80 ГК; 4 — 20 бёмита + 80 Г-00

Таблица 2. Характеристики обожженных образцов (давление прессования 100 МПа)

Номер образца	Состав, мас. %		Температура спекания, °С	Водопоглощение, %	K_{1c} сред, МПа·м ^{1/2}
	глинозем марки ГК	бёмит			
1	100	0	1500	6,6	2,2
2	100	0	1600	1,0	4,2
3	100	0	1700	0,0	1,8
4	75	25	1600	1,1	1,5
5	75	25	1700	0,0	5,8
6	85	15	1600	0,9	2,8
7	85	15	1700	0,0	5,7

Это согласуется с общими представлениями о затруднении роста трещин при наличии включений [1, 2]. В качестве включений, препятствующих росту трещин, могут быть введенные в шихту наночастицы бёмита, превращающиеся в частицы корунда, а также поры между ними. В результате этого трещиностойкость материала по сравнению с керамикой без бёмита возрасла на 36–38 %.

Разрабатываемые материалы использовали для изготовления бронепластин при испытаниях на соответствие классам 5 и 6 (6а) согласно ГОСТ Р 50744 пулями калибра 5,45 мм из автомата Калашникова АКС-74 и броневойно-зажигательными пулями калибра 12,7 мм.

Испытания бронепластин пулями из автомата Калашникова и броневойно-зажигательными показали одинаковые результаты. По сравнению с броневой сталью для одного класса защиты масса защищаемой поверхности из алюмооксидного композита была примерно в 2,5 раза меньше (42–75 против 105–180 кг/м² соответственно). Согласно результатам испытаний материалы различной плотности оказались в одном классе защиты, использование алюмооксидных композитов с добавками бёмита позволило существенно снизить массу бронепластин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Введение наночастиц бёмита в массы из промышленных порошков существенно влияет на структуру получаемого керамического композита. Отмечено, что наночастицы бёмита способствовали уплотнению заготовок при прессовании. Возможно, здесь реализуется использование технологических неорганических связей на основе гидроксидов, создаваемых на поверхности частиц оксидного порошка [10]. Слои гидроксида на первой стадии уплотнения порошка в пресс-форме отталкиваются и снижают трение, что позволяет прессовать более плотные заготовки из нанопорошка бёмита, а также увеличивать плотность заготовок из промышленных порошков при добавлении в них бёмита. После уплотнения на контактах между гидроксильными пленками происходят реакции поликонденсации (полимеризации) с выде-

лением воды и образованием связей –Me–O–Me– (Me — катион металла). Образование таких связей упрочняет заготовку.

Добавление нанопорошка бёмита в массы с глиноземом ГК (15 мас. % бёмита + 85 мас. % ГК; 25 мас. % бёмита + 75 мас. % ГК) позволило получить после обжига при 1700 °С образцы с высоким K_{1c} (соответственно 5,8 и 5,7 МПа·м^{1/2}). Высокая трещиностойкость — важный параметр, характеризующий защитные свойства броневых керамических материалов. Столь высокие значения трещиностойкости определяются элементами структуры керамики, способными тормозить распространение трещин. В данном случае это, скорее всего, очень мелкие, в том числе наноразмерные, поры, располагающиеся между очень мелкими кристаллами корунда. Кристаллы образуются при обжиге из наночастиц бёмита. Наночастицы бёмита при прессовании уплотняются, располагаясь в пространстве между более крупными частицами глинозема ГК. При спекании наночастицы припекаются друг к другу, образуя поры. Припекание наночастиц (образование перешейков), видимо, начинается несколько раньше γ – α -перехода в Al₂O₃. При γ – α -переходе начинается уменьшение объема наночастиц, которое сопровождается растяжением перешейков, но с их преимущественным сохранением. В этих условиях эффект Хэдвалла [11] (ускорение диффузионного массопереноса при диффузионном полиморфном переходе и после него) не приводит к быстрому росту кристаллов корунда. При этом размер наночастиц не только не растет, а даже становится меньше из-за уменьшения объема при γ – α -переходе в Al₂O₃. Нанопоры между наночастицами совершенствуют свою структуру, что позволяет им сохранить бесконечный кластер из открытых пор до весьма высоких значений относительной плотности керамического композита. В таких условиях перенос ионов через границы кристаллов, необходимый для их роста, тормозится концентрационным барьером из вакансий по кислороду [9, 12]. Таким образом, эволюция структуры керамического композита в процессе γ – α -перехода в Al₂O₃ и в последующих процессах массопереноса при спекании приводит к получению достаточно плотного композита, в котором имеются близкие к наноразмерным кристаллы корунда (из бёмита), между которыми имеются нанопоры или оставшиеся после их удаления ослабленные области в материале. Все эти элементы структуры могут эффективно рассеивать энергию в вершине трещины, тормозя ее передвижение и повышая K_{1c} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одноосное прессование алюмооксидных порошков, содержащих добавки нанопорошка бёмита, подчиняется общим закономерностям уплотнения получаемых заготовок. Определены технологические параметры, обеспечивающие получение изделий из керамоматричных алюмооксидных композитов с разным содержанием применяемого в формовочной массе бёмита.

При увеличении содержания бёмита в исходной шихте возрастает плотность отпрессованных заготовок. После обжига композиций с глиноземом марки ГК (содержит преимущественно $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) пористость спеченных образцов, содержащих бёмит, была выше из-за локальных уменьшений объема, связанных с удалением воды из бёмита и $\gamma \rightarrow \alpha$ -переходом в Al_2O_3 . В композиции, содержащей глинозем

Г-00, бёмит активизирует спекание и позволяет снизить температуру обжига (для одинаковой степени уплотнения) на 50–70 °С.

Введение нанопорошка бёмита в формовочные массы с промышленными порошками оксида алюминия тормозит процесс рекристаллизации керамики и увеличивает трещиностойкость материала. Полученные алюмооксидные композиты могут быть перспективными для использования в качестве бронезащитных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Соглашение о предоставлении субсидии № 14.613.21.0004 от 22.08.2014 г. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI61314X0004).

Библиографический список

1. **Gleiter, H.** Nanostuctured materials: basic concept and microstructure / *H. Gleiter* // Acta Mater. — 2000. — Vol. 48, № 1. — P. 1–29.
2. **Рагуля, А. В.** Консолидированные наноструктурные материалы / *А. В. Рагуля, В. В. Скороход* // Киев: Наукова думка, 2007. — 374 с.
3. **Пат. 2278077 РФ.** Способ получения гидроксидов или оксидов алюминия и водорода и устройство для его осуществления / Берш А. В., Иванов Ю. Л., Мазалов Ю. А. и др. — № 2005121562/15 ; заявл. 11.07.05 ; опубл. 20.06.06.
4. **Bersh, A. V.** Study of the Processes of Steam-Hydrogen Mixture Generation in a Reactor for Hydrothermal Aluminum Oxidation for Power Units / *A. V. Bersh, A. V. Lisitsyn, A. I. Sorokovikov* [et al.] // Heat and mass transfer and physical gasdynamics. — 2010. — Vol. 48, № 6. — P. 866–873.
5. **Lee, M.** X-ray diffraction for materials research. From fundamentals to applications / *M. Lee*. — Oakville : Apple Academic Press, Inc., 2016. — 282 p.
6. **Луопо, В. А.** Рентгеновская дифрактометрия / *В. А. Луопо, В. В. Война*. — Гродно, 2003. — 171 с.
7. **Niihara, K.** Evolution of K_{Ic} brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios / *K. Niihara, M. Marshall, D. P. H. Hasselmann* // J. Mater. Sci. Lett. — 1982. — Vol. 1, № 1. — P. 13–16.
8. **Gogotsi, G. A.** Fracture resistance estimation of elastic ceramics in edge flaking: EF baseline / *G. A.*

Gogotsi, V. I. Galenko, S. P. Mudrik [et al.] // J. of the Europ. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30. — P. 1223–1228.

9. **Беляков, А. В.** Причины аномального роста кристаллов при спекании керамики после начала образования закрытых пор / *А. В. Беляков* // Стекло и керамика. — 2007. — № 1. — С. 16–20.

Belyakov, A. V. Causes of anomalous crystal growth in sintering ceramics after formation of closed pores began / *A. V. Belyakov* // Glass and Ceramics. — 2007. — Vol. 64, № 1/2. — P. 17–21.

10. **Nagaoka, T.** Extrusion of alumina ceramics with hydraulic alumina without organic additives / *T. Nagaoka, K. Sato, Y. Hotta* [et al.] // J. Ceram. Soc. Japan. — 2007. — Vol. 115. — P. 191–194.

11. **Hedvall, J. A.** Einführung in die Festkörperchemie / *J. A. Hedvall* // Braunschweig : Fr. Vieweg und Sohn, 1952. — 374 S.

12. **Беляков, А. В.** Синергетический и квазихимический подходы в технологии керамики / *А. В. Беляков* // Стекло и керамика. — 2003. — № 9. — С. 21–27.

Belyakov, A. V. Synergetic and quasichemical approaches in ceramic technology (A Review) / *A. V. Belyakov* // Glass and Ceramics. — 2003. — Vol. 60, № 9/10. — P. 274–279. ■

Получено 29.06.16

© А. В. Берш, А. В. Беляков, Д. Ю. Мазалов, С. А. Соловьёв, А. В. Федотов, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



15-я научно-техническая конференция «Новые перспективные материалы, оборудование и технологии для их получения»

Конференция состоится 10 ноября 2016 г. на ВВЦ,
павильон № 75, конференц-зал № 1. Начало работы: 10-00.

Контактная информация: Факс/телефон: (495)777-93-12
E-mail: omv@chermet.net
Бокарева Юлия Владимировна

Д. т. н. В. В. Кузин (✉), к. т. н. М. Ю. Фёдоров, к. т. н. М. А. Волосова

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

УДК 621.778.1.073:666.3]:669.018.25

ТРАНСФОРМАЦИЯ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТОЛЩИНЫ TiC-ПОКРЫТИЯ. ВАРИАНТ НАГРУЖЕНИЯ — РАСПРЕДЕЛЕННАЯ СИЛОВАЯ НАГРУЗКА

В результате выполненных численных экспериментов выявлено сложное влияние толщины покрытия из карбида титана на изменение напряженного состояния поверхностного слоя $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiC-Y}_2\text{O}_3$ -керамики под действием распределенной силы. Установлено, что увеличение толщины TiC-покрытия приводит к увеличению неоднородности σ , и неоднозначному изменению неоднородности σ_{11} , σ_{22} и σ_{12} в поверхностном слое нитридной керамики.

Ключевые слова: нитридная керамика, покрытие, структурная неоднородность напряжений, распределенная силовая нагрузка, поверхностный слой.

ВВЕДЕНИЕ

Повышение надежности деталей и инструментов из нитридной керамики предполагает создание в их поверхностном слое благоприятных комплекса свойств, структуры и напряженного состояния [1–7]. Особую значимость в этом комплексе имеет напряженное состояние, формирующееся под действием эксплуатационных нагрузок и приводящее к последующему изменению (деградации) структуры и свойств керамики [8]. Наибольшую опасность для керамики имеет напряженное состояние ее поверхностного слоя, образующееся под влиянием интенсивных силовых нагрузок и характеризующееся повышенной структурной неоднородностью напряжений [9–12]. В работах [13–16] показано, что покрытия, присутствующие на поверхности разной керамики, не только изменяют, но и уменьшают структурную неоднородность напряжений под действием силовых нагрузок. Результатом этого благоприятного изменения напряженного состояния поверхностного слоя керамики является снижение частоты внезапных отказов керамических деталей и инструментов [17–19]. Однако степень этого влияния, зависящая от многих факторов, изучена в недостаточной степени. Поэтому детальное изучение роли разных параметров покрытия, в том числе его толщины, в изменении структурной неоднородности напряжений в поверхност-

ном слое деталей и инструментов из нитридной керамики в разных условиях нагружения является актуальной научной задачей.

