



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

8-11
ноября

Москва, ВДНХ, павильон 75



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 ГМК
МеталлТрансЛогистик'2016



Генеральный информационный партнер:
специализированный журнал
«Металлоснабжение и сбыт»

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

11
НОЯБРЬ 2016



QINGHUA REFRACTORIES

Qinghua Refractories: лидер по производству и поставки разных магнезиальных огнеупоров в Китае

Производительность в год : 1 миллион тонн формованных и неформованных огнеупоров

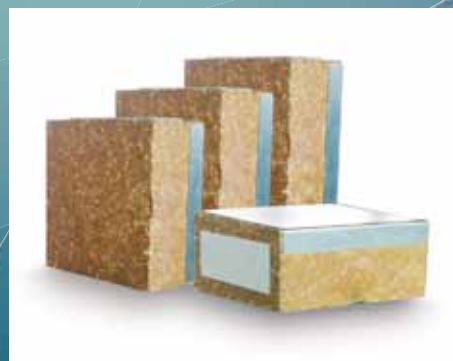
Основные огнеупоры: периклазоуглеродистые, алюмопериклазоуглеродистые, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ -изделия, магнезитоизвестковые, периклазохромитовые, периклазоалюмошпинельные, периклазовые, магнезитоциркониевые, шиберные плиты, ковшевые стаканы и стаканы-коллекторы; мертели, торкрет-массы, набивные массы и т. д.

Применение: агрегаты черной и цветной металлургии, вращающиеся печи цементной промышленности, регенераторы для стекольной промышленности

В России и СНГ для продажи огнеупоров и послепродажного обслуживания

Поиск партнеров, фирмы, компании для сотрудничества огнеупоров
Ищем агентов, дилеров и торговых представителей по сбыту китайских
огнеупоров для металлургической и цементной промышленности

Приглашаем к сотрудничеству компании, профессиональных специалистов,
имеющих обширные клиентские базы,
способных осуществлять техническое обслуживание огнеупоров
и их модернизацию



РЕКЛАМА

Контактное лицо:

Лю Пусяо, начальник отдела по СНГ

Qinghua Refractories Co., Ltd.

Tel.: +86 417 6587888, 6680333 ext. 71931

Fax: +86 417 6587771

Мобиль: +86 13840707667

Skype: pingfan521jz168px

E-mail: puxiao@qinghuaref.com

www.qinghuaref.com

Адрес: Qinghuali Panlong Street, Dashiqiao City, Liaoning, China, 115100

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@misis.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 21.11.16. Формат 60х84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 8,75.
Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Аксельрод Л. М., Ярушина Т. В., Марясов И. Г., Привалов И. В., Андриевских А. Л. Износ хромитопериклазовых огнеупоров в реакционной зоне вельц-печи цинкового производства.....5

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Крамар Л. Я., Черных Т. Н., Орлов А. А. Исследование возможности применения продуктов обжига пиррофиллитов Чистогоровского месторождения как добавки к портландцементу.....12

Абдрахимова Е. С. Влияние алюмосодержащего нанотехнологического сырья и пиррофиллита на муллитизацию стеклофазы в композиционных кислотоупорах.....16

ТЕПЛОТЕХНИКА

Сборщиков Г. С., Терехова А. Ю. Расчет конструкции трубчатого кессона с огнеупорной набивкой по шипам с водяным охлаждением, предназначенного для работы в силикатном расплаве.....21

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Подкопаев С. А., Корсуков Е. Б., Балахонов Ю. А., Кашеев И. Д., Земляной К. Г., Поморцев С. А. Применение дискретных углеродных волокон в огнеупорных материалах.....24

Валиев Н. Г., Давыдов С. Я., Апакашев Р. А., Симисин Д. И. Использование технологии гидродобычи полезных ископаемых для расширения сырьевой базы огнеупорного производства.....28

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Рабинский Л. Н., Рипецкий А. В., Погодин В. А., Ситников С. А., Соляев Ю. О. Исследование пористой керамики на основе нитрида кремния, полученной с использованием технологии трехмерной печати.....33

Семченко Г. Д., Борисенко О. Н., Повшук В. В., Бражник Д. А., Ангеленко Л. А., Пермяков Ю. В., Васюк О. А. Стойкие к окислению нанопропрочненные ПУ-огнеупоры на модифицированной фенолформальдегидной смоле. Часть 2. Модифицирование фенолформальдегидных смол золями из алкоксида кремния.....38

Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние добавки фарфора на свойства пористой керамики на основе электроплавленого корунда.....43

Шмурадко В. Т., Пантелеенко Ф. И., Реут О. А., Степкин М. О., Пантелеенко А. Ф. Физико-химические процессы и механизмы получения термостойких электроизоляторов для карьерных самосвалов БелАЗ.....48

Церман С. И., Беляков А. В. Сегменты алмазного инструмента с комбинированной структурой для обработки твердых хрупких материалов — путь к созданию «умных сегментов».....52

Шероховатость керамики на основе ZrO_2

Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Григорьев С. Н. Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности керамики на основе диоксида циркония.....60

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

НОВОСТИ ПРЕДПРИЯТИЙ

Богдановичское ОАО «Огнеупоры».....67

11-я международная специализированная выставка «Термообработка-2016».....68

Abstracts.....69

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Aksel'rod L. M., Yarushina T. V., Maryasev I. G., Privalov I. V., Andrievskikh A. L. The wear of the chrome-periclase refractories in the reaction zone of the zinc-producing Waelz-kiln's.....5

RAW MATERIALS

Kramar L. Ya., Chernykh T. N., Orlov A. A. The investigation of possibility to use the roasted Chistogorovsk's pyrophyllite product as the addition to the Portland cement.....12

Abdrakhimova E. S. The influence of the alumina-contained nano-technogenic raw materials and pyrophyllite on the glass phase mullitization in the composite acid-resistant ware.....16

HEAT ENGINEERING

Sborshchikov G. S., Terekhova A. Yu. The design calculation of the tabular caisson with rammed refractory and water cooling intended to work in the silicate melt.....21

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Podkopaev S. A., Korsukov E. B., Balakhonov Yu. A., Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G., Pomortsev S. A. The application of the discrete carbon fibers in the refractory materials.....24

Valiev N. G., Davydov S. Ya., Apakashev R. A., Simisinov D. I. The hydraulic extraction of minerals application for the expansion the refractory production raw material source.....28

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Rabinskii L. N., Ripetskii A. V., Pogodin V. A., Sitnikov S. A., Solyaev Yu. O. The investigation of the porous silicon nitride ceramics obtained by 3D-printing technology.....33

Semchenko G. D., Borisenko O. N., Povshuk V. V., Brazhnik D. A., Angolenko L. A., Permyakov Yu. V., Vasyuk O. A. Oxidation-resistance nanoreinforced periclase-carbonaceous (PC) refractories based on the modified phenol-formaldehyde resin. Part 2. The phenol-formaldehyde resin modification by the silicon alkoxide sols.....38

Belyakov A. V., Zo E Mo U, Popova N. A., le Aung Min. The porcelain addition's influence on the electrofused corundum porous ceramics.....43

Shmuradko V. T., Panteleenko F. I., Reut O. A., Stepkin M. O., Panteleenko A. F. Physical and chemical behavior and methods of the heat-resistant electric insulating materials producing for the mining trucks BelAZ.....48

Tserman S. I., Belyakov A. V. Diamond tools segments with combined structure for the hard brittle materials processing is the way to the «smart segments» development.....52

The ZrO_2 -ceramics roughness

Kuzin V. V., Fedorov S. Yu., Grigoriev S. N. The correlation of the diamond grinding parameters with the ZrO_2 -ceramics surface condition.....60

INFORMATION

COMPANIES NEWS

Богдановичское JSC «Ogneupory».....67

11 International specialized exhibition «Heat Treatment 2016».....68

Abstracts.....69



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:

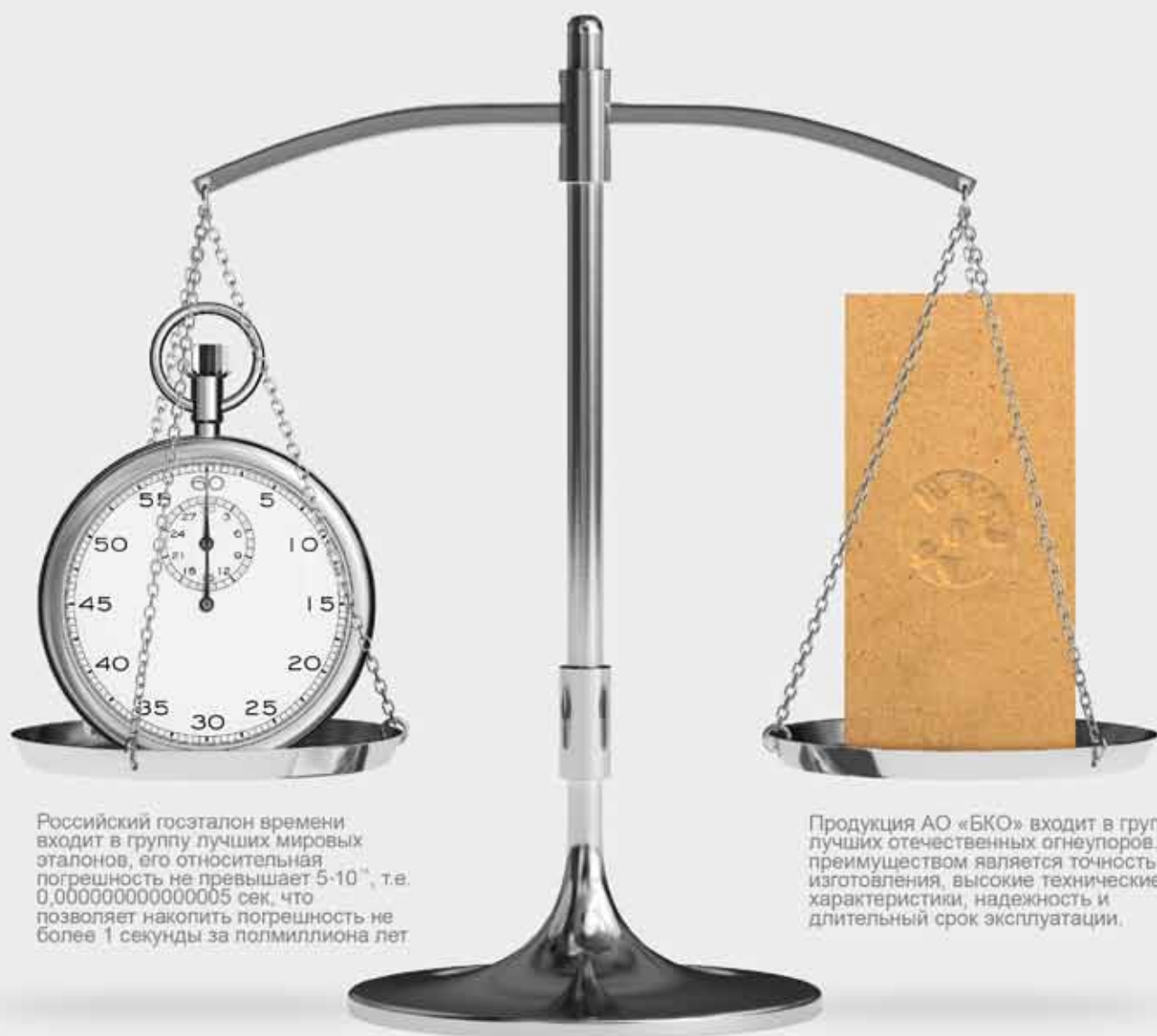
Группа Магнезит, Cofermin Rohstoffe GmbH&Co, Almatiss GmbH, Elkem GmbH, АО «Боровичский комбинат огнеупоров», ОАО «ДИНУР», Богдановичское ОАО «Огнеупоры», ООО «Кералит», ОАО «Суходолжский огнеупорный завод», ООО НПП «Вулкан-ТМ», ЗАО «НТЦ «Бакор», ООО «ВПО Сталь», ООО «Феррокомплекс», ООО «Дружковский 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



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО БОРОВИЧСКИЙ КОМБИНАТ ОГНЕУПОРОВ



Российский госэталон времени входит в группу лучших мировых эталонов, его относительная погрешность не превышает $5 \cdot 10^{-16}$, т.е. 0,000000000000005 сек, что позволяет накопить погрешность не более 1 секунды за полмиллиона лет.