Вариант нагружения сосредоточенной силой $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiC-Y}_2\text{O}_3$ -керамики с покрытием из карбида титана разной толщины изучен в работе [20]. Также представляет интерес изучение трансформации напряженного состояния поверхностного слоя при других вариантах нагружения, что позволит обоснованно подходить к проектированию керамических деталей с покрытием. В настоящей работе поставлена цель — исследовать трансформацию напряженного состояния поверхностного слоя нитридной керамики, находящейся под действием распределенной силы при изменении толщины TiC-покрытия в диапазоне 5–15 мкм.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Методика выявления и анализа структурной неоднородности напряжений σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и интенсивности напряжений σ в поверхностном слое нитридной керамики с разной толщиной покрытия под действием внешней нагрузки приведена в работе [20]. Исследовали неоднородность напряжений в керамике системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiC-Y}_2\text{O}_3$, на поверхности которой имеется слой покрытия TiC толщинами 5, 10 и 15 мкм, контактирующий со слоем чугуна СЧ32 толщиной 1 мкм. Рассматривали вариант нагружения, когда к поверхности слоя СЧ32 приложена распределенная сила $P = 4,0 \cdot 10^8$ Па. В расчетной схеме выделили четыре поверхности на основных структурных элементах керамики — поверхность зерна, примыкающая к межзеренной фазе (3),



В. В. Кузин
E-mail: kyzena@post.ru

поверхность межзеренной фазы, примыкающая к зерну (МФЗ), поверхность межзеренной фазы, примыкающая к матрице (МФМ), и поверхность матрицы, примыкающая к межзеренной фазе (М). Использовали метод контрольных точек (КТ) [21], причем выбранные КТ расположены на поверхностях основных структурных элементов керамики. Структурную неоднородность напряжений на поверхностях элементов керамики оценивали следующими показателями: наибольшее σ_{\max} , наименьшее σ_{\min} и среднее $\sigma_{\text{ср}}$ значения, диапазон изменения Σ , стандартное отклонение s и число N изменения знака для σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i в поверхностном слое 3 под действием распределенной силы $P = 4,0 \cdot 10^8$ Па показаны на рис. 1. Установлено, что напряжения σ_{11} при $\Delta_n = 5$ мкм изменяются в диапазоне 256 МПа — от 161 (КТ20) до -95 МПа (КТ1) при $\sigma_{\text{ср}} = -7$ МПа, $s = 77$ МПа и $N = 1$ (см. рис. 1, а). При $\Delta_n = 10$ мкм образуются σ_{11} , изменяющиеся в диапазоне 376 МПа — от 156 (КТ20) до -220 МПа (КТ1) при $\sigma_{\text{ср}} = -61$ МПа, $s = 107$ МПа и $N = 4$. При $\Delta_n = 15$ мкм формируются σ_{11} с диапазоном изменения 427 МПа — от 118 (КТ20) до -309 МПа (КТ1) при $\sigma_{\text{ср}} = -112$ МПа, $s = 119$ МПа и $N = 4$.

Напряжения σ_{22} при $\Delta_n = 5$ мкм изменяются в диапазоне 377 МПа — от 163 (КТ23) до -214 МПа (КТ18) при $\sigma_{\text{ср}} = 22$ МПа, $s = 70$ МПа и $N = 6$ (см. рис. 1, б). При $\Delta_n = 10$ мкм в поверхности зерна формируются σ_{22} с диапазоном изменения 519 МПа — от 231 (КТ23) до -288 МПа (КТ18) при $\sigma_{\text{ср}} = 18$ МПа, $s = 96$ МПа и $N = 4$. При $\Delta_n = 15$ мкм образуются σ_{22} , изменяющиеся в диапазоне 672 МПа — от 268 (КТ23) до -304 МПа (КТ18) при $\sigma_{\text{ср}} = 23$ МПа, $s = 58$ МПа и $N = 2$.

Напряжения σ_{12} при $\Delta_n = 5$ мкм изменяются в диапазоне 217 МПа — от 448 (КТ8) до 665 МПа (КТ20) при $\sigma_{\text{ср}} = 521$ МПа, $s = 70$ МПа и $N = 0$

(см. рис. 1, в). При $\Delta_n = 10$ мкм образуются σ_{12} , изменяющиеся в диапазоне 306 МПа — от 439 (КТ10) до 745 МПа (КТ20) при $\sigma_{\text{ср}} = 542$ МПа, $s = 106$ МПа и $N = 0$. При $\Delta_n = 15$ мкм формируются σ_{12} , которые изменяются в диапазоне 346 МПа — от 433 (КТ10) до 779 МПа (КТ20) при $\sigma_{\text{ср}} = 552$ МПа, $s = 122$ МПа и $N = 0$.

Интенсивность напряжений σ_i при $\Delta_n = 5$ мкм изменяется в диапазоне 382 МПа — от 779 (КТ8) до 1161 МПа (КТ20) при $\sigma_{\text{ср}} = 907$ МПа, $s = 124$ МПа (см. рис. 1, г). При $\Delta_n = 10$ мкм диапазон изменения σ_i составляет 528 МПа — от 770 (КТ10) до 1298 МПа (КТ20) при $\sigma_{\text{ср}} = 951$ МПа, $s = 183$ МПа. При $\Delta_n = 15$ мкм σ_i изменяется в диапазоне 584 МПа — от 770 (КТ10) до 1354 МПа (КТ20) при $\sigma_{\text{ср}} = 976$ МПа, $s = 209$ МПа.

Результаты расчетов σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} , и σ_i в поверхностном слое МФЗ показаны на рис. 2. Установлено, что напряжения σ_{11} при $\Delta_n = 5$ мкм изменяются в диапазоне 340 МПа — от 148 (КТ28) до -192 МПа (КТ33) при $\sigma_{\text{ср}} = -8$ МПа, $s = 112$ МПа и $N = 4$ (см. рис. 2, а). При $\Delta_n = 10$ мкм формируются σ_{11} , изменяющиеся в диапазоне 348 МПа — от 114 (КТ40) до -234 МПа (КТ33) при $\sigma_{\text{ср}} = -53$ МПа, $s = 111$ МПа и $N = 4$. При $\Delta_n = 15$ мкм формируются σ_{11} с диапазоном изменения 364 МПа — от 94 (КТ40) до -270 МПа (КТ33) при $\sigma_{\text{ср}} = -87$ МПа, $s = 117$ МПа и $N = 4$.

Напряжения σ_{22} при $\Delta_n = 5$ мкм изменяются в диапазоне 369 МПа — от 160 (КТ29) до -209 МПа (КТ32) при $\sigma_{\text{ср}} = -9$ МПа, $s = 103$ МПа и $N = 4$ (см. рис. 2, б). При $\Delta_n = 10$ мкм формируются σ_{22} с диапазоном изменения 364 МПа — от 152 (КТ29) до -212 МПа (КТ32) при $\sigma_{\text{ср}} = -26$ МПа, $s = 102$ МПа и $N = 4$. При $\Delta_n = 15$ мкм образуются σ_{22} , изменяющиеся в диапазоне 359 МПа — от 150 (КТ29) до -209 МПа (КТ32) при $\sigma_{\text{ср}} = -26$ МПа, $s = 89$ МПа и $N = 4$.

Напряжения σ_{12} при $\Delta_n = 5$ мкм изменяются в диапазоне 124 МПа — от 323 (КТ41) до 447 МПа (КТ37) при $\sigma_{\text{ср}} = 384$ МПа, $s = 42$ МПа и $N = 0$ (см. рис. 2, в). При $\Delta_n = 10$ мкм формируются σ_{12} , изменяющиеся в диапазоне 127 МПа — от 312 (КТ29) до 439 МПа (КТ37) при $\sigma_{\text{ср}} = 383$ МПа, $s = 40$ МПа и $N = 0$. При $\Delta_n = 15$ мкм формируются напряжения с диапазоном изменения 121 МПа — от 302 (КТ29) до 441 МПа (КТ25) при $\sigma_{\text{ср}} = 382$ МПа, $s = 40$ МПа и $N = 0$.

Интенсивность напряжений σ_i в этом поверхностном слое при $\Delta_n = 5$ мкм изменяется в диапазоне 214 МПа — от 562 (КТ41) до 776 МПа (КТ36) при $\sigma_{\text{ср}} = 676$ МПа, $s = 69$ МПа (см. рис. 2, г). При $\Delta_n = 10$ мкм диапазон изменения σ_i составляет

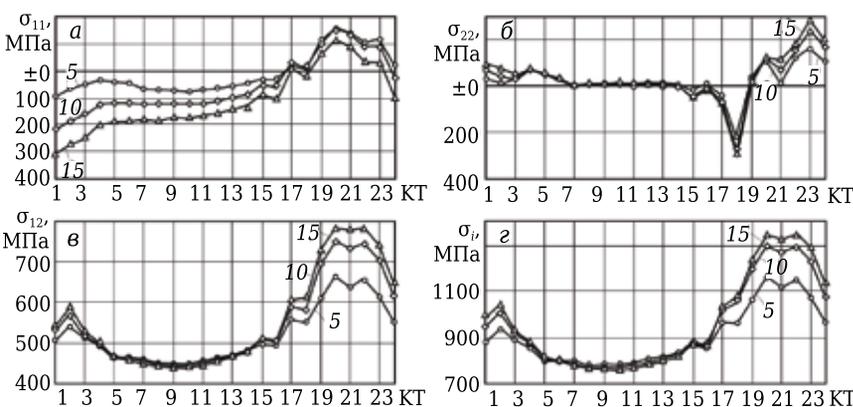


Рис. 1. Влияние толщины TiC-покрытия Δ_n (указана на кривых, мкм) на напряженное состояние поверхности 3 в $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiC-Y}_2\text{O}_3$ -керамике

207 МПа — от 557 (КТ29) до 764 МПа (КТ36) при $\sigma_{cp} = 677$ МПа, $s = 65$ МПа. При $\Delta_n = 15$ мкм σ_i изменяется в диапазоне 225 МПа — от 551 (КТ29) до 776 МПа (КТ25) при $\sigma_{cp} = 679$ МПа, $s = 65$ МПа.

Результаты расчетов σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i в поверхностном слое МФМ показаны на рис. 3. При $\Delta_n = 5$ мкм в этой поверхности формируются напряжения σ_{11} , изменяющиеся в диапазоне 417 МПа — от 206 (КТ59) до -211 МПа (КТ51) при $\sigma_{cp} = 17$ МПа, $s = 137$ МПа и $N = 2$ (см. рис. 3, а). При $\Delta_n = 10$ мкм образуются σ_{11} , изменяющиеся в диапазоне 452 МПа — от 201 (КТ59) до -251 МПа (КТ50) при $\sigma_{cp} = -26$ МПа, $s = 143$ МПа и $N = 2$. При $\Delta_n = 15$ мкм формируются σ_{11} с диапазоном изменения 477 МПа — от 184 (КТ59) до -293 МПа (КТ50) при $\sigma_{cp} = 64$ МПа, $s = 148$ МПа и $N = 3$.

Напряжения σ_{22} при $\Delta_n = 5$ мкм изменяются в диапазоне 308 МПа — от -74 (КТ50) до 234 МПа (КТ47) при $\sigma_{cp} = 49$ МПа, $s = 86$ МПа и $N = 2$ (см. рис. 3, б). При $\Delta_n = 10$ мкм формируются σ_{22} с диапазоном изменения 314 МПа — от -78 (КТ50) до 236 МПа (КТ43) при $\sigma_{cp} = 43$ МПа, $s = 97$ МПа и $N = 2$. При $\Delta_n = 15$ мкм образуются σ_{22} , изменяющиеся в диапазоне 340 МПа — от -75 (КТ50) до 265 МПа (КТ43) при $\sigma_{cp} = 46$ МПа, $s = 103$ МПа и $N = 2$.

Напряжения σ_{12} при $\Delta_n = 5$ мкм изменяются в диапазоне 290 МПа — от 343 (КТ50) до 633 МПа (КТ43) при $\sigma_{cp} = 428$ МПа, $s = 68$ МПа и $N = 0$ (см. рис. 3, в). При $\Delta_n = 10$ мкм образуются σ_{12} , изменяющиеся в диапазоне 310 МПа — от 340 (КТ50) до 650 МПа (КТ43) при $\sigma_{cp} = 424$ МПа, $s = 74$ МПа и $N = 0$. При $\Delta_n = 15$ мкм формируются σ_{12} с диапазоном изменения 312 МПа — от 339 (КТ46) до 651 МПа (КТ43) при $\sigma_{cp} = 421$ МПа, $s = 76$ МПа и $N = 0$.

Интенсивность напряжений σ_i при $\Delta_n = 5$ мкм изменяется в диапазоне 488 МПа — от 620 (КТ50) до 1108 МПа (КТ43) при $\sigma_{cp} = 755$ МПа, $s = 115$ МПа (см. рис. 3, г). При $\Delta_n = 10$ мкм σ_i изменяется в диапазоне 529 МПа — от 621 (КТ49) до 1150 МПа (КТ43) при $\sigma_{cp} = 753$ МПа, $s = 124$ МПа. При $\Delta_n = 15$ мкм σ_i изменяется в диапазоне 541 МПа — от 623 (КТ46) до 1164 МПа (КТ43) при $\sigma_{cp} = 754$ МПа, $s = 126$ МПа.

Результаты расчетов σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i в поверхностном

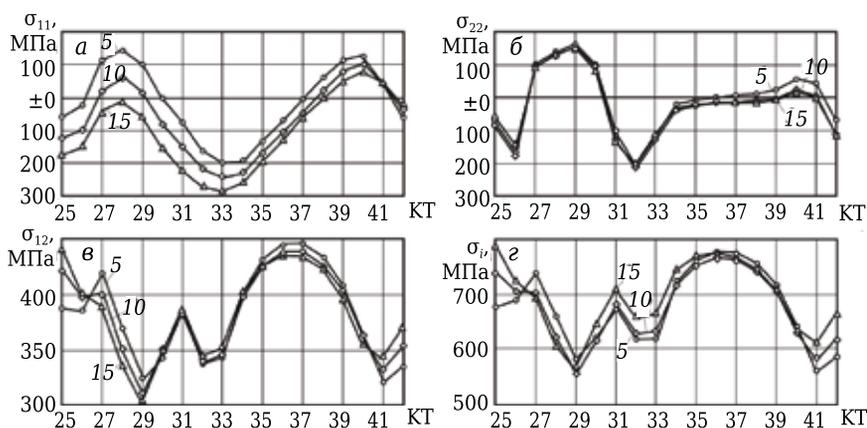


Рис. 2. Влияние толщины TiC-покрытия Δ_n (указана на кривых, мкм) на напряженное состояние поверхности МФЗ в Si_3N_4 -TiC- Y_2O_3 -керамике

слое М показаны на рис. 4. Установлено, что при $\Delta_n = 5$ мкм в нем формируются σ_{11} , изменяющиеся в диапазоне 243 МПа — от 98 (КТ77) до -145 МПа (КТ69) при $\sigma_{cp} = -9$ МПа, $s = 85$ МПа и $N = 4$ (см. рис. 4, а). При $\Delta_n = 10$ мкм образуются σ_{11} , изменяющиеся в диапазоне 270 МПа — от 79 (КТ77) до -191 МПа (КТ69) при $\sigma_{cp} = -60$ МПа, $s = 84$ МПа и $N = 4$. При $\Delta_n = 15$ мкм формируются σ_{11} с диапазоном изменения 297 МПа — от 61 (КТ77) до -236 МПа (КТ68) при $\sigma_{cp} = -99$ МПа, $s = 91$ МПа и $N = 2$.

Напряжения σ_{22} при $\Delta_n = 5$ мкм изменяются в диапазоне 236 МПа — от -95 (КТ69) до 141 МПа (КТ64) при $\sigma_{cp} = 9$ МПа, $s = 74$ МПа и $N = 4$ (см. рис. 4, б). При $\Delta_n = 10$ мкм формируются σ_{22} с диапазоном изменения 260 МПа — от -126 (КТ78) до 134 МПа (КТ64) при $\sigma_{cp} = 7$ МПа, $s = 78$ МПа и $N = 2$. При $\Delta_n = 15$ мкм образуются σ_{22} , изменяющиеся в диапазоне 259 МПа — от -126 (КТ78) до 133 МПа (КТ64) при $\sigma_{cp} = -8$ МПа, $s = 78$ МПа и $N = 2$.

Напряжения σ_{12} при $\Delta_n = 5$ мкм изменяются в диапазоне 102 МПа — от 361 (КТ67) до 463 МПа (КТ62) при $\sigma_{cp} = 403$ МПа, $s = 29$ МПа и $N = 0$ (см. рис. 4, в). При $\Delta_n = 10$ мкм образуются σ_{12} ,

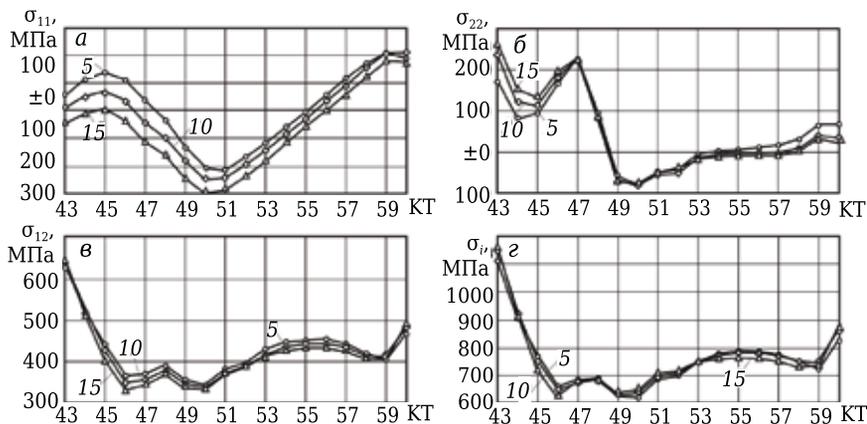


Рис. 3. Влияние толщины TiC-покрытия Δ_n (указана на кривых, мкм) на напряженное состояние поверхности МФМ в Si_3N_4 -TiC- Y_2O_3 -керамике

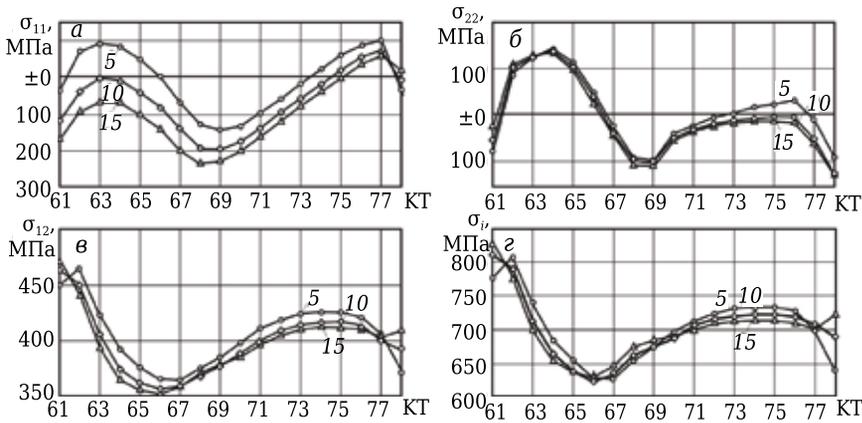


Рис. 4. Влияние толщины TiC-покрытия Δ_n (указана на кривых, мкм) на напряженное состояние поверхности М в $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiC-Y}_2\text{O}_3$ -керамике

изменяющиеся в диапазоне 108 МПа — от 356 (КТ66) до 464 МПа (КТ61) при $\sigma_{cp} = 399$ МПа, $s = 30$ МПа и $N = 0$. При $\Delta_n = 15$ мкм формируются σ_{12} с диапазоном изменения 119 МПа — от 352 (КТ66) до 471 МПа (КТ61) при $\sigma_{cp} = 396$ МПа, $s = 31$ МПа и $N = 0$.

Интенсивность напряжений σ_i при $\Delta_n = 5$ мкм изменяется в диапазоне 178 МПа — от 629 (КТ66) до 807 МПа (КТ62) при $\sigma_{cp} = 703$ МПа, $s = 50$ МПа (см. рис. 4, г). При $\Delta_n = 10$ мкм σ_i изменяется в диапазоне 187 МПа — от 624 (КТ66) до 811 МПа (КТ61) при $\sigma_{cp} = 700$ МПа, $s = 49$ МПа. При $\Delta_n = 15$ мкм σ_i изменяется в диапазоне 200 МПа — от 630 (КТ66) до 830 МПа (КТ61) при $\sigma_{cp} = 702$ МПа, $s = 48$ МПа.

Анализ результатов показывает, что влияние толщины покрытия на показатели неоднородности σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i в поверхностном слое керамики неоднозначно. Характер этого влияния зависит от состояния поверхности элементов нитридной керамики и расположения КТ на ней. В качестве примера на рис. 5 показаны зависимости изменения σ_i в КТ разных поверхностей структурных элементов нитридной керамики. Видно, что увеличение Δ_n с 5 до 15 мкм в КТ20 поверхности 3 приводит к возрастанию

σ_i в 1,2 раза (с 1161 до 1354 МПа), в КТ11 — к некоторому уменьшению (с 789 до 778 МПа), а в КТ16 σ_i практически не изменяется (см. рис. 5, а). В КТ42 поверхности МФЗ при увеличении Δ_n с 5 до 15 мкм значения σ_i увеличиваются в 1,1 раза (с 589 до 653 МПа), в КТ34 практически не изменяются, а в КТ38 уменьшаются с 755 до 732 МПа (см. рис. 5, б). В КТ43 поверхности МФМ σ_i увеличивается в 1,1 раза (с 1108 до 1164 МПа), в КТ47 напряжения σ_i практически не изменяются, в КТ45 уменьшаются с 765 до 720 МПа (см. рис. 5, в). В КТ61 поверхности М σ_i увеличиваются в 1,1 раза (с 779 до 830 МПа), в КТ70 практически не изменяются, в КТ73 уменьшаются от 731 до 714 МПа (см. рис. 5, г).

В систематизированном виде показатели структурной неоднородности σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i в поверхностных элементах нитридной керамики с разной толщиной TiC-покрытия под действием распределенной силы $P = 4,0 \cdot 10^8$ Па приведены в таблице. Анализ приведенных данных показывает, что толщина покрытия оказывает сложное влияние на изменение напряженного состояния поверхностного слоя нитридной керамики под действием распределенной силы. Наиболее чувствительным к увеличению толщины TiC-покрытия является напряжение σ_{11} . В поверхностных слоях 3, МФЗ, МФМ и М максимальные значения σ_{11} увеличиваются в 1,9, 1,4, 1,4 и 1,6 раза; диапазон изменения в 1,7, 1,1, 1,1 и 1,2 раза; средние значения в 16, 11, 3,8 и 11 раз и стандартное отклонение в 1,5, 1,04, 1,1 и 1,07 раза соответственно. Изменение Δ_n приводит к увеличению числа смен знака для напряжений σ_{11} в поверхностных 3 и МФМ с 1 до 4 и с 2 до 3 соответственно.

В МФЗ этот показатель не изменяется, а на поверхности М уменьшается с 4 до 2. Положительное влияние увеличения Δ_n проявляется также в изменении максимальных напряжений σ_{11} с растягивающих на сжимающие в поверхностном слое 3.

С увеличением толщины покрытия максимальные напряжения σ_{22} в поверхностных слоях 3 и МФМ увеличиваются в 1,4 и 1,1 раза. В МФЗ этот по-

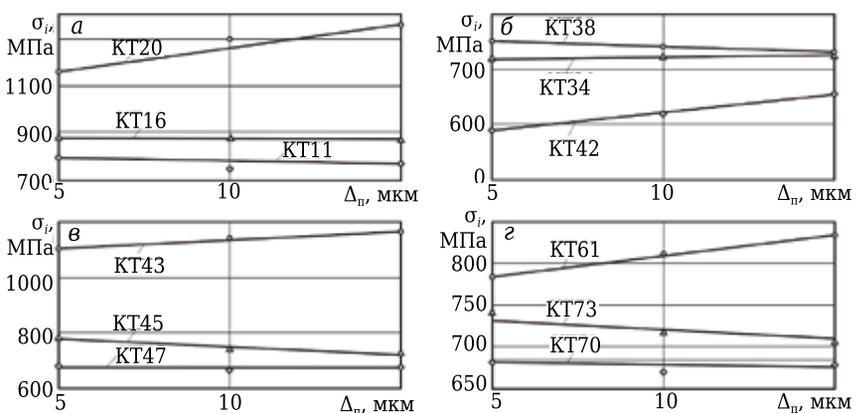


Рис. 5. Влияние толщины TiC-покрытия Δ_n на σ_i в КТ поверхностей 3 (а), МФЗ (б), МФМ (в) и М (г)