Продукция АО «БКО» входит в группу лучших отечественных огнеупоров. Ее преимуществом является точность изготовления, высокие технические характеристики, надежность и длительный срок эксплуатации.

ВРЕМЯ ОПРЕДЕЛЯЕТ КАЧЕСТВО

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «БОРОВИЧСКИЙ КОМБИНАТ ОГНЕУПОРОВ» - СТАРЕЙШЕЕ ПРЕДПРИЯТИЕ ОТРАСЛИ, ВЫПУСКАЮЩЕЕ БОЛЕЕ 300 ТЫС. ТОНН ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ И 300 ТЫС. ТОНН ПРОКАНОВ В ГОД. ПРЕДПРИЯТИЕ РАССЛАГАЕТ ЗАПАСЫ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОГО СЫРЬЯ, ИМЕЕТ СОВРЕМЕННУЮ ПРОИЗВОДСТВЕННУЮ И ЗАКУПНУЮ БАЗУ, АККРЕДИТОВАННЫЕ В СИСТЕМЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО АГЕНТСТВА ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ ИСПЫТАТЕЛЬНУЮ И МЕТРОЛОГИЧЕСКУЮ ЛАБОРАТОРИИ, КВАЛИФИЦИРОВАННЫЕ КАДРЫ.

АДРЕС: 174411, НОВГОРОДСКАЯ ОБЛ., Г. БОРОВИЧИ, УЛ. МЕЖДУНАРОДНАЯ Д.1 Тел.: +7 (81664) 92500, 92413 ФАКС: +7 (81664) 92525

WWW.AOBKO.RU

РЕКЛАМА

К. т. н. Л. М. Аксельрод¹ (✉), к. т. н. Т. В. Ярушина², И. Г. Марясев²,
И. В. Привалов², А. Л. Андриевских³

¹ ООО «Группа Магнезит», Москва, Россия

² ООО «Группа Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

³ ТОО «Dalmond», г. Павлодар, Казахстан

УДК 666.762.452:669.531.5].017:620.169.1

ИЗНОС ХРОМИТОПЕРИКЛАЗОВЫХ ОГНЕУПОРОВ В РЕАКЦИОННОЙ ЗОНЕ ВЕЛЬЦ-ПЕЧИ ЦИНКОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Обсуждена современная методика совершенствования структуры хромитопериклазового огнеупора, основанная на анализе коррозионного воздействия реакционной шихты, обжигаемой в вельц-печи. Установлено, что износ огнеупоров в процессе службы проходит по фронтальной схеме через ряд последовательных преобразований микроструктуры. На основе результатов исследований коррозии огнеупорных изделий шлаком фаялитового состава разработана технология изготовления хромитопериклазовых огнеупоров, более устойчивых к компонентам вельцуемого материала.

Ключевые слова: хромитопериклазовые огнеупоры, вельц-печь цинкового производства, настылеобразование, шлакоустойчивость.

ВВЕДЕНИЕ

Вельц-процесс применяется для извлечения цинка путем возгонки в виде паров в процессе переработки цинкодержащих сырьевых материалов [1]. В основе вельц-процесса лежит процесс восстановления оксида цинка углеродом выше 1000 °С. Пары цинка увлекаются образующимися в печи газами и улавливаются в виде пыли, обогащенной оксидом из возгона металла [2, 3]. Футеровка вельц-печи подвергается химическому воздействию реакционной массы перерабатываемого материала, а также термомеханическим нагрузкам.

Вельц-печь условно можно разбить на пять характерных зон [4, 5]:

– *Зона сушки.* Поступающий в зону сушки нагретый до 750–1000 °С газ разогревает шихту примерно до 150 °С. Происходит удаление физической и химически связанной влаги. Теплопередача осуществляется конвекцией и радиацией, газ не вступает в реакцию с компонентами шихты. Длина зоны ориентировочно 7 м.

– *Зона разложения сульфатов и карбонатов.* Вельцуемый материал нагревается до 700 °С. Сульфаты цинка, железа, карбонаты кальция, магния разлагаются до оксидов. Температура газа в объеме печи и у поверхности шихты достигает 1000–1250 °С. Перенос тепла из газа в

материал и в огнеупор футеровки происходит преимущественно радиацией. Протяженность зоны порядка 20 м.

– *Восстановительная зона.* Оксиды металлов и продукт сгорания топлива — диоксид углерода восстанавливаются твердым топливом шихты. Температура шихты достигает 900 °С, температура газа 1250 °С.

– *Реакционная зона.* Процессы горения, газификации углерода кокса и окисления оксидов железа развиваются с формированием высокотемпературного газового потока, протекают реакции замещения и обмена с образованием штейновых и шлаковых фаз. Образовавшиеся ранее восстановленные формы оксидов металлов подвергаются окислению кислородом воздуха и парами воды, поступающими из зоны охлаждения клинкера. Температура газов максимальна и составляет 1300 °С. Температура материала также достигает максимального значения и составляет 1250 °С.

– *Зона охлаждения клинкера.* Завершаются процессы формирования клинкера с понижением температуры до 1150–1200 °С.

На протяжении последнего десятилетия в процессе совместной работы специалистов Группы «Магнезит» и различных предприятий производства цинка выполнен комплекс исследовательских работ, позволивший существенно увеличить стойкость футеровки. В основу исследований положена общепринятая методика оценки стойкости к воздействию соответствующего реагента при определении шлакоустойчивости в лабораторных условиях с использованием динамического метода и анализа результатов



Л. М. Аксельрод
E-mail: lakselrod@magnezit.com

службы огнеупоров в печном агрегате [6, 7]. До 2010 г. в футеровке вельц-печей использовали огнеупоры марок ХПТ и ХПТУ [8], затем изделия марки ГМХП-2; в настоящее время используют плотные изделия марки ГМХП-2SP. Стойкость изделий последовательно возросла от 90 до 270 сут.

КОМПОНЕНТЫ РЕАКЦИОННОЙ ШИХТЫ И ФАКТОРЫ ХИМИЧЕСКОГО ИЗНОСА

В вельц-процессе принимают участие три основных компонента: цинксодержащая шихта, твердый углеродный восстановитель и кислород воздуха. С учетом качества основного сырья для максимального извлечения целевых продуктов и удаления настывлей вводят флюсы (например, известьсодержащий шлам). В вельц-печах цинковых заводов перерабатываются шихты преимущественно двух видов: на основе цинкового кека и на основе окисленной руды. Переработке подвергаются также цинксодержащие граншлаки, огарки, дроссы, грубые возгоны с пылевых камер и др.

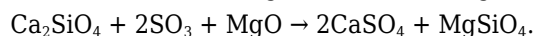
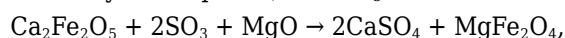
В цинковом кеке отмечается высокое содержание серы, которая в процессе вельцевания частично переходит в газовую фазу, а частично способствует образованию штейна и гарнисажа в печи. В шихте также присутствует до 1 % оксидов щелочных металлов (K_2O и Na_2O). Определенный вклад во взаимодействие обжигаемой шихты с футеровкой вносит и второй компонент реакционной шихты — восстановитель, в качестве которого используется коксовая мелочь, зольность которой составляет 13–19 %.

Реакционная шихта загружается во вращающуюся печь и перемещается к зоне выгрузки, претерпевая физико-химические превращения. Помимо возгонки цинка и свинца происходит интенсивное восстановление соединений железа. Наблюдается частичное разжижение клинкера с ростом доли железосиликатного расплава. При 1100–1250 °C фаялит и составляющие штейна находятся в жидкой фазе, их плотность выше, чем у кокса, поэтому расплав попадает в слой, омывающий футеровку, и пропитывает ее. Состав пропитывающего расплава кислый — основность (CaO/SiO_2) < 1,87.

В системе SiO_2 – CaO – FeO минимальной температурой плавления 1093 °C и минимальной вязкостью 20 Па·с при 1300 °C обладают смеси с силикатным модулем $CaO/SiO_2 = 1 \div 1,3$ и железосиликатным модулем $CaO/(SiO_2 + FeO) = 0,1 \div 0,2$ [9, 10]. На диаграмме состояния частной системы Mg_2SiO_4 – Fe_2SiO_4 отражена полная растворимость чистых компонентов форстерита (точка плавления 1890 °C) и фаялита (точка плавления 1205 °C). Это означает, что будет наблюдаться растворение MgO в низкоплавком фаялите, если кристаллы периклаза не будут защищены, например, обо-

лочками хромшпинелида. Из этого вытекает и особая роль вторичного шпинелеобразования в структуре огнеупора. Вторичные хромшпинелиды обладают большей сопротивляемостью к реакциям с фазами инфильтрации, защищая кристаллы периклаза от агрессивных компонентов, улучшая внутреннее сцепление и уменьшая процессы инфильтрации [7, 11]. Важными механизмами коррозии являются растворение силиката с образованием избыточного модифицированного форстерита типа $(Mg,Fe)SiO_4$ и образование сложных шпинелидов $(Mg,Fe,Zn)(Fe,Al,Cr)_2O_4$. Последние при охлаждении распадаются на вторичные шпинелиды, фиксируемые при исследовании аншлифа.

В процессе вельцевания шихты на основе цинкового кека имеет место диффузия газообразного SO_2 в поры огнеупора. Вероятно, окисление SO_2 в SO_3 при 760 °C вряд ли заметно скажется на процессе износа. Но низкое парциальное давление SO_3 может привести к образованию $MgSO_4$. В процессе службы огнеупор может вступать в реакцию с SO_3 :



Вопрос взаимодействия хромшпинелидов огнеупора футеровки с серосодержащими газами достаточно подробно изложен в литературе (например, в [11]).

НАСТЫЛЕОБРАЗОВАНИЕ

Механизм настывлеобразования во вращающихся печах, в которых реализован вельц-процесс, описан в статье [12]. На основании литературных данных и опыта специалистов Группы «Магнезит» механизм настывлеобразования можно представить в виде последовательных стадий:

1. Образование расплава в шихте с увеличением ее объема и смачивание этим расплавом более холодной, чем расплав, поверхности футеровки.

2. Налипание частично расплавленных частиц шихты на смоченную расплавом разогретую поверхность футеровки. Проникновение расплава (пропитка) в структуру огнеупорного материала по порам, что закрепляет расплав на поверхности футеровки и одновременно способствует его обогащению в контактной зоне тугоплавкими компонентами с последующим отвердеванием при температуре большей, чем на рабочей поверхности огнеупора (подробности в разделе «Тестирование на шлакоустойчивость»). Со временем глубина проникновения расплава в огнеупор увеличивается и определяется как температурой плавления расплава, так и распределением температуры по толщине футеровки.

3. Изменение фазового и химического составов налипшего на футеровку расплава за счет насыще-

ния тугоплавкими составляющими, в том числе из огнеупора, восстановление вюстита до металлического железа, сульфидирование и окисление сконденсированного на футеровке цинка.

4. Переход основной массы сконденсированного на футеровке материала в тугоплавкое состояние — настыль (гарнисаж).