Показатели	σ_{11}			σ_{22}			σ_{12}			σ_i		
	при толщине покрытия Δ_n , мкм											
	5	10	15	5	10	15	5	10	15	5	10	15
<i>Поверхность зерна, примыкающая к межзеренной фазе (З)</i>												
Σ	256	376	427	377	519	672	217	306	346	382	528	584
σ_{\max}	161	-220	-309	-214	-288	-304	665	745	779	1161	1298	1354
σ_{\min}	-95	156	118	163	231	268	448	439	433	779	770	770
$\sigma_{\text{ср}}$	-7	-61	-112	22	18	23	521	542	552	907	951	976
N	1	4	4	6	4	2	0	0	0	-	-	-
s	77	107	119	70	96	58	70	106	122	124	183	209
<i>Поверхность межзеренной фазы, примыкающая к зерну (МФЗ)</i>												
Σ	340	348	364	369	364	359	124	127	121	214	207	225
σ_{\max}	-192	-234	-270	-209	-212	-209	447	439	441	776	764	776
σ_{\min}	148	114	94	160	152	150	323	312	302	562	557	551
$\sigma_{\text{ср}}$	-8	-53	-87	-9	-26	-26	384	383	382	676	677	679
N	4	4	4	4	4	4	0	0	0	-	-	-
s	112	111	117	103	102	89	42	40	40	69	65	65
<i>Поверхность межзеренной фазы, примыкающая к матрице (МФМ)</i>												
Σ	417	452	477	308	314	340	290	310	312	488	529	541
σ_{\max}	-211	-251	-293	234	236	265	633	650	651	1108	1150	1164
σ_{\min}	206	201	184	-74	-78	-75	343	340	339	620	621	623
$\sigma_{\text{ср}}$	17	-26	64	49	43	46	428	424	421	755	753	754
N	2	2	3	2	2	2	0	0	0	-	-	-
s	137	143	148	86	97	103	68	74	76	115	124	126
<i>Поверхность матрицы, примыкающая к межзеренной фазе (М)</i>												
Σ	243	270	297	236	260	259	102	108	119	178	187	200
σ_{\max}	-145	-191	-236	141	134	133	463	464	471	807	811	830
σ_{\min}	98	79	61	-95	-126	-126	361	356	352	629	624	630
$\sigma_{\text{ср}}$	-9	-60	-99	9	7	-8	403	399	396	703	700	702
N	4	4	2	4	2	2	0	0	0	-	-	-
s	85	84	91	74	78	78	29	30	31	50	49	48

казатель не изменяется, а в М уменьшается в 1,1 раза. Диапазон изменения σ_{22} увеличивается в 3, МФМ и М в 1,8, 1,1 и 1,1 раза, в МФЗ этот показатель уменьшается в 1,03 раза. Увеличиваются средние значения σ_{22} в МФЗ в 3 раза, а в 3, МФМ и М средние значения σ_{22} практически не изменяются. Стандартное отклонение σ_{22} в 3 и МФЗ уменьшается в 1,2 и 1,2 раза, в МФМ этот показатель увеличивается в 1,2 раза, а в М практически не изменяется. Изменение толщины покрытия уменьшает число смен знака σ_{22} в 3 и М с 6 до 2 и с 4 до 2 соответственно.

С увеличением Δ_n увеличиваются максимальные значения σ_{12} в 3 в 1,2 раза, в МФЗ, МФМ и М этот показатель практически не изменяется. Диапазон изменения σ_{12} увеличивается в 3, МФМ и М в 1,6, 1,1 и 1,2 раза, в МФЗ этот показатель уменьшается в 1,02 раза. Средние значения σ_{12} в 3 увеличиваются в 1,06 раза, а в МФМ, МФЗ и М практически не изменяются, имея тенденцию к уменьшению. Стандартное отклонение σ_{12} в 3 и МФМ увеличивается в 1,7 и 1,1 раза, а в МФЗ и М этот показатель практически не изменяется.

Увеличение толщины покрытия приводит к увеличению максимальных значений интенсивности напряжений σ_i в 3, МФМ и М в 1,2, 1,05 и 1,03 раза, в МФЗ $\sigma_{i\max}$ не изменяются. Диапазон изменения σ_i увеличивается в 3, МФЗ, МФМ и М в 1,5, 1,05, 1,1 и 1,1 раза. Средние значения σ_i

в 3 увеличиваются в 1,1 раза, а в МФМ, МФЗ и М практически не изменяются. Стандартное отклонение σ_i в 3 и МФМ увеличивается в 1,7 и 1,1 раза, а в МФЗ и М этот показатель практически не изменяется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных численных экспериментов установлено, что увеличение толщины TiC-покрытия с 5 до 15 мкм приводит к сложной трансформации напряженного состояния поверхностного слоя керамики системы Si_3N_4 -TiC- Y_2O_3 под действием распределенной силовой нагрузки. Выявлено, что увеличение толщины TiC-покрытия приводит к повышению показателей неоднородности σ_i и неоднозначному изменению показателей неоднородности σ_{11} , σ_{22} и σ_{12} в поверхностном слое нитридной керамики. Столь сложный характер влияния толщины TiC-покрытия на изменение напряженного состояния поверхностного слоя нитридной керамики под действием распределенной силы требует его более детального изучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках соглашения 14-29-00297 от 6 августа 2014 г..

Библиографический список

1. **Pakuła, D.** Structure and properties of the Si₃N₄ nitride ceramics with hard wear resistant coatings / *D. Pakuła, L. A. Dobrzański, K. Gołombek [et al.] // J. Materials Processing Technology.* — 2004. — Vol. 157/158. — P. 388–393.
2. **Supancic, P.** Strength tests on silicon nitride balls / *P. Supancic, R. Danzer, W. Harrer [et al.] // Key Engineering Materials.* — 2009. — Vol. 409. — P. 193–200.
3. **Кузин, В. В.** Работоспособность режущих инструментов из нитридной керамики при обработке чугунов / *В. В. Кузин // Вестник машиностроения.* — 2004. — № 5. — С. 39–43.
Kuzin, V. V. Effectiveness of the nitride ceramic cutting tools in machining the gray irons / *V. V. Kuzin // Russian Engineering Research.* — 2004. — Vol. 24, № 5. — P. 21–27.
4. **Telle, R.** Design, construction and performance of silicon nitride tool parts in steel thixoforming / *R. Telle, S. Muenstermann, C. Beyer // Solid State Phenomena.* — 2006. — Vols. 116/117. — P. 690–695.
5. **Huang, Y.** Flexure creep behaviors of Si₃N₄/BN laminated ceramic composites produced by rollin / *Y. Huang, S. K. Zhao, C. W. Li [et al.] // Key Engineering Materials.* — 2003. — Vol. 249. — P. 15–24.
6. **Tian, X.** Friction and wear characteristics of SiC and Si₃N₄ ceramics against ZrO₂ ceramic under dry friction / *X. Tian, B. Lin, W. L. Zhang // Key Engineering Materials.* — 2005. — Vols. 280–283. — P. 1319–1322.
7. **Danzer, R.** Silicon nitride tools for hot rolling of high-alloyed steel and superalloy wires / *R. Danzer, M. Lengauer, D. Rubeša [et al.] // Key Engineering Materials.* — 2009. — Vol. 409. — P. 43–54.
8. **Kuzin, V.** Designing of detailstaking into account degradation of structural ceramics at exploitation / *V. Kuzin, S. Grigoriev, M. Volosova, M. Fedorov // Applied Mechanics and Materials.* — 2015. — Vols. 752/753. — P. 268–271.
9. **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.
Kuzin, V. V. Stress inhomogeneity in a ceramic surface layer under action of an external load. Part 1. Effect of complex mechanical loading / *V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, V. N. Ermolin // Refractories and Industrial Ceramics.* — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 416–419.
10. **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.
Kuzin, V. V. Stress inhomogeneity in a ceramic surface layer under action of an external load. Part 3. Effect of a distributed force load / *V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, V. N. Ermolin // Refractories and Industrial Ceramics.* — 2014. — Vol. 55, № 1. — P. 36–39.
11. **Балохонов, Р. Р.** Иерархическое моделирование неоднородной деформации и разрушения материалов композиционной структуры / *Р. Р. Балохонов // Физическая мезомеханика.* — 2009. — Т. 12, № 5. — С. 45–55.
12. **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.
Grigor'ev, S. N. Influence of loads on the stress-strain state of aluminum-oxide ceramic cutting plates / *S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin, D. Burton [et al.] // Russian Engineering Research.* — 2012. — Vol. 32, № 1. — P. 61–67.
13. **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.
Grigor'ev, S. N. Stress-strain state of a coated nitride-ceramic tool / *S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin, M. A. Volosova // Russian Engineering Research.* — 2012. — Vol. 32, № 7/8. — P. 561–566.
14. **Grigoriev, S.** The stress-strained state of ceramic tools with coating / *S. Grigoriev, V. Kuzin, D. Burton, D. Batako // Proceedings of the 37th International MATADOR 2012 Conference 2013.* — С. 181–184.
15. **Волосова, М. А.** Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике. Часть 2. Действует сосредоточенная сила / *М. А. Волосова, С. Н. Григорьев, В. В. Кузин // Новые огнеупоры.* — 2014. — № 10. — С. 77–82.
Volosova, M. A. Effect of titanium nitride coatings on stress structural inhomogeneity in oxide-carbide ceramic. Part 2. Concentrated force action / *M. A. Volosova, S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin // Refractories and Industrial Ceramics.* — 2015. — Vol. 55, № 5. — P. 487–491.
16. **Волосова, М. А.** Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике. Часть 3. Действует распределенная силовая нагрузка / *М. А. Волосова, С. Н. Григорьев, В. В. Кузин // Новые огнеупоры.* — 2014. — № 12. — С. 35–40.
Volosova, M. A. Effect of titanium nitride coating on stress structural inhomogeneity in oxide-carbide ceramic. Part 3. Action of distributed force load / *M. A. Volosova, S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin // Refractories and Industrial Ceramics.* — 2015. — Vol. 55, № 6. — P. 565–569.
17. **Zhijian, P.** Hard and wear-resistant titanium nitride films for ceramic cutting tools by pulsed high energy density plasma / *P. Zhijian, M., Hezhuo, W. Wei [et al.] // Surface and Coatings Technology.* — 2003 — Vol. 166, № 2. — P. 183–188.
18. **Kuzin, V.** Tool life and wear mechanism of coated Si₃N₄ ceramic tools in turning grey cast iron / *V. Kuzin, S. Grigoriev // Key Engineering Materials.* — 2014. — Vol. 581. — P. 14–17.
19. **Long, Y.** Cutting performance and wear mechanism of Ti–Al–N/Al–Cr–O coated silicon nitride ceramic cutting inserts / *Y. Long, J. Zeng, W. Shanghua // Ceramics International.* — 2014. — Vol. 40, № 7. Part. A. — P. 9615–9620.
20. **Кузин, В. В.** Трансформация напряженного состояния поверхностного слоя нитридной керамики при изменении толщины TiC-покрытия. Вариант нагружения — сосредоточенная силовая нагрузка / *В. В. Кузин, М. Ю. Фёдоров // Новые огнеупоры.* — 2016. — № 8. — С. 59–65.
21. **Kuzin, V.** Method of investigation of the stress-strain state of surface layer of machine elements from a sintered nonuniform material / *V. Kuzin, S. Grigoriev // Applied Mechanics and Materials.* — 2014. — Vol. 486. — P. 32–35. ■

Получено 07.09.16

© В. В. Кузин, М. Ю. Фёдоров, М. А. Волосова, 2016 г.

К. Т. Н. Ю. Г. Овсянников, К. Т. Н. А. Б. Гольцов, А. С. Семенов,
д. Т. Н. К. И. Логачёв (✉), д. Т. Н. В. А. Уваров

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

УДК 533.6:628.5

СНИЖЕНИЕ ЭНЕРГОЕМКОСТИ АСПИРАЦИОННЫХ СИСТЕМ ЗА СЧЕТ ПРИНУДИТЕЛЬНОЙ РЕЦИРКУЛЯЦИИ

Предлагается способ снижения пылевого выброса и энергоемкости аспирационной системы путем совершенствования организации принудительной подачи рециркуляционного воздуха в перегрузочный желоб. Часть аспирируемого воздуха подается в перегрузочный желоб, способствуя снижению объемов эжектируемого воздуха, увлекаемого потоком сыпучего материала. При помощи компьютерного моделирования исследуется влияние геометрических параметров и расхода рециркуляционной струи на объем эжектируемого воздуха.

Ключевые слова: обеспыливающая вентиляция, аспирируемое укрытие, рециркуляция, выбросы пыли, объемный расход, сыпучие материалы, увлечение воздуха потоком твердых частиц.

ВВЕДЕНИЕ

Технологические процессы производства и переработки сыпучих материалов в различных отраслях промышленности (строительной, горнорудной, металлургической, угольной и др.) сопровождаются интенсивным выделением пыли [1–3], основной причиной которого является эжекция — увлечение потоком сыпучего материала воздуха, что обусловило значительный научный интерес к этому явлению [4–8].

Наиболее эффективный способ борьбы с пылевыделением — применение систем комплексного обеспыливания, которые включают аспирационные системы (АС), средства борьбы с вторичным пылевыделением и общеобменную вентиляцию.

Наряду с большим пылевым выбросом в атмосферу, негативно сказывающимся на экологической обстановке, эксплуатация АС требует существенных прямых энергозатрат, которые в ряде случаев могут достигать 20 % от технологических мощностей [9, 10]. В холодный период времени эксплуатация АС обуславливает рост теплопотребления на подогрев приточного воздуха. Энергоемкость АС в значительной степени зависит от расхода аспирируемого воздуха, основными составляющими которого являются объемы эжектируемого и просасываемого через неплотности укрытия воздуха.