На настылеобразование существенно влияют температура футеровки, так как она в основном определяет температуру соприкасающихся с ней частиц шихты, и температура газового потока. Для снижения настылеобразования необходимо максимально снизить градиент температур футеровки, вельцуемой шихты и газового потока. Это возможно за счет применения огнеупоров с пониженной теплопроводностью, а также за счет установки теплоизолирующего слоя между рабочим слоем футеровки и металлическим корпусом печи в зоне образования настыли (начало реакционной зоны).

РАЗРАБОТКА ОГНЕУПОРНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ФУТЕРОВКИ РЕАКЦИОННОЙ ЗОНЫ ВЕЛЬЦ-ПЕЧИ

Разработка хромсодержащего огнеупора с более совершенной микроструктурой основана на известном положении о меньшей по сравнению с периклазом растворимости хромсодержащей шпинели в расплаве фаялитового состава [8, 9] и повышении стойкости огнеупорного материала со снижением содержания оксида кремния в огнеупоре и увеличением доли высокотемпературных силикатов [13]. Низкая теплопроводность также является ключевым фактором для службы огнеупора в реакционной зоне, так как при низкой теплопроводности изделий можно достичь остаточной толщины футеровки до 50 мм. В табл. 1 и 2 представлены характеристики хромитопериклазовых огнеупоров, в том числе традиционно применявшихся до 2010 г. изделий марки ХПТУ, новой итерации огнеупоров марки ГМХП-2 (разработка 2010 г.) и марки ГМХП-2SP (разработка 2013 г.).

В процессе высокотемпературного обжига между составляющими компонентами огнеупоров, периклазом и хро-

митом проходят диффузно-обменные процессы. Ионы Cr^{3+} , Al^{3+} и Fe^{3+} , а также Fe^{2+} насыщают зерна периклаза с образованием на их поверхности кае-мок твердых растворов хромшпинелида сложного состава с общей формулой $(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_4$. Хромшпинелид находится в межзеренном пространстве в виде прослоек толщиной до 10 мкм.

Из табл. 2 видно, что для изделий марки ГМХП-2SP характерно повышенное качество контактов как между зернами наполнителя и матричным компонентом, так и между составляющими компонентами внутри матрицы. Совершенствование матричной части огнеупора позволило снизить не только открытую пористость и газопроницаемость огнеупора, но и долю крупных сообщаю-

Таблица 1. Характеристика хромитопериклазовых огнеупоров

Показатели	ХПТУ	ГМХП-2	ГМХП-2SP
Массовая доля (на прокаленное вещество), %:			
MgO	61,7	55,6	57,6
Cr ₂ O ₃	19,3	21,4	18,9
SiO ₂	4,85	3,43	2,57
CaO	1,62	1,30	2,30
Предел прочности при сжатии, МПа	47,4	75,0	82,5
Открытая пористость, %	20,1	17,0	15,5
Газопроницаемость, мкм ²	0,819	0,582	0,347
Теплопроводность, Вт/(м·К), при:			
400 °C	3,66	3,00	2,93
800 °C	3,16	2,85	2,67
1300 °C	2,83	2,60	2,48

Таблица 2. Микроструктурные характеристики хромитопериклазовых огнеупоров

Показатели		ГМХП-2		ГМХП-2SP	
Тип и качество* ¹ керамических связей					
Зерно периклаза + матрица	Прямая	*		**	
	Мостовидная	**		*	
	Через хромшпинелид	*		*	
	Через силикаты	*		**	
Общая оценка качества связи* ¹		Удовл.		Хорошее	
Зерно хромита + матрица	Прямая	**		**	
	Мостовидная	**		*	
	Через силикаты	*		**	
Общая оценка качества связи* ¹		Удовл.		Хорошее	
Частицы матрицы	Прямая	—		**	
	Мостовидная	*		*	
	Через хромшпинелид	*		**	
	Через силикаты	**		**	
Общая оценка качества связи		Удовл.		Хорошее	
Поровое пространство в матричной части огнеупора					
Виды пор		Размер, мкм	Количество, %	Размер, мкм	Количество, %
Закрытые, мелкие, изолированные		10–30	2–3	20–50	5–6
Открытые, сообщающиеся, изгибающиеся (ширина, мкм)		До 60* ²	10–12	До 50* ²	8–9
Открытые, крупные с ответвлениями		До 400	3–4	До 200	2–4
Открытые, кольцевые прерывистые		10–40	3–4	20–40	2–3
Сумма открытых пор, %		17–19		14–15	
Общая открытая пористость, %		20–22		19–20	
* ¹ Оценка качества связей: * — удовлетворительное (удовл.) 30–50 %; ** — хорошее 50–80 %.					
* ² В числителе — максимальный размер; в знаменателе — преобладающий.					

шихся пор, отвечающих за пропитываемость структуры расплавом. Можно предположить, что уменьшение доли открытых сообщающихся пор малого сечения делает изделие марки ГМХП-2SP менее подверженным пропитке компонентами шлака. Задача совершенствования структуры путем снижения газопроницаемости и увеличения доли прямых связей была успешно решена.

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРЫ КОРПУСА ПЕЧИ В РЕАКЦИОННОЙ ЗОНЕ В ТЕЧЕНИЕ КАМПАНИИ

Выполнили расчет температуры поверхности корпуса печи в реакционной зоне в течение предполагаемой кампании при условии использования изделий марки ГМХП-2SP с учетом следующих исходных данных: толщина рабочего слоя футеровки 230 мм, толщина теплоизоляционного слоя из изделий ША-1 114 мм, теплопроводность изделий ША-1 1,12 Вт/(м·К), толщина металлического корпуса печи 40 мм, теплопроводность корпуса печи 38 Вт/(м·К), теплопроводность настыли 2,0 Вт/(м·К), толщина настыли 50 мм.

Методика расчета

Определяем температуру на границах раздела слоев, полагая, что наружная температура корпуса печи 100 °С. Принимаем среднюю температуру материала 1250 °С. Далее вычисляем среднюю температуру слоев для определения теплопроводности λ при полученных температурах. Затем рассчитываем плотность теплового потока q . Согласно рассчитанной плотности теплового потока уточняем значение температур на границе раздела слоев футеровки. Далее определяем уточненные значения средних температур на границе раздела слоев футеровки для определения теплопроводности при полученных температурах. Определяем уточненное значение плотности теплового потока. Затем повторяем процедуру определения уточненного значения плотности теплового потока. Определяем расхождение между двумя последними значениями плотности теплового потока. Если разница в значениях меньше 5 %, то последние значения распределения температур по толщине футеровки являются верными. Если разница превышает 5 %, то процедуру определения уточненного значения плотности теплового потока повторяем. Результаты расчетов для футеровки, включающей арматурный слой из шамотных из-

делий марки ША-1 и рабочий слой из изделий марки ГМХП-2SP по мере его износа, представлены в табл. 3; λ огнеупора ГМХП-2SP при 1300 °С составляет 2,48 Вт/(м·К).

Расчеты показали, что при использовании изделий марки ГМХП-2SP, даже при износе 80 % (максимальный износ футеровки на данном участке согласно практическим данным не превышает 20 % в течение 12 мес), максимальная температура корпуса печи не превысит 290 °С. Предельная допустимая температура корпуса составляет 350 °С.

ТЕСТИРОВАНИЕ НА ШЛАКОУСТОЙЧИВОСТЬ

Динамические методы оценки взаимодействия агрессивных реагентов с огнеупорным материалом в настоящее время считаются наиболее информативными [7, 14, 15], естественно, в сочетании с петрографическими исследованиями огнеупора после службы и иными методами исследований. Разработана методика моделирования процесса внедрения расплава реакционной шихты в структуру огнеупора в лабораторной печи барабанного типа, которая успешно используется в исследовательской части Группы «Магнезит» для оценки процессов взаимодействия огнеупорного материала с расплавами шлаков, клинкеров и иных агрессивных жидких реагентов при высоких температурах, при реальных температурах службы огнеупоров.

Тестовые испытания хромитопериклазовых изделий марок ГМХП-2 и ГМХП-2SP проводили в лабораторной печи барабанного типа (рис. 1) в сравнении с огнеупорами ХПТУ, а также А и Б других производителей. После завершения теста оценивали площадь и глубину пропитки расплавом и степень перерождения внутренней структуры изделий с использованием растрового электронного микроскопа фирмы «Филипс», Голландия, оснащенного микрозондовыми спектрометрическими приставками, позволяющими определять практически все элементы в



Рис. 1. Лабораторная печь для определения шлакоустойчивости

Таблица 3. Результаты расчетов

Износ футеровки, %	Плотность теплового потока, Вт/(м ² ·К)	Температура корпуса печи, °С
0	5729	230
20	6354	241
40	7027	253
60	7893	267
80	9000	287

исследуемой точке аншлифа, и оптического бинокулярного стереомикроскопа «МЗ-Аро» фирмы «Лейка», Австрия, адаптированного с цифровой камерой системы анализа изображений. В качестве корродиента использовали шихту, доставленную с завода УК МК ТОО «Казцинк».

Внутри печи размещен тигель, сформированный из образцов (12 шт.) огнеупоров трапециевидальной формы размерами 230×(78/57)×40 мм. Тигель фиксируется в корпусе высокоогнеупорной массой. Частота вращения печи от 0,2 до 7 об/мин. Газокислородная горелка позволяет нагревать материал, размещаемый в полости тигля, до 1700 °С. В печи установлена термопара. Масса одновременно введенной шихты до 1 кг. После каждых 30 мин испытания в тигель загружаются новые порции шихты. Длительность испытания по заданному режиму термоциклирования 850–1450 °С (5 циклов) 19 ч 25 мин.

МИКРОСТРУКТУРА ФУТЕРОВКИ ПОСЛЕ ИСПЫТАНИЙ НА ШЛАКОУСТОЙЧИВОСТЬ

Мощность зон в огнеупорах после тестового испытания в лабораторной печи барабанного типа определяли визуально, подтверждая видимую глубину пропитки исследованиями под микроскопом, затем переносили результаты замеров на снимки поверхности распила для определения площади пропитки и ее глубины. Площадь пропитки и ее глубину рассчитывали с помощью программного продукта Image-Pro 64. Глубину пропитки замеряли по всей площади распила, замер через каждые 6 мм, отбрасывая с каждого края по 12 мм (рис. 2). Результаты приведены в табл. 4.

По уменьшению стойкости к воздействию фаялитового шлака в условиях лабораторных испытаний изделия располагаются в следующий ряд: ГМХП-2SP ≈ ГМХП-2 → А → ХПТУ → Б. Наибольшую устойчивость к фаялитовому шлаку в лабораторных испытаниях проявили изделия марок ГМХП-2SP и ГМХП-2. Площадь и глубина пропитки этих изделий практически идентичны и составляют 10,5 % и 4,2 мм соответственно для марки ГМХП-2SP и 10,9 % и 4,3 мм соответственно для марки ГМХП-2. Следует отметить, что на

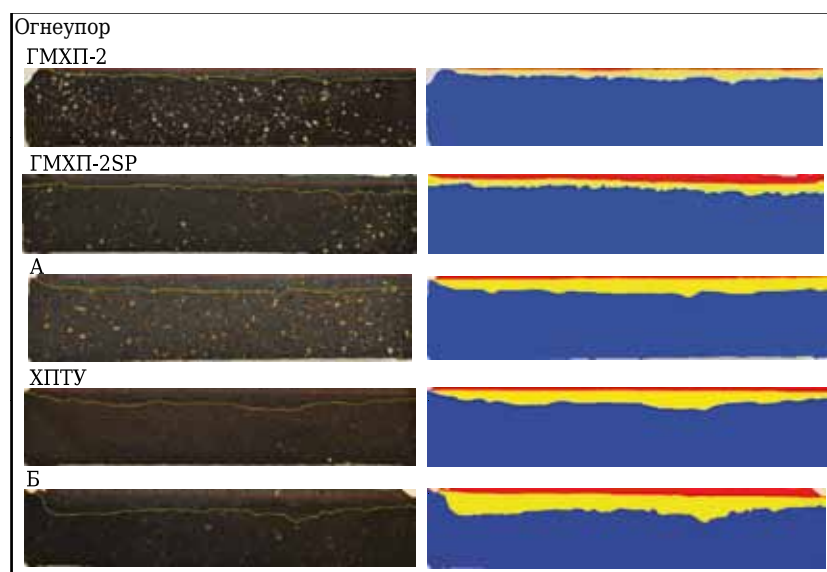


Рис. 2. Снимки поверхности распила и глубины пропитки: красное — шлаковая корочка; желтое — зона пропитки; синее — наименее измененная зона

Таблица 4. Результаты тестирования в лабораторной печи барабанного типа

Марка изделия	Площадь зоны, %		Глубина пропитки, мм		
	пропитки	наименее измененной	минимальная	максимальная	средняя
ГМХП-2	10,5	89,5	1,2	6,4	4,3
ГМХП-2SP	10,9	89,1	2,7	6,3	4,2
А	16,0	84,0	2,7	8,9	6,2
ХПТУ	16,2	83,8	2,9	9,1	6,3
Б	22,0	78,0	4,6	13,5	9,2

изделиях марки ГМХП-2 зафиксирована горизонтальная трещина между зоной пропитки и холодной зоной.

ИСПЫТАНИЕ В СЛУЖБЕ ИЗДЕЛИЙ МАРКИ ГМХП-2SP

В вельц-печи цеха вельцевания одного из предприятий производства цинка проведена апробация в службе опытно-промышленной партии изделий марки ГМХП-2SP производства Группы «Магнезит». Из изделий была выполнена футеровка печи от 11 по 62 м. Толщина рабочего слоя футеровки составила 300 мм. В качестве теплоизоляции и арматурного слоя использовали шамотные изделия ША-1 толщиной 114 мм. Кладка печи разделена на 12 панелей. Между панелями выполнен термокомпенсационный шов. Кроме того, на каждом изделии использовали термокомпенсационную прокладку толщиной 2 мм. Кладку выполняли без применения мертеля.

Ранее вельц-печь футеровали огнеупорами марки ГМХП-2. При этом средняя стойкость футеровки в реакционной зоне от 30 до 42 м составляла 181 сут. Стойкость огнеупоров марки ГМХП-2SP при прочих равных условиях эксплуатации составила 275 сут. Соответственно стойкость печи увеличилась на 33 %. Температура корпуса печи на момент остановки 325–350 °С, остаточная толщина футеровки 50 мм. По завершении кампании эксплуатации печи были отобраны изделия для исследований.

ИЗМЕНЕНИЯ В ОГНЕУПОРНОМ МАТЕРИАЛЕ В РАБОЧЕМ СЛОЕ ФУТЕРОВКИ РЕАКЦИОННОЙ ЗОНЫ ВЕЛЬЦ-ПЕЧИ

По сравнению с образцом до службы в микроструктуре наименее измененной зоны отработанного изделия обнаружены следующие изменения (рис. 3), обусловленные продолжающимися процессами массопереноса в условиях длительного воздействия высоких температур:

- размеры кристаллов периклаза в зернах увеличились от 20–120 до 40–140 мкм;
- максимальный размер зерен хромруды уменьшился от 700 до 500 мкм, из зерен хромита удалился феррохромшпинелид, присутствовавший в виде тонких игл толщиной до 10 мкм;
- размеры диффузионных микровключений хромшпинелида на периферии зерен спеченного периклаза уменьшились от 5 до 2 мкм, в частицах периклаза тонкомолотой составляющей — от 8 до 4 мкм;
- ширина силикатных и хромшпинелидных пленок между частицами тонкомолотой составляющей увеличилась от 20 до 30 мкм;

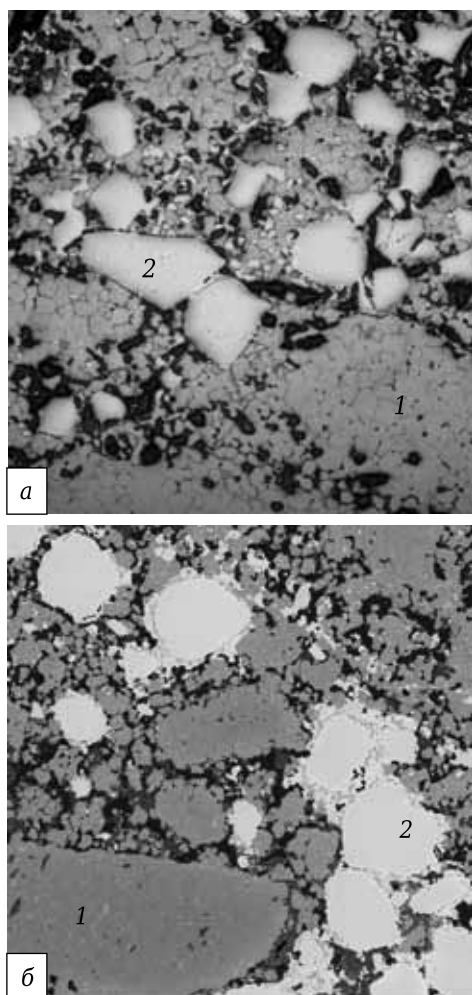


Рис. 3. Микроструктура наименее измененной зоны изделия марки ГМХП-2SP: а — до службы; б — после службы; 1 — периклаз, 2 — хромит, черное — поры. $\times 100$

- размер мелких изолированных пор увеличился от 60 до 80 мкм, но их количество осталось неизменным (4–5 % по сравнению с 3–4 % в образце до службы); размер сообщающихся пор уменьшился от 60 до 50 мкм, их количество увеличилось от 7–9 до 10–12 %;

- общая открытая пористость огнеупора выросла от 19–20 до 20–23 %.

Таким образом, можно констатировать, что химическое воздействие реакционной шихты на микроструктуру огнеупоров проходит по фронтальной схеме по этапам:

1. Проникновение газообразного SO_2 в поры огнеупора, окисление до SO_3 с образованием сульфата магния и в дальнейшем модифицированного легкоплавкого форстерита типа $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_4$.

2. Образование на границах зерен периклаза сложных шпинелидов $(\text{Mg,Fe,Zn})(\text{Fe,Al,Cr})_2\text{O}_4$, защищающих их от коррозии.

3. Трансформация трехвалентного в двухвалентное и металлическое железо из-за низкого парциального давления кислорода в порах огнеупора с образованием микропор закрытого типа и уменьшением объема (эффект Киркендалла). Как следствие — образование микротрещин, параллельных каналу печи, в рабочем слое футеровки и последующее скалывание фрагментов по этим трещинам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Структурные изменения огнеупора под воздействием корродиента в образцах после тестовых испытаний в лабораторной вращающейся печи корреспондируют с аналогичными структурными изменениями в образцах футеровки после промышленных испытаний хромитопериклазовых огнеупоров марки ГМХП-2SP. Установлено, что процесс износа огнеупоров в вельц-печи проходит по фронтальной схеме через ряд последовательных преобразований микроструктуры. Важнейшим преимуществом огнеупоров марки ГМХП-2SP являются их низкие теплопроводность и газопроницаемость структуры, а также проявление в процессе службы защитных свойств матрицы за счет образования сложных шпинелидов $(\text{Mg,Fe,Zn})(\text{Fe,Al,Cr})_2\text{O}_4$ на границах зерен периклаза, предохраняющих их от коррозии.

Библиографический список

1. Гусев, Ю. П. ТОО «Казцинк»: расширение, модернизация, инновационное развитие / Ю. П. Гусев // Горный журнал. — 2011. — № 9. — С. 15–18.
2. Козлов, П. А. Вельц-процесс / П. А. Козлов. — М.: Руда и металлы, 2002. — 176 с.
3. Assis, G. Emerging pyrometallurgical process for zinc and lead recovery from zinc-bearing waste materials / G. Assis // 37th Zinc and Lead Processing Symposium (CIM Meeting), 16–19 Calgary, Canada, August 1998. P. 243–265.

4. <http://www.valo-res.com>
5. **Паньшин, А. М.** Теплофизические особенности процесса вельцевания шлаковых компонентов во вращающейся печи. Часть 2 / А. М. Паньшин, В. И. Матюхин, П. А. Козлов, О. В. Матюхин // Цветные металлы. — 2015. — № 1. — С. 23–26.
6. **Parry, R. A.** The product development process for smelter refractories a text book and practice perspective / R. A. Parry, T. Courtney, P. Knupfer, N. McEwan // The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. Refractories 2010 Conference. — P. 87–100.
7. **Gregurek, D.** Wear of basic refractories in the non-ferrous metals industry / D. Gregurek, C. Majcenovic, A. Spanning, M. Kirschen // 56th International Colloquium on Refractories, 2013, September 25th and 26th, 2013, EUROGRESS, Aachen, Germany. — P. 162–167.
8. **Словиковский, В. В.** Эффективные высокостойкие футеровки вельц-печей / В. В. Словиковский, А. В. Гуляева // Новые огнеупоры. — 2014. — № 8. — С. 3–7.
- Slovikovskii, V. V.** Effective highly resistant waelz kiln linings / V. V. Slovikovskii, A. V. Gulyaeva // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 277–280.
9. **Стрелов, К. К.** Структура и свойства огнеупоров / К. К. Стрелов. — М.: Металлургия, 1982. — 208 с.
10. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / Й. Алленштейн [и др.] ; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М.: Интермет инжиниринг, 2010. — 392 с.
11. **Fotoyi, N. Z.** Interaction of $MgO-MgR_2O_4$ (R: Al, Cr, Fe) with SO_2 -containing gasses / N. Z. Fotoyi, R. H. Eric // Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, 6–9 march 2011. — P. 373–388.
12. **Козлов, П. А.** Настылеобразование в вельц-печах при переработке различных видов окисленного сырья / П. А. Козлов // Цветные металлы. — 2015. — № 5. — С. 27–30.
13. **Lange, M.** Wear of magnesia-chrome refractory bricks as a function of matte temperature / M. Lange, A. M. Garbers-Craig, R. Cromarty // The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. — 2014. — Vol. 114, № 4. — P. 341–346.
14. **Gregurek, D.** High performance refractory brands for the nonferrous metal industry / D. Gregurek, A. Spanning, S. Breyner, A. Ressler // RHI Bulletin. — 2012. — № 2. — P. 50–54.
15. **Gregurek, D.** Innovative magnesia-chrome fused grain material for non-ferrous metals refractory applications / D. Gregurek, T. Prietl, S. B. Breyner, A. Ressler, N. M. Berghofer // The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Platinum, 2012. — С. 251–260 (электронный адрес статьи http://www.saimm.co.za/Conferences/Pt2012/251-260_Gregurek.pdf) ■

Получено 30.08.16

© Л. М. Аксельрод, Т. В. Ярушина, И. Г. Маряев,
И. В. Привалов, А. Л. Андриевских, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



MAGFORUM 2017

Magnesium Minerals & Markets Conference

11–13 июня 2017 г. Radisson Blu Hotel, г. Краков, Польша

Темы:

- Полный спектр магnezитового сырья
- Тенденции и анализ рынка
- Проекты в стадии разработки
- Новейшие технические инновации
- Решения по логистике
- Дальнейшие процессы развития

www.informed.com

Д. т. н. Л. Я. Крамар, к. т. н. Т. Н. Черных (✉), к. т. н. А. А. Орлов

ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», г. Челябинск, Россия

УДК 549.61:666.046.4]:666.942

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОДУКТОВ ОБЖИГА ПИРОФИЛЛИТОВ ЧИСТОГОРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАК ДОБАВКИ К ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ

Рассмотрены химический и минеральный составы пиррофиллитов Чистогоровского месторождения, показано значительное присутствие в породе примесей кварца. Описаны процессы, происходящие в породе при обжиге, рассмотрена возможность получения аморфизированных продуктов обжига с пуццолановой активностью. Показано, что исследуемые породы непригодны для получения эффективных активных минеральных добавок к портландцементу.