Одним из перспективных направлений совершенствования проточных АС (рис. 1, а), позволяющих значительно сократить выброс

запыленного воздуха в атмосферу, является рециркуляция — возврат в перегрузочный желоб части аспирируемого воздуха. Рециркуляция может быть организована по естественной и принудительной схемам.

Перепад давлений, возникающий по высоте перегрузочного желоба, позволяет осуществлять естественную рециркуляцию за счет устройства байпасных (обводных) каналов [11] либо за счет использования перфорированной загрузочной трубы, содержащейся в круглой байпасной камере [12, 14].

В отличие от естественной, принудительная рециркуляция позволяет более существенно снизить выброс из АС и довести его до величины, обусловленной неплотностями укрытий, а также влиять на процесс формирования эжектируемого потока воздуха.

Цель работы — численное обоснование предлагаемого способа подачи рециркуляционного потока, позволяющего влиять на процесс формирования объемов эжектируемого воздуха.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ. МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Анализ аэродинамики существующих систем свидетельствует о недостаточности внимания, уделяемого вопросам рациональной организации подачи рециркуляционного воздуха в перегрузочные желоба. Существующие способы, как правило, сводятся к своеобразному замещению эжектируемого потока воздуха рециркуляционным (рис. 1, б). При этом производительность системы по воздуху в лучшем случае остается неизменной.

В работе [15] установлено, что снижению объемов аспирации $Q_{ж}$ рециркуляционной системы способствует рост гидравлического со-



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

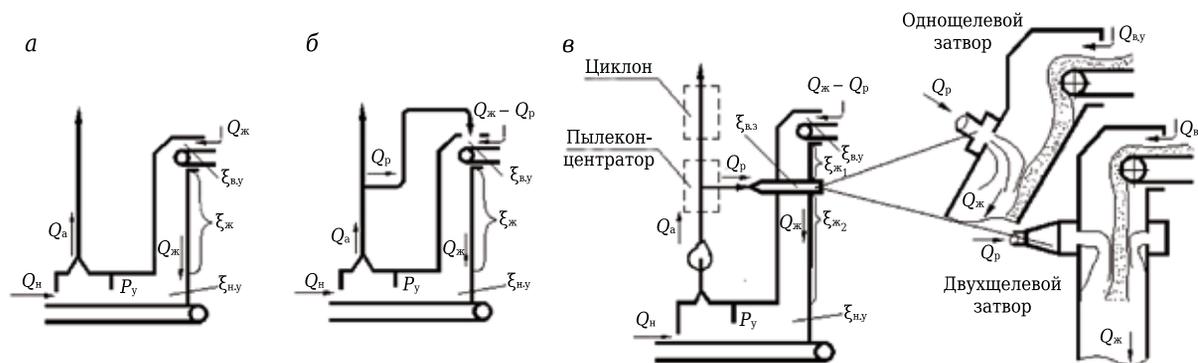


Рис. 1. Принципиальные схемы аспирационных систем: *а* — проточной, *б* и *в* — с принудительной рециркуляцией; $\xi_{в,з}$, $\xi_{ж,1}$, $\xi_{ж,2}$, $\xi_{н,у}$, $\xi_{в,у}$ — коэффициенты местных сопротивлений воздушного затвора, желоба до и после воздушного затвора, нижнего и верхнего укрытия соответственно; Q_a , $Q_ж$, Q_p и Q_n — объемы аспирируемого, эжектируемого, рециркуляционного и просасываемого через неплотности укрытия воздуха соответственно; P_y — разрежение в укрытии

противления тракта верхнее укрытие – желоб – нижнее укрытие, для обеспечения которого предлагается принципиально новый способ подачи рециркуляционного потока в перегрузочный желоб и устройства его реализации — однощелевой и двухщелевой воздушные затворы (рис. 1, в).

Рециркуляционный воздух подается в желоб в виде плоских струй, направленных под углом 90° к потоку, эжектируемому перегружаемым материалом. Таким образом в сечении желоба создается дополнительное аэродинамическое сопротивление — воздушный затвор, свободно пропускающий перегружаемый материал и препятствующий движению эжектируемого воздуха.

Для повышения эффективности работы рециркуляционного распределителя нами предлагается осуществлять подачу рециркуляционного потока под углом α (рис. 2) к направлению эжектируемого потока воздуха. В эксперименте рассматривается двухщелевой затвор для вертикального желоба. При этом основная задача

— исследование потенциальной эффективности данного способа подачи — была решена нами в ходе численного эксперимента в программном комплексе COSMOSFloWorks. Для моделирования использовали уравнения неразрывности, Навье – Стокса и энергии стационарного пространственного течения в соответствии с $k-\epsilon$ моделью турбулентности.

В процессе эксперимента по исследованию рециркуляции решается внутренняя стационарная задача движения воздуха в полости вертикального желоба (высота 1000 мм, сечение 300×300 мм) от верхнего до нижнего укрытия (см. рис. 2). Для решения задачи были приняты начальные (физические параметры среды, характерные для нормальных условий) и граничные условия исследуемой модели (см. рис. 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В центральном композиционном плане, используемом в методике планирования эксперимента, приняты следующие факторы: угол наклона струи рециркуляционного воздуха α , расход рециркуляционного воздуха Q_p и положение затвора по высоте x/y . При этом задача решалась при разности давлений ΔP между поверхностями 1 (15 Па) и 4 (30 Па).

При отсутствии подачи воздуха (рис. 3) через рециркуляционный двухщелевой затвор получены следующие расходы эжекционного воздуха:

ΔP	30	25	20	15	10	5
$Q_ж$, м ³ /с.....	0,58	0,52	0,47	0,41	0,33	0,27

В процессе эксперимента фиксировали выходные величины (отклики) расхода воздуха в желобе аспирационного укрытия $Q_ж$.

В таблице приведены основные результаты проведенных экспериментов. На рис. 4, 5 представлены функции отклика $Q_ж = f(\alpha; Q_p; x/y)$. Данные функции отклика адекватно отражают модель при следующих диапазонах варь-

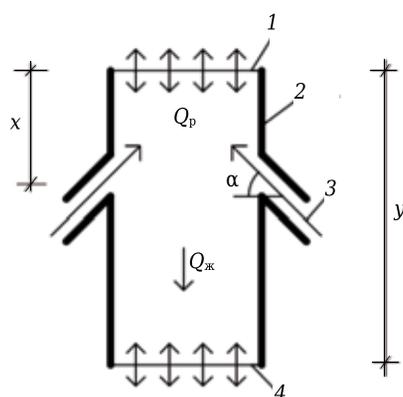


Рис. 2. Граничные условия численного эксперимента: 1 — поверхность входа эжектируемого потока (давление 101325 Па); 2 — стенка аспирационного укрытия; 3 — вход рециркуляционного воздуха в аспирационное укрытие; 4 — поверхность выхода эжектируемого потока (давление 101310 и 101295 Па)

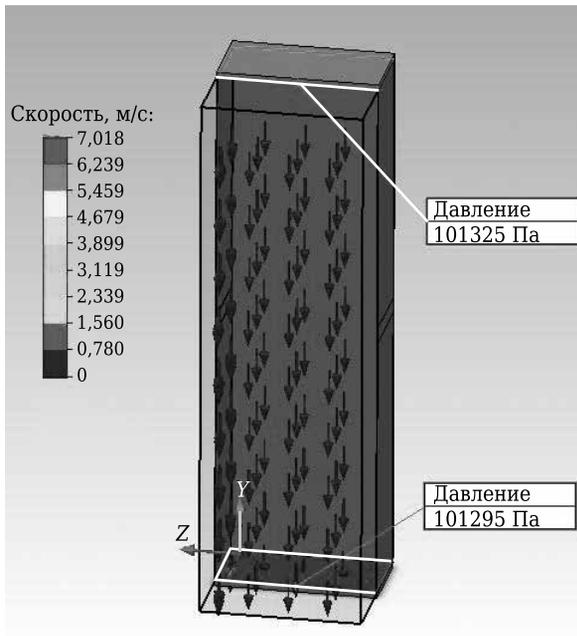


Рис. 3. Поле скоростей в загрузочном желобе при отсутствии встречной струи

руемых факторов: $Q_p = 0,1 \div 0,2 \text{ м}^3/\text{с}$; $\alpha = 30 \div 60^\circ$; $x/y = 0,3 \div 0,7$. Поле скоростей воздуха показано на рис. 6.

На основании полученных результатов численного эксперимента установлено:

Результаты проведенных экспериментов

Эксперимент	Факторы			Отклики	
	α	Q_p	x/y	$Q_{ж}$ при $\Delta P = 15 \text{ Па}$	$Q_{ж}$ при $\Delta P = 30 \text{ Па}$
1	60	0,2	0,7	-0,08	0,04
2	45	0,15	0,5	0,06	0,19
3	45	0,15	0,836	0,05	0,19
4	30	0,2	0,7	0,10	0,21
5	60	0,2	0,3	0,02	0,08
6	19,77	0,15	0,5	0,14	0,33
7	60	0,1	0,3	0,11	0,35
8	60	0,1	0,7	0,13	0,29
9	45	0,15	0,164	-0,03	0,30
10	45	0,066	0,5	0,26	0,47
11	45	0,234	0,5	-0,09	0,04
12	45	0,15	0,5	0,06	0,19
13	30	0,2	0,3	0,11	0,25
14	30	0,1	0,7	0,21	0,40
15	70,23	0,15	0,5	0,00	0,00
16	30	0,1	0,3	0,24	0,43

- повышение Q_p и увеличение угла подачи α рециркуляционного потока приводят к снижению объемов аспирируемого воздуха;
- наиболее интенсивное снижение $Q_{ж}$ наблюдается при увеличении $q = Q_p/Q_{ж}$ на величину более 0,5;
- при $q = (Q_p/Q_{ж}) > 1$ наблюдается выбивание воздуха через верхнюю плоскость, что недопустимо, так как нарушает локализирующее действие аспирационного укрытия;

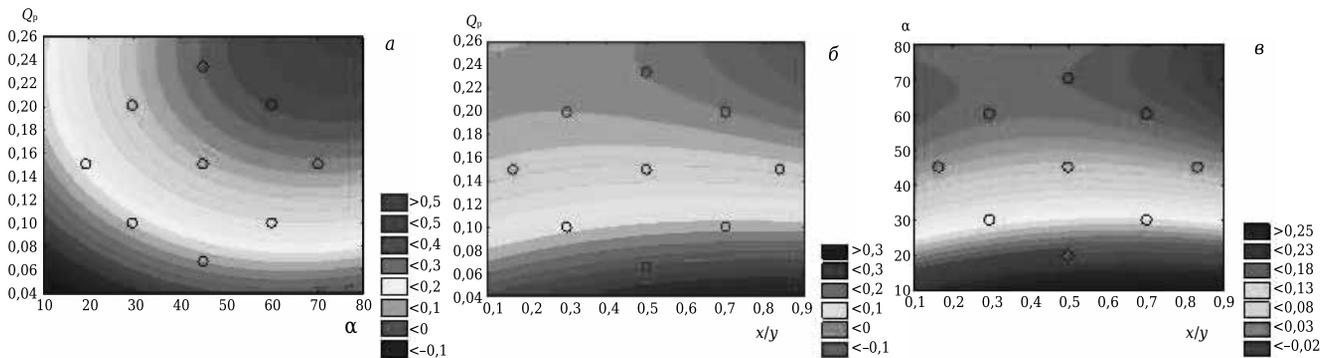


Рис. 4. Поверхность отклика функциональной зависимости: а — $Q_{ж} = f(Q_p; \alpha)$ при $\Delta P = 15$, $x/y = 0,5$; б — $Q_{ж} = f(Q_p; x/y)$ при $\Delta P = 15$, $\alpha = 45^\circ$; в — $Q_{ж} = f(\alpha; x/y)$ при $\Delta P = 15$, $Q_p = 0,15$

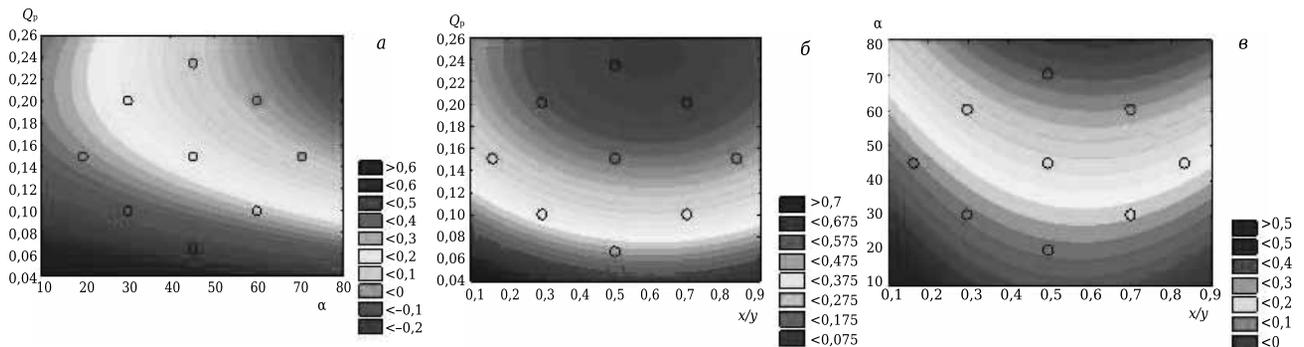


Рис. 5. Поверхность отклика функциональной зависимости: а — $Q_{ж} = f(Q_p; \alpha)$ при $\Delta P = 30$, $x/y = 0,5$; б — $Q_{ж} = f(Q_p; x/y)$ при $\Delta P = 30$, $\alpha = 45^\circ$; в — $Q_{ж} = f(\alpha; x/y)$ при $\Delta P = 30$, $Q_p = 0,15$

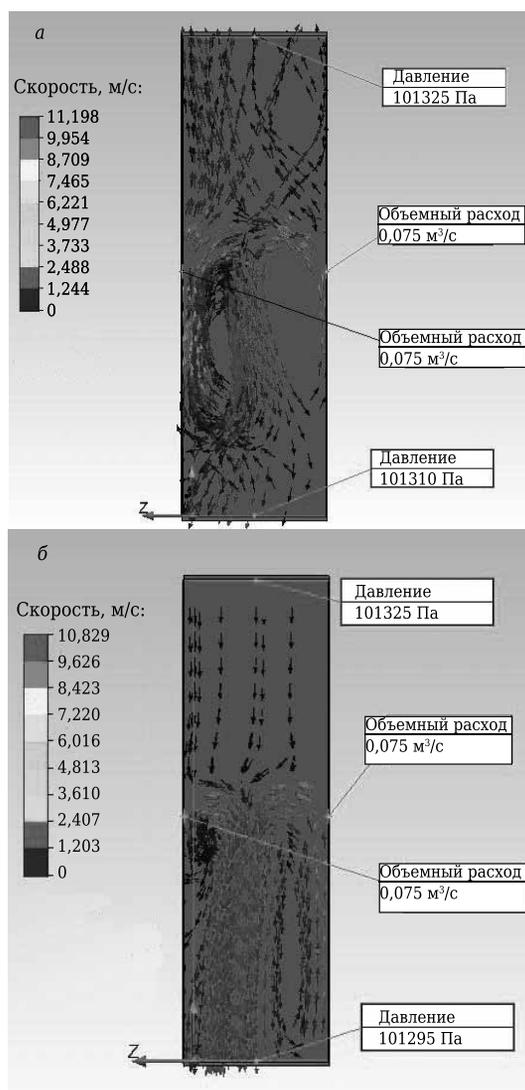


Рис. 6. Поле скоростей в загрузочном желобе при эксперименте № 2 (см. таблицу) при 15 (а) и 30 (б) Па

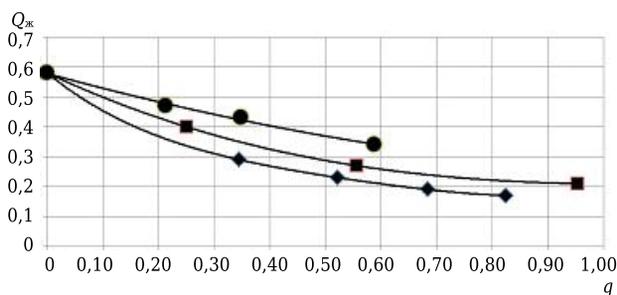


Рис. 7. Зависимость $Q_{ж}$ от $q = Q_p/Q_{ж}$ при $\Delta P = 30$ Па, $x/y = 0,5$ и α , град: \blacklozenge — 60; \blacksquare — 30; \bullet — 0

– положение рециркуляционного затвора (x/y) практически не оказывает влияния на повышение аэродинамического сопротивления, но при положении, более близком к верхней плоскости $x/y < 0,5$, чаще наблюдается выбивание воздуха через верхнюю плоскость;

– подача рециркуляционного потока под углом позволяет более существенно снизить объемы эжекции.

Анализ графиков, представленных на рис. 7, показывает:

– увеличение угла α подачи рециркуляционного потока приводит к более интенсивному снижению расхода эжектируемого воздуха;

– при угле подачи рециркуляционного потока $\alpha = 0$ и $q = 0,58$ расход эжектируемого воздуха снизится на 43 % в сравнении с этим показателем проточной схемы перегрузки;

– увеличение угла подачи до 60° при $q = 0,8$ расход эжектируемого воздуха снизится на 63 % в сравнении с показателем при проточной схеме перегрузки и на 47 % при рециркуляции под углом $\alpha = 0$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предлагаемый способ подачи рециркуляционного потока позволяет за счет снижения объемов эжектируемого воздуха снизить расход аспирируемого воздуха, а значит, и потребляемую мощность вентилятора системы и, следовательно, расход электроэнергии.

Наряду с чисто экономической целесообразностью использование рециркуляции позволяет также снизить экологический ущерб окружающей среде, в связи с чем очевидна целесообразность применения таких систем. Рециркуляционную струю в загрузочный желоб следует подавать под углом к потоку сыпучего материала, не превышающим 60° . В этом случае расход эжектируемого воздуха снижается более чем на 70 % при отношении расходов рециркулируемого и эжектируемого воздуха $>0,8$. Увеличение этого отношения на величину >1 недопустимо в связи с нарушением локализирующего действия укрытия. Подачу рециркулируемого воздуха следует осуществлять в сечении желоба, удаленном от входа в укрытие на величину, не превышающую $2/3$ его длины. Увеличение угла подачи рециркуляционной струи в загрузочный желоб не приведет к более существенному снижению расхода эжектируемого воздуха, но усилит вероятность попадания перегружаемого материала в щели воздушного затвора.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-08-00074а).

Библиографический список

1. **Hartman, H. L.** Mine Ventilation and Air Conditioning / H. L. Hartman, J. M. Mutmansky, R. V. Ramani, Y. J. Wang. — Wiley-Interscience, 1997. — 752 p.
2. **Logachev, I. N.** Industrial air quality and ventilation: controlling dust emissions / I. N. Logachev, K. I. Logachev. — Boca Raton : CRC Press, 2014. — 417 p.

3. **Huque S. T.** The transfer chute design manual: for conveyor belt systems / *S. T. Huque, P. Donecker, J. J. Rozentals, C. W. Benjamin.* — Conveyor transfer design pty. Ltd, 2010. — 272 p.
4. **Mallick, S.** Evaluation of scaleup procedures using «system» approach for pneumatic conveying of powders / *S. Mallick, P. W. Wypych* // *Particulate Sci. Technol.* — 2010. — Vol. 28, № 1. — P. 41–50.
5. **Hastie, D.** Researching conveyor belt trajectories / *D. Hastie, P. Wypych* // *Engineers Australia.* — 2009. — Vol. 81, № 8. — P. 50.
6. **Li, X.** Developments in studies of air entrained by falling bulk materials / *X. Li, Q. Wang, Qi Liu, Ya. Hu* // *Powder Technology.* — 2016. — Vol. 291. — P. 159–169.
7. **Fang, Ch.** Experimental investigation on particle entrainment behaviors near a nozzle in gas-particle coaxial jets / *Ch. Fang, J. Xu, Hui Zhao, W. Li, H. Liu* // *Powder Technology.* — 2015. — Vol. 286. — P. 55–63.
8. **Koichiro, O.** Experimental investigation of a free falling powder jet and the air entrainment / *O. Koichiro, F. Katsuya, T. Yuji* // *Powder Technology.* — 2001. — Vol. 115. — P. 90–95.
9. **Гольцов, А. Б.** Расчет объемов аспирации при переработке руды / *А. Б. Гольцов* // *Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова.* — 2005. — № 12. — С. 19–21.
10. **Гольцов, А. Б.** Аспирационное укрытие мест загрузки ленточных конвейеров в производстве силикатного кирпича : дис. ... канд. техн. наук : 05.02.13 : защищена 25.12.13 / Гольцов Александр Борисович. — Белгород, 2013. — 178 с.
11. **Logachev, I. N.** Local exhaust ventilation: aerodynamic processes and calculations of dust emissions / *I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova.* — Boca Raton : CRC Press, 2015. — 576 p.
12. **Аверкова, О. А.** Имитационное моделирование эжекции воздуха в круглой трубе с байпасной камерой / *О. А. Аверкова, И. В. Крюков, Е. И. Толмачева* // *Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова.* — 2015. — № 2. — С. 207–211.
13. **Логачёв, И. Н.** Методы снижения энергоёмкости систем аспирации. Часть 1. Вывод гидродинамических уравнений эжекции воздуха потоком сыпучего материала в перфорированном желобе с байпасной камерой / *И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова, И. В. Крюков* // *Новые огнеупоры.* — 2014. — № 2. — С. 51–56.
- Logachev, I. N.** Methods of Reducing the Power Requirements of Ventilation Systems. Part 1. Derivation of Hydrodynamic Equations of Air Ejection by a Stream of Free-Flowing Material in a Perforated Trough with Bypass Chamber / *I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova, I. V. Kryukov* // *Refractories and Industrial Ceramics* — 2014. — Vol. 55, № 1. — P. 70–76.
14. **Логачёв, И. Н.** Методы снижения энергоёмкости систем аспирации. Часть 2. Определение эффективности использования рециркуляционных течений / *И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова* // *Новые огнеупоры.* — 2014. — № 4. — С. 60–64.
- Logachev, I. N.** Methods of Reducing the Power Requirements of Ventilation Systems. Part 2. Determining the Efficiency of Recirculating Flows / *I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova* // *Refractories and Industrial Ceramics.* — 2014. — Vol. 55, № 2, — P. 164–168.
15. **Овсянников, Ю. Г.** Аспирационные системы с принудительной рециркуляцией : монография / *Ю. Г. Овсянников, А. И. Алифанова.* — Белгород : изд-во БГТУ им. В. Г. Шухова, 2013. — 137 с. ■

Получено 25.02.16

© Ю. Г. Овсянников, А. Б. Гольцов, А. С. Семенов, К. И. Логачёв, В. А. Уваров, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Конференция состоится 22–25 ноября 2016 г.

в Москве, в Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН.

Направления работы конференции:

- Секция 1 – Фундаментальные основы синтеза нанопорошков
- Секция 2 – Наноструктурные пленки и покрытия
в конструкционных и функциональных материалах
- Секция 3 – Объемные наноматериалы
- Секция 4 – Нанокompозиты
- Секция 5 – Инновационные применения нанотехнологии
(энергетика, машиностроение, медицина и др.)
и развитие методов аттестации наноматериалов

Сборник докладов конференции НАНО 2016
будет размещен в наукометрической базе РИНЦ.

Финансовая и информационная поддержка:

- Российская академия наук - Российский фонд фундаментальных исследований - ФАНО России - Министерство образования и науки РФ -

Контакты:

119334, Москва, Ленинский пр., 49
Институт металлургии
и материаловедения
им. А. А. Байкова РАН
Тел.: (499) 135-7743, (499) 135-4425
Факс: (499) 135-8680
E-mail: nano@imetro.ru
Сайт: www.nano.imetro.ru

ОБЗОР ПАТЕНТОВ РФ НА ИЗОБРЕТЕНИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ



СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

*Синани И. Л., Бушуев В. М., Оболенский Д. С.,
Бушуев М. В.*

Патент RU 2555714

МПК C04B35/573, C04B35/577, C04B35/80

Изобретение относится к области композиционных материалов состава SiC/C–SiC–Si, предназначенных для работы в условиях окислительной среды и механического нагружения при высоких температурах. Технический результат изобретения — существенное повышение срока службы изделий в условиях окислительной среды и механического нагружения при высоких температурах.

1. Способ изготовления изделий из композиционного материала включает формирование каркаса из термостойких волокон, уплотнение его коксопироуглеродной матрицей, термообработку и силицирование. Способ отличается тем, что при формировании каркаса используют карбидкремниевые волокна, содержащие свободный углерод и связанный с кремнием кислород, уплотнение каркаса коксопироуглеродной матрицей ведут до ее содержания, составляющего 0,9–1,7 от массового содержания кислорода в карбидкремниевых волокнах каркаса в пересчете на плотность пластиковой заготовки, термообработку проводят при 1300–1500 °С. Перед силицированием заготовки ее частично уплотняют пироуглеродом и (или) пропитывают коксообразующим связующим с последующей карбонизацией до получения материала открытой пористостью 20–30 % и плотностью более 1,5 г/см³, если они не соответствовали таковым. При этом силицирование проводят паро-жидкофазным методом путем пропитки материала конденсатом паров кремния.