Ключевые слова: пиррофиллит Чистогоровского месторождения, кварцево-пиррофиллитовый сланец, пуццолановая добавка, метапиррофиллит.

ВВЕДЕНИЕ

В Уральском регионе среди серицит-кварцовой метасоматической формации распространены зоны пиррофиллитсодержащих метасоматитов. Наиболее известным месторождением пиррофиллита на Южном Урале является Чистогоровское, которое было открыто в окрестностях г. Миасса еще в 1830 г. Р. Ф. Германом. Его активное исследование с целью применения в промышленности началось в 20-е годы XX века. Чистогоровское месторождение сначала эксплуатировали как тальковое, и только в 1929 г. С. М. Курбатовым было установлено, что оно является кварцево-пиррофиллитовым с включениями серицита или хлорита [1].

Пиррофиллит — водный алюмосиликат слоистого строения ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [2], при этом в отложениях пиррофиллитовой породы могут присутствовать в незначительных количествах MgO , Fe_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O и другие оксиды. Пиррофиллитовое сырье Чистогоровского месторождения может содержать 60 % и более пиррофиллита, до 40 % кварца и незначительное количество второстепенных минералов, таких как серицит (мусковит) $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, тальк $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; возможно присутствие каолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и хлорита $\text{Mg}_5\text{Al}\{\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\}(\text{OH})_8$ [3].

Обжиг кварцево-пиррофиллитовых сланцев приводит к образованию в них при 1200–1300 °C муллита и кристобалита, типичных минералов всех алюмосиликатов. Огнеупорность обожженного пиррофиллита достигает 1670 °C [4, 5]. Еще

в 50–60-е годы XX века было доказано, что пиррофиллит может быть использован не только для производства огнеупоров, но и для получения разных видов керамики, фарфора, а также может применяться в виде заполнителей и наполнителей в производстве бумаги и других композитов вместо талька [5, 6–11]. Несмотря на значительные залежи пиррофиллита в месторождениях Куль-Юрт-Тау (Башкортостан) и особенно в Чистогоровском на Южном Урале, до настоящего времени их разработка практически не ведется, а необходимые для огнеупорной промышленности пиррофиллитовые кирпич и керамику импортируют из Китая.

В последние годы в строительной промышленности активное развитие получило использование добавки — ускорителя гидратации портландцементов — метакаолина. В связи с близким химическим составом исходных пород (каолинита и пиррофиллита) возникает вопрос о возможности применения пиррофиллитового сырья для получения «метапиррофиллита» для использования его в качестве пуццолановой добавки-ускорителя для портландцемента. Однако известно, что пиррофиллит по сравнению с каолинитом содержит объемный кремнеземистый радикал и дополнительно кварц. В отличие от каолинита в нем только при 1200 °C происходит образование муллита с выделением лишнего SiO_2 в виде кристобалита. По всей вероятности, если при обжиге пиррофиллита и образуется аморфизированный материал, то это может произойти только при 1100–1200 °C, т. е. до образования муллита. Из этого следует, что получение из пиррофиллита аморфизированной активной добавки (метафазы) если и возможно, то для этого потребуется больший расход энергии. К тому



Т. Н. Черных
E-mail: chernyh_tn@mail.ru

же метапирогиллит будет содержать около 40 % кристаллического неактивного кремнезема — кристобалита. И, следовательно, пуццолановая активность такого материала будет значительно ниже по сравнению с метакаолином, а стоимость затрат на его получение выше.

Цель настоящего исследования — изучение особенностей химического и фазового составов Чистогоровского пирогиллита и оценка возможности его использования для получения активной минеральной добавки — ускорителя твердения портландцементов.

Работа проводилась при поддержке ООО «Уралцемент» (г. Челябинск).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения исследований использовали пирогиллиты Чистогоровского месторождения, отобранные в районе г. Миасса; цемент производства ЗАО «Невьянский цементник» марки ЦЕМ I 42,5 с нормальной плотностью 24 %; кварцевый песок Белоносковского месторождения по ГОСТ 8736. Для проведения исследований использовали химический анализ с привлечением метода индуктивно-связанной плазмы и гравиметрии; дериватографический анализ (ДТА) с использованием дериватографа системы «Luxx STA 409» фирмы «Netzsch», подъем температуры со скоростью 10 °С/мин до 1500 °С; рентгенофазовый анализ (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М, модернизированном приставкой PDWin.

Обжиг пирогиллита для получения активной добавки — ускорителя гидратации и твердения цемента проводили до 600, 700, 800 и 1150 °С, далее пробы мололи в вибромельнице до прохода через сито № 008 и оценивали их эффективность. Для выявления активности полученного материала по отношению к портландцементу согласно ГОСТ 310 готовили цементно-песчаные

балочки размерами 40×40×160 мм с соотношением Ц : П = 1 : 3 при В/Ц = 0,4, обожженный и размолотый пирогиллит вводили в количестве 5 % сверх массы цемента. Все образцы твердели до 3 сут при температуре (20±5) °С, относительной влажности (95±5) %. Испытание затвердевших образцов на предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ и изгибе $\sigma_{изг}$ проводили через 1 и 3 сут. Химический состав кварцево-пирогиллитовой породы Чистогоровского месторождения, мас. %: Al_2O_3 25,0–25,6, CaO 0,1–0,2, Fe_2O_3 следы–0,02, MgO следы–0,02, TiO_2 0,3–0,8, SiO_2 70,0–70,5, $\Delta m_{прк}$ 4,4–4,6.

Для уточнения минерального состава кварцево-пирогиллитовых сланцев Чистогоровского месторождения было проведено дериватографическое исследование нескольких проб. Характерная дериватограмма показана на рис. 1. Из дериватограммы видно, что в пробах присутствует пирогиллит, разлагающийся при температурах от 600 до 800 °С. Возможно присутствие примеси серицита (мусковита), на что указывают потери при 780–950 °С, и β -кварца, переходящего при 570 °С в α -кварц. Расчеты примерного содержания пирогиллита и серицита проводили, используя стехиометрические уравнения разложения этих минералов. Установлено, что содержание пирогиллита $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ в пробах Чистогоровского месторождения составляет 80–87 %, а содержание серицитовой составляющей $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ 5,3–6,6 %. Следовательно, кварцево-пирогиллитовые сланцы Чистогоровского месторождения в основном включают 80–87 % пирогиллита, 5,3–6,6 % серицита (мусковита) и до 8–13 % кварца.

Присутствие кварца подтверждается экзотермическими эффектами при 560–570 °С — переход, связанный с полиморфным превращением β - SiO_2 в α - SiO_2 , и далее при 870 °С переход в

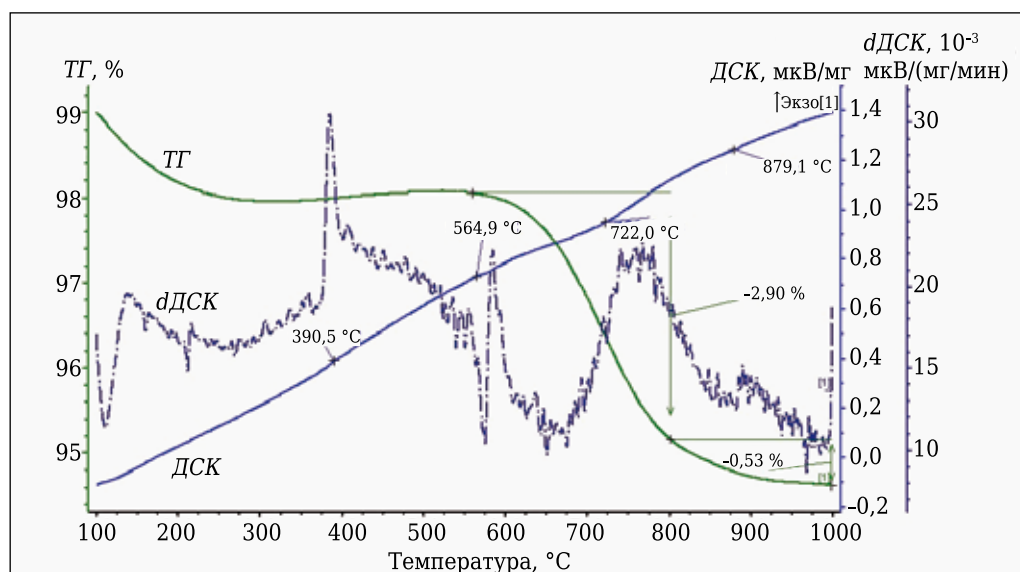
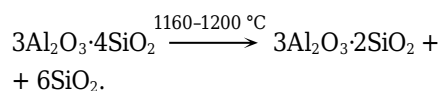


Рис. 1. Дериватограмма пирогиллитовой породы

α-тридимит. Переход в α-тридимит протекает довольно медленно и должен совпадать с процессом разложения пирофиллита. При повышении температуры обжига до 1200 °С в породе образуются муллит и дополнительно α-тридимит согласно уравнению



При формировании муллита в обжигаемом материале выделяется дополнительно до 17 % кремнезема (по отношению к обезвоженному продукту). При пересчете на исходное количество пробы пирофиллита в породе (80–87 %) при образовании муллита выделится дополнительно 13–14 % кварца в виде α-тридимита. Следовательно, общее количество свободного кремнезема в обожженной пробе в виде α-SiO₂ и α-тридимита может достигать 25–30 % для высококачественных проб и еще больше для загрязненных. По данным многих исследователей муллит, в том числе совместно с α-SiO₂ и α-тридимитом, может обеспечить изделиям огнеупорность 1650 °С и выше. По данным дериватографии (см. рис. 1), химически связанная вода практически полностью теряется при 800 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процессы, происходящие при обжиге пирофиллитовой породы, исследовали с помощью РФА. Из рентгенограмм (рис. 2), полученных при разных температурах обжига, следует, что образцы всегда содержат довольно много кристаллической фазы. Вначале в пробах присутствуют пирофиллит и кварц, а при высоких температурах муллит, α-SiO₂ и α-тридимит. Так, рентгенограммы исходных пород (см. рис. 2, а) подтверждают присутствие пирофиллита с *d/n* 9,14, 4,57, 3,36, 3,04, 2,40, 1,83 и 1,38 Å; отражения β-кварца с *d/n* 4,25, 3,34, 2,45, 2,29, 2,23, 1,81, 1,66, 1,53 и 1,38 Å и серицита (мусковита) K₂O·3Al₂O₃·6SiO₂·2H₂O с *d/n* 10, 5,02, 4,48, 4,46, 3,35, 2,59, 2,56 и 2,01 Å. Обжиг проб до 700 °С (см. рис. 2, б) и особенно до 800 °С (см. рис. 2, в) приводит к значительному

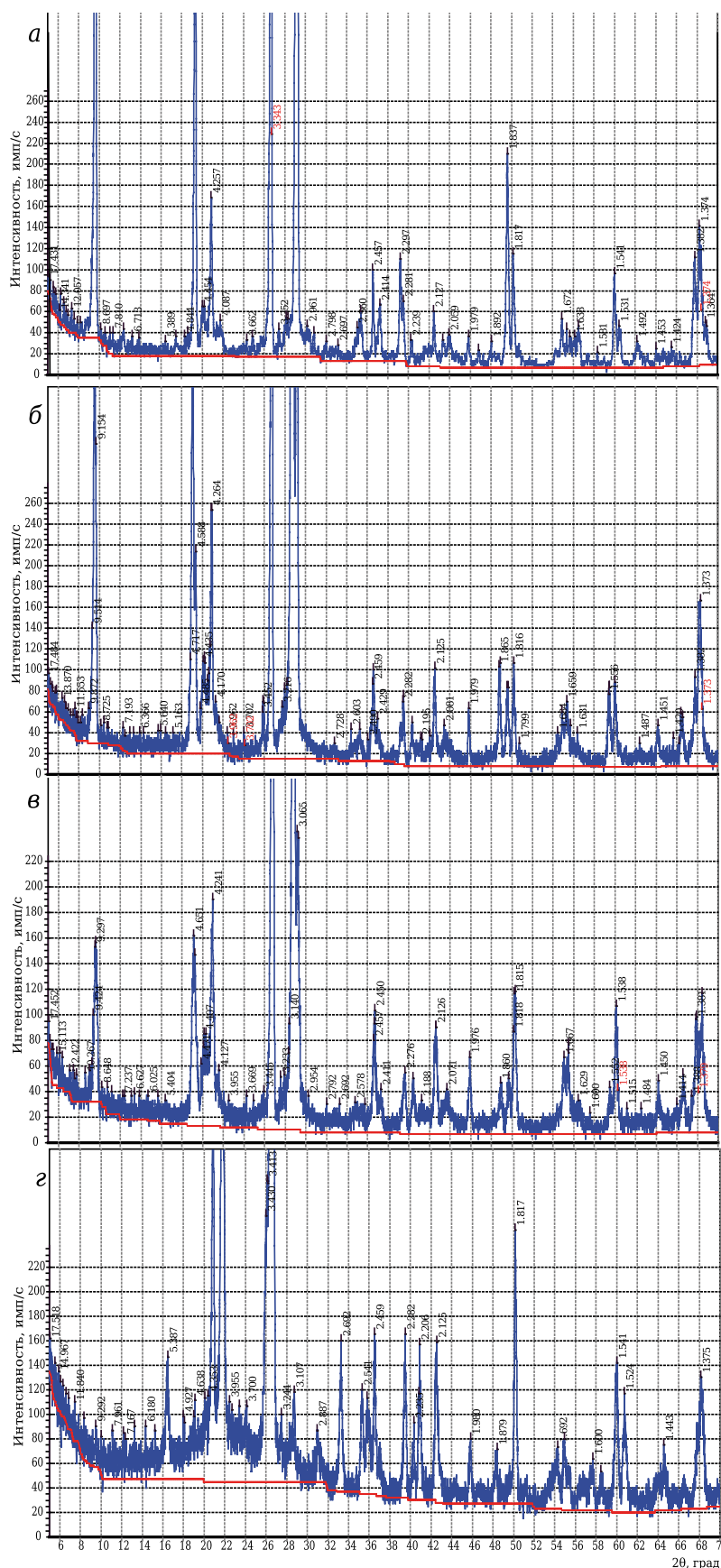


Рис. 2. Рентгенограммы кварцево-пирофиллитового сланца Чистогоровского месторождения исходного (а) и после обжига при 700 (б), 800 (в) и 1150 °С (г)

Результаты влияния обожженного при разных температурах пиррофиллита на формирование прочности цементно-песчаного раствора

Температура обжига пиррофиллита, °С	σ _{сж} /σ _{изг} , МПа, цементно-песчаного раствора после твердения	
	1 сут	3 сут
600	8,1 / 1,2	30,0 / 2,8
700	8,3 / 1,15	29,6 / 2,8
800	8,0 / 1,2	29,8 / 3,0
1150	8,0 / 1,6	34,0 / 3,4
Без добавок	12,3 / 1,7	34,8 / 3,4

снижению интенсивности отражений пиррофиллита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а кварц появляется в двух кристаллических модификациях: $\beta\text{-SiO}_2$ с d/n 4,25, 3,34, 2,45, 2,29, 2,23, 1,81, 1,66, 1,53 и 1,38 Å и $\alpha\text{-SiO}_2$ с d/n 4,43, 3,42, 2,55, 2,30, 2,22, 2,05, 1,85, 1,71, 1,57, 1,42 и 1,39 Å. Следовательно, большая часть материала находится в закристаллизованном состоянии, а соответственно, и в неактивном по отношению к портландцементу.

При 1150 °С (см. рис. 2, з), т. е. перед образованием муллита, в пробе могла присутствовать в некотором количестве аморфная фаза, поэтому была проведена проверка активности этого материала по отношению к цементу, что не привело к увеличению прочности цементно-песчаных образцов. Обжиг пиррофиллитовой породы до 1500 °С способствует формированию в пробе следующих кристаллических фаз: муллита с d/n 5,39, 3,43, 3,39, 2,69, 2,54, 2,69, 2,54, 2,21, 2,12 и 1,52 Å, $\alpha\text{-SiO}_2$ с d/n 4,43, 3,42, 2,55, 2,30, 2,22, 2,05, 1,85, 1,71, 1,57, 1,42 и 1,39 Å и α -тридимита с d/n 4,35, 4,12, 3,70, 3,23, 2,88, 2,45, 2,28, 1,95, 1,69, 1,52 и 1,39 Å. При этом отмечено формирование гало в области двойных углов 16–30°, что указывает на

некоторую аморфизацию формирующихся кристаллических фаз.

Для выявления возможности активирования процессов твердения цемента продуктами обжига пиррофиллита материал после обжига (600, 700, 800 и 1150 °С) в тонкоизмельченном виде использовали в качестве добавки в цемент. Результаты проведенных испытаний представлены в таблице. Из полученных данных следует, что обжиг пиррофиллита до температур 600–1150 °С не приводит к формированию высокоактивного минерального вещества, пригодного для активизации гидратации и твердения цемента. Напротив, введение такой добавки несколько снижает прочность в связи с введением в цементно-песчаный раствор инертного порошка с высокой удельной поверхностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при обжиге до 800 °С пиррофиллит в пробе теряет всю воду. Образующийся продукт как при этой температуре, так и при 1150 °С не проявляет каких-либо значительных активирующих гидратацию цемента свойств. Пиррофиллит не может использоваться для получения метапиррофиллита (имеющего высокую активность по отношению к CaO), поскольку при 1150–1200 °С из обезвоженного пиррофиллита одновременно образуются муллит и кристобалит до 1500 °С, находящиеся в кристаллическом состоянии, и поэтому не активизирующие гидратацию цемента. Таким образом, получить из исследованных пород метапиррофиллит, т. е. аморфизированную и активную пуццолану, практически невозможно.

Библиографический список

1. Курбатов, С. М. Пиррофиллит из Чистогоровского месторождения на Южном Урале / С. М. Курбатов // Докл. АН СССР. — 1931. — № 5. — С. 131–134.
2. Горшков, В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ : уч. пособие / В. С. Горшков, В. В. Тимашев, В. Г. Савельев. — М. : Высшая школа, 1981. — 335 с.
3. Годлевский, М. Н. Новое месторождение пиррофиллита на Урале / М. Н. Годлевский // Петрография и минералогия. — 1933. — Сб. 2. — С. 30–39.
4. Таубин, Г. Б. Пиррофиллит как огнеупорный материал / Г. Б. Таубин, Б. Е. Пиндрик // Огнеупоры. — 1936. — № 11. — С. 708–713.
5. Огарков, А. Ф. Чистогоровский пиррофиллит как огнеупорное сырье / А. Ф. Огарков // Труды УПИ. — Свердловск : УПИ, 1962. — Т. 117. — С. 22–29.
6. Травянский, С. Б. Применение пиррофиллита в огнеупорных набивных массах / С. Б. Травянский, В. Д. Ткаченко, Е. П. Гармаш, Б. К. Лунин // Огнеупоры. — 1980. — № 9. — С. 53–55.
7. Зайков, В. В. Пиррофиллитовое сырье палеовулканических областей / В. В. Зайков, В. В. Корблев, В. Н. Удачин. — М. : Наука, 1989. — 228 с.
8. Федосеев, А. Д. Пиррофиллит Чистогоровского месторождения как сырье для огнеупоров и фарфора / А. Д. Федосеев, Л. К. Уваров // Минеральное сырье. — 1936. — № 12. — С. 35–46.
9. Оминин, Л. В. О применении пиррофиллита в фарфоре и фаянсе / Л. В. Оминин, В. П. Попова // Стекло и керамика. — 1933. — № 2. — С. 20–23.
10. Владимиров, Л. П. Пиррофиллит как защитный материал / Л. П. Владимиров, Р. С. Копикова, Л. П. Комарова // Стекло и керамика. — 1966. — № 2. — С. 8–10.
11. Афанасьев, Ю. В. Пиррофиллитовые огнеупоры для сталеразливочных ковшей / Ю. В. Афанасьев, В. П. Беляев, Ю. А. Полонский // Огнеупоры. — 1970. — № 10. — С. 6–10. ■

Получено 18.08.16

© Л. Я. Крамар, Т. Н. Черных, А. А. Орлов, 2016 г.

ВЛИЯНИЕ АЛЮМОСОДЕРЖАЩЕГО НАНОТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ И ПИРОФИЛЛИТА НА МУЛЛИТИЗАЦИЮ СТЕКЛОФАЗЫ В КОМПОЗИЦИОННЫХ КИСЛОТОУПОРАХ

С помощью электронного микроскопа и локального рентгеноспектрального анализа определены качественные и количественные составы муллитизированного стекла — основного структурного элемента керамики, обеспечивающего прочность готовых изделий при использовании в составах керамических масс пиррофиллита и алюмосодержащего нанотехногенного сырья.

Ключевые слова: композиционные материалы, кислотоупоры, нанотехногенное сырье, пиррофиллит, муллитизация, локальный анализ.

Настоящие исследования являются продолжением работ [1–5] по использованию алюмосодержащих нанотехногенных отходов и отходов цветной металлургии в составах керамических масс для получения кислотоупоров. Цель работы — исследование влияния алюмосодержащего нанотехногенного сырья и пиррофиллита на муллитизацию стеклофазы в композиционных кислотоупорных керамических материалах методом локального рентгеноспектрального анализа с помощью микрозонда фирмы «САМЕВАХ»; изучение микроструктуры с помощью электронного микроскопа ЭМВ-100Б для получения наиболее полных данных о структурообразовании керамических материалов различных составов.

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Глинистая часть хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд. В качестве глинистого компонента для производства кислотоупоров использовали глинистую часть хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ) [6–10]. ГЦИ получается после дезинтеграции и грохочения руды в виде пульпы влажностью 37–45 % и, по существу, представляет собой тугоплавкую глину, но имеет сложный минеральный состав, включающий, в отличие от традиционных туго-

плавких глин, 10 минералов и повышенное содержание Fe_2O_3 (>5 %). Химический состав ГЦИ представлен в табл. 1.

Основным глинистым минералом ГЦИ является каолинит (43–48 %), который плохо окристаллизован [6–10]. В плохо окристаллизованных структурах каолинита и при повышенном содержании в глинистых компонентах Fe_2O_3 наблюдается изоморфное замещение некоторой части ионов алюминия ионами Fe^{3+} . В физико-химическом понимании — это твердый раствор замещения.

Пиррофиллит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — минерал, по своим свойствам близкий к тальку, но по размерам блоки природного пиррофиллита превосходят заготовки, которые удается получить из талька [11–17]. Усредненный химический состав пиррофиллитовой руды Никольского месторождения представлен в табл. 1; в виде примесей пиррофиллит содержит MgO , FeO и Fe_2O_3 . Малая усадка при обжиге дает возможность изготавливать из пиррофиллита огнеупорные детали или использовать его в качестве отощителя в керамических массах. Огнеупорность пиррофиллита 1700 °С.