2. Способ по п. 1 отличается тем, что термообработку проводят при атмосферном давлении в среде аргона и (или) обочистого азота.

3. Способ по п. 1 отличается тем, что термообработку проводят в парах монооксида кремния.

4. Способ по п. 1 отличается тем, что при открытой пористости материала более 30 % и его плотности менее 1,5 г/см³ в проводимых перед процессом силицирования уплотнении мате-

риала пироуглеродом и (или) пропитке коксообразующим связующим с последующей карбонизацией операцию уплотнения пироуглеродом выполняют первой.

5. Способ по п. 1 или 4 отличается тем, что проводимые перед процессом силицирования уплотнение материала пироуглеродом и (или) пропитку его коксообразующим связующим с последующей карбонизацией осуществляют в два приема, чередуя порционное введение в поры материала пироуглерода и (или) кокса с порционным введением кремния.

6. Способ по п. 1 отличается тем, что силицирование проводят путем капиллярной конденсации паров кремния на стадии нагрева и (или) изотермической выдержки в интервале 1300–1600 °С.

7. Способ по п. 1 отличается тем, что силицирование проводят при максимальной температуре изотермической выдержки, не превышающей 1600 °С.

«Бюллетень». — 2015. — № 19.

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

*Синани И. Л., Бушуев В. М., Оболенский Д. С.,
Бушуев М. В.*

Патент RU 2555715

МПК C04B35/573, C04B35/577, C04B35/80

Изобретение относится к области композиционных материалов состава SiC/C–SiC–Si, предназначенных для работы в условиях окислительной среды и механического нагружения при высоких температурах. Технический результат изобретения — существенное повышение срока службы изделий в условиях окислительной среды и тепломеханического нагружения при высоких температурах.

1. Способ изготовления изделий из композиционного материала включает формирование каркаса из термостойких волокон, уплотнение его коксопироуглеродной матрицей и силицирование полученной заготовки в вакууме парожидкофазным методом путем нагрева и охлаждения в парах кремния, чередующегося с дополнительным частичным уплотнением пористой заготовки коксопироуглеродной матрицей. Способ отличается тем, что каркас формируют из карбидкремниевых волокон, содержащих свободный углерод и связанный с атомами кремния

* В дальнейшем приводится сокращенное название «Бюллетень».

кислород, уплотнение каркаса коксопироуглеродной матрицей ведут до ее содержания, составляющего 0,9–1,5 от массового содержания кислорода в карбидкремниевых волокнах каркаса в пересчете на плотность пластиковой заготовки. Введение в поры материала заготовки кремния при силицировании и коксопироуглеродной матрицы при частичном доуплотнении ею материала осуществляют порционно не менее чем за 2 приема; при этом на первом этапе введения в поры материала кремния заготовку нагревают до 1300–1500 °С, а на последующих — до 1600–1700 °С.

2. Способ по п. 1 отличается тем, что силицирование, по крайней мере на его первом этапе, проводят путем капиллярной конденсации паров кремния.

3. Способ по п. 1 отличается тем, что очередное введение коксопироуглеродной матрицы в поры материала, в котором содержание коксопироуглеродной матрицы до проведения первого этапа силицирования составляет 0,9–1,2 от массового содержания кислорода в карбидкремниевых волокнах каркаса в пересчете на плотность пластиковой заготовки, осуществляют путем частичного уплотнения его пироуглеродом, а уже потом при необходимости путем пропитки коксообразующим связующим с последующей его карбонизацией.

«Бюллетень». — 2015. — № 13.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ КАРБИДОКРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

Кузнецов Н. Т., Севастьянов В. Г., Симоненко Е. П., Симоненко Н. П., Авраменко В. А., Папынов Е. К., Шичалин О. О.

Патент RU 2556599

МПК C04B35/571, B82Y40/00, C04B38/06

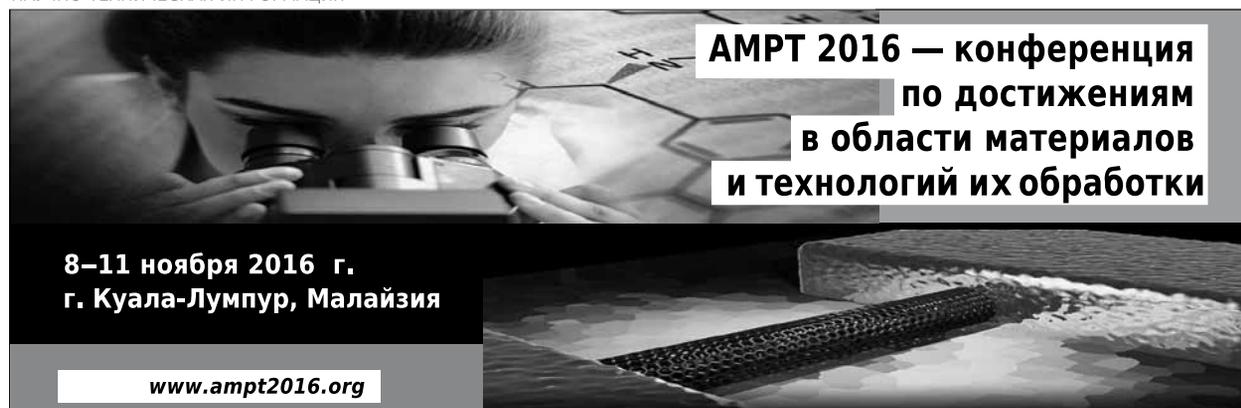
Для получения наноструктурированной SiC-керамики готовят раствор в органическом рас-

творителе фенолформальдегидной смолы с массовым содержанием углерода от 5 до 40 % с тетраэтоксисиланом с концентрацией от $1 \cdot 10^{-3}$ до 2 моль/л и кислотным катализатором гидролиза тетраэтоксисилана; проводят гидролиз тетраэтоксисилана при температуре от 0 до 95 °С гидролизующими растворами, содержащими воду и/или органический растворитель, с образованием геля. Полученный гель сушат при температуре от 0 до 250 °С и давлении $1 \cdot 10^{-4}$ –1 ат до прекращения изменения массы, после чего осуществляют карбонизацию при температуре от 400 до 1000 °С в течение 0,5–12 ч в инертной атмосфере или при пониженном давлении с образованием высокодисперсной стартовой смеси SiO₂-C, из которой формируют керамику искровым плазменным спеканием при температуре от 1300 до 2200 °С и давлении от 3,5 до 6 кН в течение от 3 до 120 мин в условиях динамического вакуума или в инертной среде. Избыточный углерод выжигают на воздухе при 350–800 °С. Технический результат изобретения — получение наноструктурированной карбидокремниевой пористой керамики без посторонних фаз. Получаемая SiC-керамика может быть применена в качестве теплозащитных, химически и эрозионно-стойких материалов, используемых в основном для создания авиационной и ракетной техники, носителей с развитой поверхностью катализаторов гетерогенного катализа, материалов химической сенсорики, карбидокремниевых фильтров для фильтрации потоков раскаленных газов и расплавов, а также в технологиях атомной энергетики, в химической и нефтехимической промышленности.

«Бюллетень». — 2015. — № 19.

Обзор подготовлен редакцией журнала «Новые огнеупоры»

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**AMPT 2016 — конференция
по достижениям
в области материалов
и технологий их обработки**

**8–11 ноября 2016 г.
г. Куала-Лумпур, Малайзия**

www.ampt2016.org

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

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

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

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

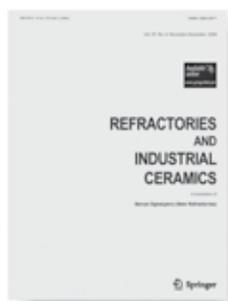
Технические требования к рекламе внутри журнала «Новые огнеупоры» (для каждой страницы)

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

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

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

ВНИМАНИЕ!



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

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

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

Редакция

Памяти Льва Борисовича Хорошавина

16 августа 2016 г. скончался бывший главный научный сотрудник Восточного института огнеупоров, доктор технических наук **Лев Борисович Хорошавин**.

Л. Б. Хорошавин родился 27 июня 1933 г. в г. Перми. В 1956 г. окончил Уральский политехнический институт со специализацией на кафедре химической технологии огнеупоров и керамики. После окончания вуза работал мастером на кирпичном заводе в г. Свердловске. В 1957 г. перешел на работу в Восточный институт огнеупоров, в котором трудился на протяжении 48 лет, последовательно занимая должности инженера, младшего, старшего научного сотрудника, заведующего группой (лабораторией) и главного научного сотрудника. В последние годы жизни Лев Борисович работал главным специалистом и научным консультантом по огнеупорам в Уральском научно-исследовательском институте архитектуры и строительства (УралНИИАС).

В 1966 г. Л. Б. Хорошавин под руководством академика А. С. Бережного защитил кандидатскую диссертацию на тему «Влияние термической обработки периклаза и содержания оксидов железа на износостойчивость футеровок ванн сталеплавильных печей» в Уральском политехническом институте (теперь Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина). Практическим результатом диссертации стала разработка промышленной технологии производства периклазоизвестковых и обожженных при пониженной температуре периклазовых порошков для сталеплавильных агрегатов. В 1992 г. Л. Б. Хорошавин успешно защитил докторскую диссертацию «Формирование и износостойчивость магнезиальных бетонов» в РХТУ имени Д. И. Менделеева.

Л. Б. Хорошавин большую часть своей творческой жизни посвятил огнеупорным материалам, изделиям и бетонам преимущественно основного состава. Совместно с академиком П. П. Будниковым Львом Борисовичем Хорошавиным опубликована статья «К теории формирования огнеупорных цементов и бетонов» (1967 г.). Много публикаций Л. Б. Хорошавина посвящены физико-химическим процессам при производстве и применении магнезиальных бетонов в сталеплавильных агрегатах: мартеновских, электросталеплавильных печах и конвертерах. Статьи не только представляют новые научные положения, но и имеют важное практическое значение. К числу главных технологических



разработок относятся легированные периклазовые порошки, периклазоуглеродистые изделия, плавный форстеритопериклаз и другая продукция.

Лев Борисович автор около 400 научных трудов, в том числе 7 монографий, более 50 изобретений, защищенных авторскими свидетельствами и патентами. Наиболее интересны в научном и практическом аспекте его книги «Огнеупорные бетоны на фосфатных связках» (совместно с П. П. Будниковым, 1971 г., 192 с.), «Магнезиальные бетоны» (1990 г., 168 с.), «Магнезиальные огнеупоры» (в соавторстве с В. А. Перепелицыным и В. А. Кононовым, 2001 г., 576 с.), «Форстерит $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ » (2004 г., 367 с.).

Л. Б. Хорошавин был разносторонним творческим человеком, увлекался искусством, писал стихи и песни. По его инициативе и при его участии в 1985 г. сотрудниками ВостИО был подготовлен поэтический сборник «Я — огнеупорщик». Л. Б. Хорошавин отличался отзывчивостью, скромностью и доступностью в общении как с ведущими учеными, так и с молодыми специалистами. Под его научным руководством защищены 3 кандидатские диссертации.

Многие годы Л. Б. Хорошавин был активным членом двух ученых советов УГТУ–УПИ (УрФУ) по защите кандидатских и докторских диссертаций, а также входил в состав редколлегий журналов «Огнеупоры», «Новые огнеупоры» и «Огнеупоры и техническая керамика».

Коллеги будут помнить Льва Борисовича Хорошавина как крупного эрудированного ученого-огнеупорщика и талантливого человека.

*Коллеги-огнеупорщики ВостИО и УрФУ
Редакция журнала «Новые огнеупоры»*

ABSTRACTS

UDC 666.762.32-484.2.017:620.178.16

Fused refractory oxides improving the lining resistance of the nonferrous metallurgy's thermal vessels

Slovikovskii V. V., Gulyaeva A. V. // *New Refractories*. — 2016. — No 10. — P. 3–8.

The technology for the periclase-chromite refractories based on the fused grains of raised temperature resistance was developed in the article. The technology was created for the fused grains-based periclase refractories with the high performance temperature (1900 °C) and elevated heat resistance. The self-propagating high-temperature (SHS) technology was developed for the refractory materials and on base of this technology the fused-cast refractory products, brick-work mortars, gunning mixtures for the hot gunning were manufactured. The refractory materials were produced on an industrial scale at the JSC «Magnesit Works». These materials were used for the most wearing lining parts such as the horizontal converters tuyere zones, ore-thermal furnaces (OTF) slag-line areas, Waeltz-kilns, OTF blast-holes components, oxygen flash smelting vessels roofs, Vanukov furnaces. The lining resistance was elevated by the factor of 1,5–2,0. Ill. 1. Ref. 7. Tab. 6.

Key words: fused oxides, periclase-chromite, thermal stability, slag resistance, SHS refractory.

UDC 666.769.814:658.562

Graphite. Estimation of quality for refractory industry

Chaika E. F., Maryasev I. G., Platonov A. A. // *New Refractories*. — 2016. — No 10. — P. 9–21.

The experimental test procedure is presented for the flaky graphites quality estimation and for the possibility of their application in the carbon-containing materials production as it is employed at the «Magnesit Group» Ltd. The research results are given for the graphites of various deposits of Russia, China, Brazil, India, Norway, Africa. The importance of the new graphite's quality parameters proposed in connection with the developed procedure and their interpretation are shown in the article. Ill. 16. Ref. 6. Tab. 8.

Key words: flaky graphite, graphite properties, methods of testing, grain composition, graphite flakes size, flake's microstructure, graphite chemical and mineral composition, impurities, thermal and X-ray phase analyses, ash, graphitization degree.

UDC 669.162.244.6

Background of the energy conserving tubular belt conveyors framework

Davydov S. Ya., Kosarev N. P., Valiev N. G., Boyarskikh G. A., Filatov M. S. // *New Refractories*. — 2016. — No 10. — P. 22–26.

The design of the tubular belt conveyors with the spherical rollers is described in the article. The regarded functional relationships of such conveyors' tribotechnical components allow to estimate the energy losses due to both the rolling friction and resource components wear, as well as to define their contribution to the rolling and sliding friction and to

determine the validity of each technical and economic competition capacity criterion for the alternative tubular belt conveyors. Ill. 5. Ref. 25.

Key words: tubular belt conveyors, rollers, spherical shape, cylindrical shape, tribotechnical components, energy losses.

UDC 66.043.1:536.24

Calculation method of the heat losses through the multi-layer solid-gas lining

Pribytkov I. A., Terekhova A. Yu. // *New Refractories*. — 2016. — No 10. — P. 27–31.

The furnaces' lining is the key component of their structure. It separates the furnaces' working chamber from the environment and reduces the irrecoverable heat losses. The brickwork cost and the heat losses through the brickwork can be reduced by means of the using so called solid-gas lining which is the alternating solid layers and gas spaces. It is necessary that in the multi-layer monolithic linings the contact between the layers was ideal. The pores and gas spaces presence complicates the heat transfer inside the lining, and in turn, influences the heat loss from the furnace chamber. Ill. 2. Ref. 5.

Key words: multi-layer wall, lining, refractories.

UDC 666.762.1: 666.792.32

The investigation of artificial ceramic binders in the Al_2O_3 - SiO_2 - SiC system

Zaitsev S. V., Doroganov V. A., Doroganov E. A., Evtushenko E. I. // *New Refractories*. — 2016. — No 10. — P. 32–36.

The investigation is carried out for the artificial ceramic binders based on silicon carbide and high-alumina fireclay. The rheological, physical and mechanical properties of the blended artificial ceramic binders are explored. The desired content of silicon carbide and high-alumina fireclay in the artificial ceramic binders is defined. It is established that when the samples are fired at 1300°C the thin mullite layer creates on their surface. Ill. 5. Ref. 11. Tab. 1.

Key words: silicon carbide, artificial ceramic binders, refractories, high-alumina fireclay.

UDC 546.05:544.01]:[54.057:666.3

Combined elementary synthesis of boron and silicon carbides

Nesmelov D. D., Vlasova E. A., Ordanian S. S. // *New Refractories*. — 2016. — No 10. — P. 37–41.

The combined powder synthesis of elementary B, C, and Si at 1400, 1550 and 1650 °C was used to obtain the hetero-phased powders in the SiC - B_4C system which contained 80, 57 and 30 mole percents of boron carbide. The mixture with the 5 % of the excess silicon which had been pre-grinding vibrationally during 60 hours was used to obtain the powders containing only the SiC and B_4C phases. These powders had the unimodal size particle distribution and $d_{50} = 3,5$ microns with the submicron particles bulk concentration equal to 12 %. Ill. 4. Ref. 18. Tab. 2.

Key words: boron carbide, silicon carbide, combined synthesis, composite material, ceramics, homogenization.

UDC 666.762.11.046.4

The investigation of shaped and non-shaped refractories formation on base of high-alumina HCBS. Part 7. About the sintering and secondary mullitization of the materials based on composite HCBS in course of the non-isothermal heating and isothermal firing

Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V. // *New Refractories*. — 2016. — No 10. — P. 42–51.

The influence of the non-isothermal heating in the high-temperature dilatometer and of the isothermal firing within 900–1600 °C on the sintering and the secondary mullitization of the materials on base of composite HCBS was investigated in the article, the samples with the fireclay additions including. The maximal shrinkage of 0,4–1,3 % depending on the composition was obtained in course of non-isothermal sintering up till 1200–1250 °C or after the isothermal firing at 1100–1200 °C. The samples' growth measure (up till 2,0–2,5 %) after the high-temperature firing was dependent on the SiO₂ content in them, which shows the volume of the secondary mullite formed in the material. Ill. 8. Ref. 26.

Key words: bauxite, mullite, corundum, HCBS, FDGS, non-isothermal heating, isothermal firing, primary and secondary mullite, shrinkage, growth, porosity.

UDC 661.862.222: 661.682.232

Corundum composite ceramics with the boehmite nanoparticles

Bersh A. V., Belyakov A. V., Mazalov D. Yu., Soloviev S. A., Fedotov A. V. // *New Refractories*. — 2016. — No 10. — P. 52–57.

The consolidation of nanostructure alumina oxide and hydroxide powder was investigated in the article, as well as their composites with the industrial alumina powder. The powders were compacted by means of the static pressing method with subsequent high-temperature sintering. The addition to the masses of the nanostructured boehmite out of Al₂O₃ powder slowed down the ceramics recrystallizing and allowed to increase the ceramics K_{1c} up to 5,8 MPa·m^{1/2}.

The produced ceramics is promising for the ceramic armor application. The ceramics composites were obtained. Ill. 7. Ref. 12. Tab. 2.

Key words: alumina oxides and hydroxides, boehmite, nanostructural state, static pressing, consolidation, recrystallizing, sintering, density.

UDC 621.778.1.073:666.3]:669.018.25

Variation of stress in the nitride ceramics surface layer when the TiC-coating thickness changes under the distributed strength loading

Kuzin V. V., Fedorov M. Yu., Volosova M. A. // *New Refractories*. — 2016. — No 10. — P. 58–63.

The numerical experiments discovered the complex influence of titanium carbide's coating thickness on the variation of stress in the Si₃N₄-TiC-Y₂O₃-ceramics surface layer under the action of the distributed force. It was determined that the TiC-coating thickness increasing leads to the σ_i inhomogeneity growth and to the ambiguous variation of the σ_{11} , σ_{22} and σ_{12} inhomogeneity in the nitride ceramics surface layer. Ill. 5. Ref. 21. Tab. 1.

Key words: nitride ceramics, coating, stress inhomogeneity structure, distributed strength loading, surface layer.

UDC 533.6:628.5

Aspiration systems power consumption reduction at the expense of forced recirculation

Ovsyannikov Yu. G., Gol'tsov A. B., Seminenko A. S., Logachev K. I., Uvarov V. A. // *New Refractories*. — 2016. — No 10. — P. 64–68.

The method is provided for the input of dust reduction and the power consumption for the aspiration system based on the upgrading of the recirculated air forcing supply into the transfer chute. The part of the aspirated air is directed in the transfer chute which promotes the reducing of the induced air volume entrained with the bulk material flow. The computer based simulation is used in the article to investigate the influence of the geometrical parameters and the recirculated stream's flow rate on the induced air volume. Ill. 7. Ref. 15. Tab. 1.

Key words: dust-removing ventilation, aspirated hood, recirculation, dust emission, volume flow, bulk materials, air entrainment by the solid particle flow.



2016

**ПОЛУЧИТЕ
ПРОФЕССИОНАЛЬНУЮ
ИНФОРМАЦИЮ!**

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

- Цена одного номера журнала без учета пересылки 850 руб
- Заявку на подписку отправлять по e-mail: ognemet@misis.ru

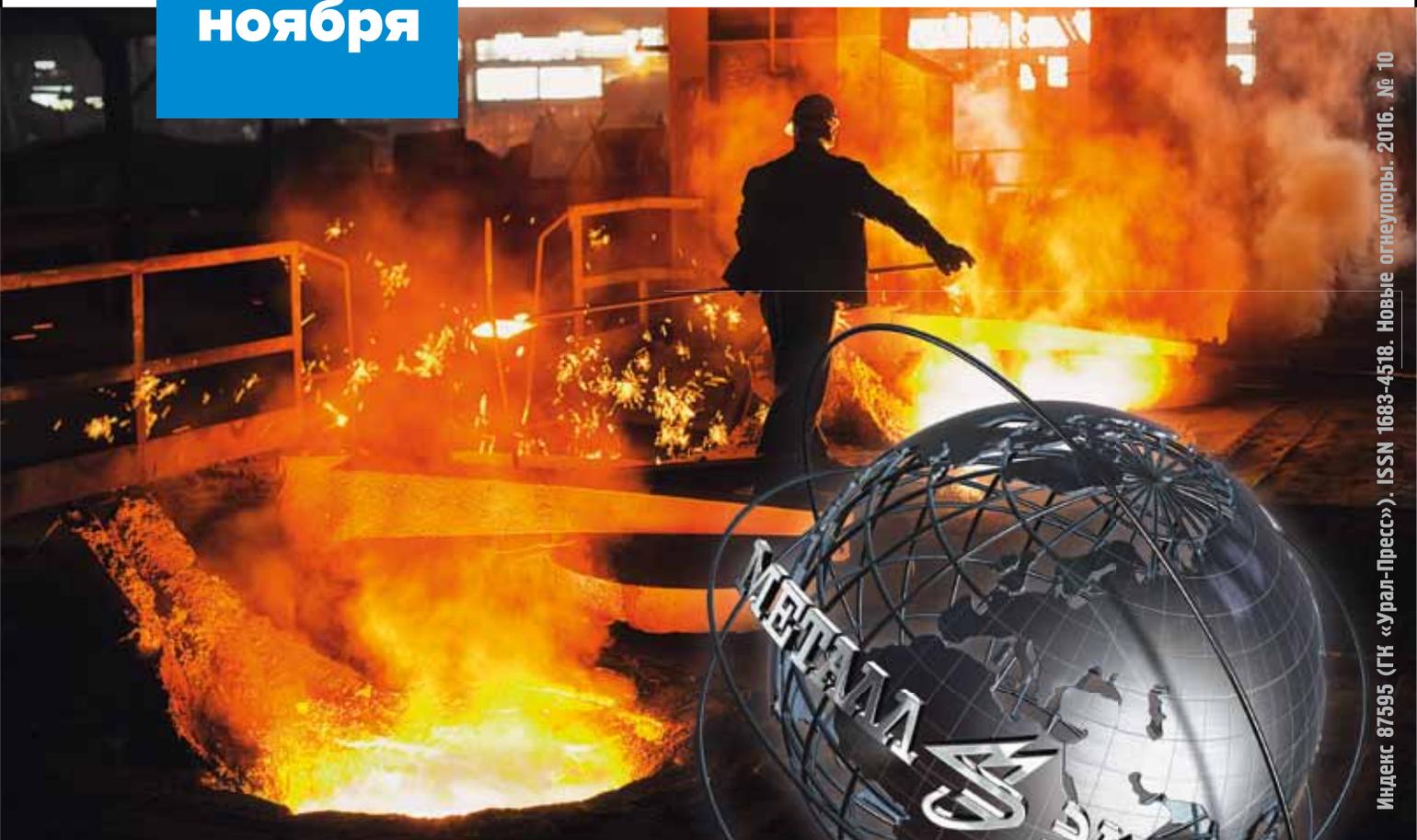
Адрес издательства:
119991, Москва,
Ленинский проспект,
д.4 (п/я 217)
Телефоны:
(495) 955-01-82,
(495) 955-01-83

**Подписку можно также оформить
через агентство ООО «Урал-Пресс»:**
тел. (495) 961-23-62, 789-86-36(37)



8-11
ноября

Москва, ВДНХ, павильон 75



Индекс 87595 (ГК «Урал-Пресс»). ISSN 1683-4518. Новые огнеупоры. 2016. № 10



22-я Международная
промышленная выставка

МЕТАЛЛ ЭКСПО'2016

www.metal-expo.ru



Металлопродукция
и металлоконструкции
для строительной отрасли
МеталлСтройФорум'2016



Оборудование и технологии
для металлургии и
металлообработки
МеталлургМаш'2016



Транспортные
и логистические услуги
для предприятий ГК
МеталлТрансЛогистик'2016



Генеральный информационный партнер:
специализированный журнал
«Металлоснабжение и сбыт»

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