Алюмосодержащий нанотехногенный отход нефтехимии. В качестве алюмосодержащего компонента использовали отход нефтехимии — отработанный катализатор ИМ-2201 Новокуйбышевского нефтехимического комбината [18–25].

Таблица 1. Химический состав компонентов

Компоненты	Содержание, мас. %								
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MgO	CaO	R_2O	Cr_2O_3	$\Delta m_{\text{прк}}$
ГЦИ	58,74	20,80	2,20	6,33	1,22	1,70	1,62	–	7,24
Пиррофиллит	52,95	34,88	0,96	0,04	0,10	0,22	0,09	–	7,88
ИМ-2201	8,40	74,50	–	0,75	0,50	–	0,47	14,50	–



Е. С. Абдрахимова
E-mail: 3375892@mail.ru

Для получения керамического материала использовали ИМ-2201 техногенного происхождения размерами от 150 до 300 нм (см. табл. 1). В ИМ-2201 в большей мере присутствует высокотемпературная α -модификация, которая является аналогом природного корунда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Показано [1, 2, 4, 5], что по формовочным и сушильным свойствам оптимальными составами для производства кислотоупоров являются составы, приведенные в табл. 2; расчетный химический состав керамических масс указан в табл. 3. Увеличение в составе керамических масс количества отощителей (пирофиллита и ИМ-2201) более 40 % снижает пластичность керамических масс, что затрудняет пластическое формование.

Исследовали образцы составов 1–3, обожженные при 1300 °С и содержащие сравнительно большое количество муллитизированной стеклофазы, — соответственно 45–50, 50–55 и 55–60 % (рис. 1).

В образцах состава 1 при температуре обжига 1300 °С наряду с кристаллами удлиненно-призматической формы наблюдаются короткопризматические кристаллы муллита (рис. 1, а). Необычная форма кристаллов муллита характерна тем, что в образце состава 1 более высокое содержание Fe_2O_3 и TiO_2 , чем в образцах составов 2 и 3. С возникновением твердых растворов замещения образуется муллит различного химического состава. При этом Fe^{3+} замещает Al^{3+} , а Ti^{4+} — Si^{4+} [12, 26, 27]. Внедрение в твердый раствор оксидов железа и титана приводит к кристаллизации муллита в виде короткопризматических кристаллов вместо тончайших игл и удлиненно-призматических кристаллов (см. рис. 1, а). Решетка муллита построена из близких количеств групп $[\text{AlO}_4]$, $[\text{AlO}_6]$ и островных групп $[\text{SiO}_4]$. Для получения таких групп при внедрении в твердый раствор оксидов железа необходимы ионы с размерами ионных радиусов не более $0,7 \cdot 10^{-10}$ м [12, 26, 27], поэтому в качестве иона замещения Fe^{2+} не подходит, так как размер его радиуса $0,80 \cdot 10^{-10}$ м, а размер радиуса Fe^{3+} соответствует вышеуказанному требованию — $0,67 \cdot 10^{-10}$ м.

Показатели преломления N стекол в образцах состава 1 колеблются в пределах от 0,61 до 1,65. Увеличение N до 1,65 свидетельствует о переходе большей части оксида железа и кристаллического магнетита в расплав; присутствие магнетита не обнаруживается и под микроскопом [9]. Матрица стекла захватывает в

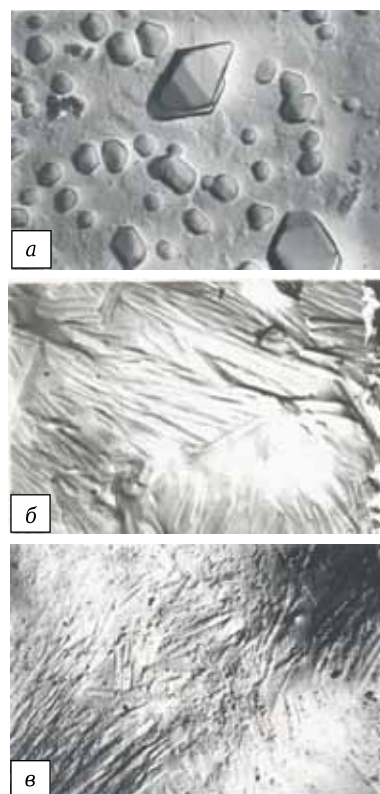


Рис. 1. Электронное фото муллитизированной стеклофазы в образцах составов 1 (а), 2 (б) и 3 (в). $\times 15000$

свою структуру также часть анортита и гематита, так как интенсивность их линий снижается [9, 27]. Коэффициент преломления SiO_2 1,475, а у стеклофазы образцов состава 1 0,61–0,65, что свидетельствует об образовании в исследуемом материале щелочеземельного стекла [9, 27].

В образцах состава 2 не наблюдается значительного увеличения N , что свидетельствует о значительном уменьшении содержания Fe_2O_3 (уменьшается при введении в состав пирофиллита от 6,33 до 3,82 %, см. табл. 3). Введение в составы керамических масс пирофиллита способствует образованию в образцах значительного скопления хорошо развитых кристаллов муллита игольчатого облика. В образцах состава 3 с использованием ИМ-2201 наблюдаются обширные области стеклофазы, единичные оплавленные кристаллы кварца, кристаллы α -кristобалит и нитевидные кристаллы муллита.

Формирование прочности и пористой структуры керамики во многом определяется муллитизацией стекла, служащего основной частью каркаса готовых изделий. Ниже изложены результаты определения химического и мине-

Таблица 2. Составы керамических масс

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в составе		
	1	2	3
ГЦИ	100	60	60
Пирофиллит	–	40	–
ИМ-2201	–	–	40

Таблица 3. Расчетный химический состав керамических масс

Состав	Содержание, мас. %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	R_2O	Cr_2O_3	MgO	$\Delta m_{\text{прк}}$
1	58,74	20,80	6,33	2,20	1,70	1,62	–	1,22	7,24
2	56,43	26,08	3,82	1,71	1,11	1,02	–	0,78	7,51
3	38,61	42,45	4,21	1,32	1,02	1,17	5,80	0,94	4,35

рального составов участков муллитизированной стеклофазы в образцах составов 1–3 методом локального рентгеноспектрального анализа с помощью микрозонда фирмы «САМЕВАХ». Непосредственно на приборе была получена информация об изменении элементного состава по длине исследуемого участка образца. Количественное содержание элементов определено, согласно известным методикам [26, 28, 29], по отношению интенсивностей излучения определяемого элемента и соответствующего эталона. После количественного определения элементов проведен пересчет на оксиды. Коэффициент пересчета K — величина, равная отношению атомной массы определенного элемента к массе оксида, для SiO_2 составляет 0,467, Al_2O_3 0,529, TiO_2 0,518, Fe_2O_3 0,699, CaO 0,715, MgO 0,716, K_2O 0,830, Na_2O 0,742 [26, 28, 29].

На основании результатов локального химического анализа рассчитан фазовый состав образцов составов 1–3. При этом предполагалось, что весь глинозем связан в муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ с содержанием Al_2O_3 71,8 % и SiO_2 28,2 %. Количество кремнезема, входящего в состав муллита, в образцах составов 1–3 составило 8,17, 10,25 и 16,68 % соответственно; остаток кремнезема — соответственно 50,57, 46,18 и 21,93 %. Одна часть оставшегося кварца переходит в расплав, другая часть — в α -кристобалит. Было установлено [30], что при обжиге малощелочных ($R_2\text{O} < 2\%$) каолиновых, а также некоторых каолиновых глин с примесью монтмориллонита (к числу которых относится ГЦИ — состав 1) кристобалит образуется в основном за счет аморфного кремнезема, образовавшегося в результате муллитизации. Кварц, содержащийся в глинах, также частично превращается в кристобалит, но при сравнитель-

но более высоких температурах (1250–1300 °C) и в небольших количествах.

Введение в составы керамических масс пиррофиллита не способствует образованию кристобалита. Так, было показано [30], что Al_2O_3 задерживает расстекловывание кварцевого стекла в кристобалит. Как видно из рис. 1, б, стеклофаза пронизана игольчатыми кристаллами муллита, количество которого может достигать 15–25 %. Размеры кристаллов муллита колеблются в широких пределах. Минимальный размер 1–2, максимальный 35 мкм. Наиболее часто встречаются иголки муллита длиной 15–20 мкм. Количественное распределение оксидов по длине выбранного участка, состоящего в основном из муллитизированного стекла, показано на рис. 2.

Межплоскостные расстояния короткопризматического (состав 1) и игольчатого муллита (состав 2) весьма близки между собой, поэтому кристаллическую форму зародышей муллита рентгенофазовым анализом определить невозможно. Введение в состав керамических масс алюмосодержащего нанотехногенного сырья — ИМ-2201 способствует получению нитевидных кристаллов муллита. Нитевидные кристаллы муллита по прочности, химической стойкости и другим показателям значительно превосходят короткопризматический (состав 1) и игольчатый муллит (состав 2). В табл. 4 приведены физико-механические показатели кислотоупорных плиток составов 1–3, обожженных при 1300 °C. Как видно из табл. 4, при температуре обжига 1300 °C образцы состава 3 имеют наиболее высокие физико-механические и химические показатели. Таким образом, лучшие показатели имеют кислотоупорные плитки, содержащие

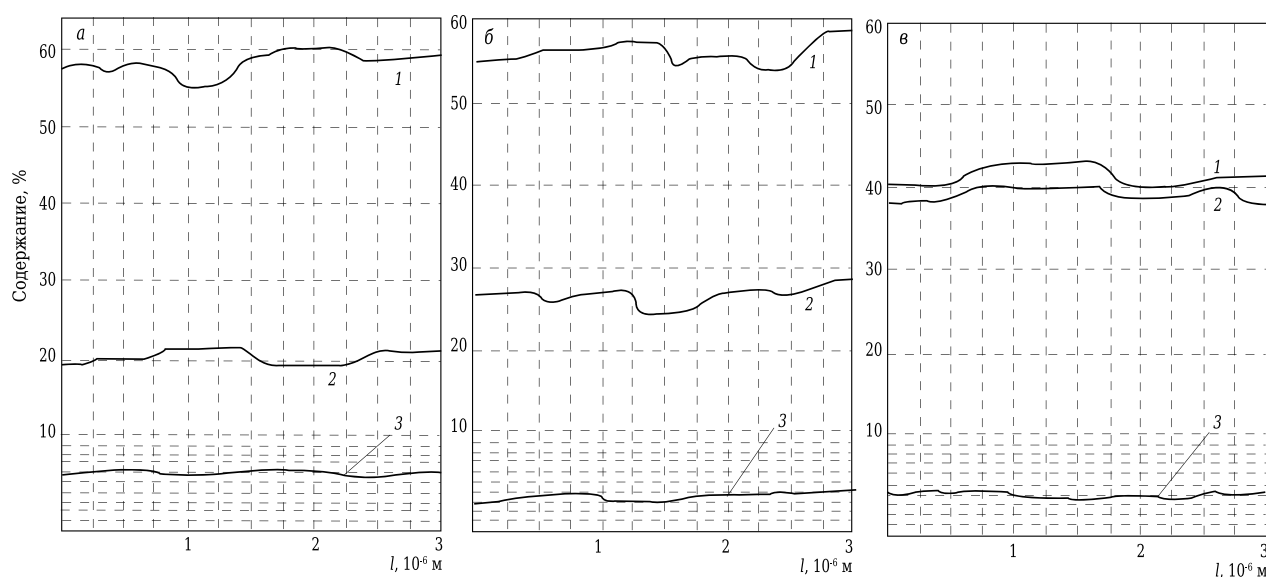


Рис. 2. Рентгеноспектрограммы количественного распределения элементов, пересчитанных на оксиды по длине выбранного участка l , состоящего в основном из муллитизированного стекла кислотоупора: а–в — образцы составов 1–3; 1 — SiO_2 ; 2 — Al_2O_3 ; 3 — Fe_2O_3

Таблица 4. Физико-механические показатели кислотоупорных плиток

Показатели	Плитки составов			Плитки кислотоупорные и термокислотоупорные марки КШ по ГОСТ 961
	1	2	3	
Водопоглощение, %	2,5	3,0	2,2	Менее 5,0
Кислотостойкость, %	98,1	98,4	99,2	Не менее 98,0
Предел прочности, МПа:				
при сжатии	88	102	148	» » 50
при статическом изгибе	34	38	54	» » 25
Морозостойкость, циклы	103	128	178	» » 20
Термостойкость, теплосмены	6	12	15	» » 5

нанотехногенное алюмосодержащее сырье — отработанный катализатор ИМ-2201, который способствует образованию нитевидных кристаллов муллита. Максимальная прочность нитевидных кристаллов обычно составляет 20–30 % от теоретической, модуль упругости достигает теоретических значений только для монокристаллов, из которых сложены нитевидные кристаллы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с применением электронного микроскопа ЭМВ-100Б и локального рентгено-спектрального анализа определены качественные и количественные составы муллитизированного стекла — основного структурного элемента керамики, обеспечивающего прочность готовых изделий. Исследования показали, что в образцах

состава, содержащего только глинистый компонент, при температуре обжига 1300 °С наряду с кристаллами удлиненно-призматической формы наблюдаются короткопризматические кристаллы муллита.

Введение в состав керамических масс пирофиллита способствует образованию в образцах значительного скопления хорошо развитых кристаллов муллита игольчатого строения. В образцах состава с ИМ-2201 наблюдаются обширные области стеклофазы, единичные оплавленные кристаллы кварца, кристаллы α -кристобалита и нитевидные кристаллы муллита. Лучшие показатели имеют кислотоупорные плитки, содержащие нанотехногенное алюмосодержащее сырье — отработанный катализатор ИМ-2201, который способствует образованию нитевидных кристаллов муллита.

Библиографический список

1. **Абдрахимов, В. З.** Применение алюмосодержащих отходов в производстве керамических материалов различного назначения / В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2013. — № 1. — С. 13–23.

Abdrakhimov, V. Z. Use of aluminum-containing waste in production of ceramic materials for various purposes / V. Z. Abdrakhimov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 1. — P. 7–16.

2. **Абдрахимов, В. З.** Исследование фазового состава керамических материалов на основе алюмосодержащих отходов цветной металлургии, химической и нефтехимической промышленности / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2015. — № 1. — С. 3–9.

Abdrakhimov, V. Z. Study of phase composition of ceramic materials based on nonferrous metallurgy, chemical, and petrochemical industry aluminum-containing waste / V. Z. Abdrakhimov, E. S. Abdrakhimova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 5–10.

3. **Кайракбаев, А. К.** Исследование влияния Al_2O_3 на кислотостойкость и термостойкость кислотоупоров с применением регрессионного метода анализа / А. К. Кайракбаев, В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 58–62.

Kairakbaev, A. K. Study of the effect of Al_2O_3 on acid and thermal shock resistance of acid-resistant refractories using a regression analysis method / A. K. Kairakbaev, V. Z. Abdrakhimov, E. S. Abdrakhimova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 276–280.

4. **Абдрахимова, Е. С.** Исследование характеристик кислотоупоров на основе отходов цветной металлур-

гии с применением регрессионного анализа / Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2015. — № 9. — С. 54–61.

Abdrakhimova, E. S. Study of acid-resistant material properties based on nonferrous metallurgy waste using regression analysis / E. S. Abdrakhimova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 5. — P. 510–516.

5. **Абдрахимова, Е. С.** Влияние температурно-газовой среды обжига на формирование пористой структуры кислотоупоров / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 1. — С. 56–61.

Abdrakhimov, E. S. Effect of firing temperature and gas atmosphere on acid-resistant material pore structure formation / E. S. Abdrakhimova, V. Z. Abdrakhimov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 59–64.

6. **Абдрахимова, Е. С.** Глинистая часть «хвостов» гравитации циркон-ильменитовых руд — сырье для производства керамических материалов / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов, Д. В. Абдрахимов, А. В. Абдрахимов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2005. — № 5. — С. 38–42.

7. **Абдрахимова, Е. С.** Физико-химические методы исследования минералогического состава и структуры пористости глинистой части хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2011. — № 1. — С. 25–29.

Abdrakhimova, E. S. Physicochemical methods for studying the mineral composition and pore structure for the argillaceous part zircon-ilmenite ore gravitation

tailings / E. S. Abdrakhimova, V. Z. Abdrakhimov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 1. — P. 1–5.

8. **Абдрахимова, Е. С.** Исследование кислотостойкости глинистых материалов различного химико-минерального состава / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2012. — № 7. — С. 12–18.

9. **Абдрахимова, Е. С.** Процессы, происходящие при обжиге глинистой части хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2009. — № 3. — С. 13–19.

10. **Абдрахимова, Е. С.** Формирование структуры кислотоупоров при обжиге глинистой части «хвостов» гравитации циркон-ильменитовых руд / Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2009. — № 9. — С. 12–15.

11. **Бетехин, А. Г.** Курс минералогии / А. Г. Бетехин. — М. : Госгеолтехиздат, 1961. — 540 с.

12. **Абдрахимова, Е. С.** Основы технической керамики / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов. — Усть-Каменогорск : Восточно-Казахстанский государственный технический университет, 2001. — 161 с.

13. **Абдрахимова, Е. С.** Физико-химические исследования пирофиллита Никольского месторождения / Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2010. — № 2. — С. 10–12.

14. **Абдрахимова, Е. С.** Облицовочные плитки из отходов производств и пирофиллита / Е. С. Абдрахимова, И. М. Де, В. З. Абдрахимов // Комплексное использование минерального сырья. — 1998. — № 5. — С. 86–89.

15. **Абдрахимов, В. З.** Пирофиллит как сырье для керамической промышленности / В. З. Абдрахимов // ВНИИЭСМ. Керамическая промышленность. — М., 1989. — Вып. 3. — С. 7–8.

16. **Абдрахимова, Е. С.** Влияние пирофиллита на физико-механические свойства и кислотостойкость кислотоупоров / Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2009. — № 4. — С. 15–19.

17. **Абдрахимова, Е. С.** Влияние пирофиллита на сушильные свойства кислотоупоров на основе глинистой части хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд / Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2009. — № 11. — С. 17–19.

18. **Абдрахимов, В. З.** Курс лекций по дисциплине «Технология керамических материалов» / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова. — Самара : Самарская академия городского и муниципального управления, 2011. — 256 с.

19. **Абдрахимова, Е. С.** Экспериментальное исследование физико-химических процессов при обжиге кислотоупоров на основе традиционных природных материалов и отходов производств / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов, И. Ю. Рошупкина, Ю. Б. Мышенцева // Новые огнеупоры. — 2012. — № 1. — С. 45–51.

20. **Абдрахимов, В. З.** Использование техногенных образований в производстве без обжиговых огнеупорных композитов / В. З. Абдрахимов, А. И. Хлыстов, В. К. Семёнычев // Новые огнеупоры. — 2010. — № 5. — С. 53–59.

21. **Кайракбаев, А. К.** Влияние высокоглиноземистых нанотехногенных отходов нефтехимии на термостойкость клинкерного кирпича / А. К. Кайракбаев, Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Стекло и керамика. — 2015. — № 9. — С. 32–38.

22. **Абдрахимов, В. З.** Экологические и практические аспекты использования высокоглиноземистых отходов нефтехимии в производстве кислотоупоров / В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2010. — № 1. — С. 40–43.

23. **Абдрахимов, В. З.** Экологические, теоретические и практические аспекты использования алюмосодержащих отходов в производстве керамических материалов различного назначения без применения природного традиционного сырья / В. З. Абдрахимов, Г. Р. Хасаев, Е. С. Абдрахимова // Экология и промышленность России. — 2013. — № 5 (май). — С. 28–32.

24. **Ковков, И. В.** Исследование фазового состава керамических материалов на основе алюмосодержащих отходов / И. В. Ковков, В. З. Абдрахимов, А. В. Колпаков // Изв. вузов. Строительство. — 2012. — № 10. — С. 20–29.

25. **Абдрахимов, В. З.** Влияние высокоглиноземистых отходов нефтехимии на структуру пористости кислотоупоров / В. З. Абдрахимов, В. К. Семёнычев // Новые огнеупоры. — 2010. — № 9. — С. 148–151.

26. **Абдрахимова, Е. С.** Исследование муллитизации стеклофазы при обжиге керамических композиционных материалов на основе бейделлитовой глины и отходов производства минеральной ваты / Е. С. Абдрахимова, Е. В. Вдовина, А. В. Абдрахимов, В. З. Абдрахимов // Изв. вузов. Строительство. — 2008. — № 3. — С. 56–62.

27. **Абдрахимова, Е. С.** Физико-химические процессы при обжиге кислотоупоров / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов. — СПб. : Недра, 2003. — 288 с.

28. **Гольденштейн, Д. Ж.** Электронно-зондовый микроанализ в металлургии / Д. Ж. Гольденштейн // Тезисы конференции. Московский химико-технологический институт, 1974. — С. 248–254.

29. **Абдрахимова, Е. С.** Муллитизация стеклофазы при обжиге глинистых материалов различного химико-минералогического состава / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Башкирский химический журнал. — 2005. — Т. 13, № 4. — С. 130–132.

30. **Павлов, В. Ф.** Особенности превращения кремнезема, содержащегося в глинах / В. Ф. Павлов // Тр. ин-та «НИИстройкерамика». — 1973. — Вып. 38. — С. 3–11. ■

Получено 05.04.16

© Е. С. Абдрахимова, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

International Conference on
Nanomaterials and Nanotechnology

A global platform for smart nanotechnology

01 – 03 March, 2017
Allahabad, India

www.vbripress.com/icnano

Organised and sponsored by

Vinoba Bhave Research Institute
Empowered by Inventions

IAAM
Association of Academics
in Advanced Materials

VBRI Press
Commitment to Excellence

УДК 666.762.11:621.3.453].007.24

РАСЧЕТ КОНСТРУКЦИИ ТРУБЧАТОГО КЕССОНА С ОГНЕУПОРНОЙ НАБИВКОЙ ПО ШИПАМ С ВОДЯНЫМ ОХЛАЖДЕНИЕМ, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ РАБОТЫ В СИЛИКАТНОМ РАСПЛАВЕ

Существуют различные конструкции ограждений печи. Применительно к высокофорсированным плавильным агрегатам наиболее целесообразно применять охлаждаемые металлические кессоны с огнеупорной набивкой по шипам на рабочей стороне. В статье представлен конструктивный расчет такого кессона применительно к стекловаренной печи будущего.

Ключевые слова: трубчатый кессон, стекловаренная печь, огнеупорная набивка, водяное охлаждение, силикатный расплав.

Существуют различные конструкции ограждений печи (стен, свода и пода). Применительно к высокофорсированным плавильным агрегатам наиболее целесообразно применять охлаждаемые металлические кессоны с огнеупорной набивкой по шипам на рабочей стороне [1]. Ниже представлен конструктивный расчет такого кессона применительно к стекловаренной печи будущего.

Охлаждаемую металлическую поверхность изготавливаем из стальных труб (Ст20 ГОСТ 21729, ТУ 14-3-460-75 [2]); трубы диаметром $d = 0,042$ м с толщиной стенки 0,005 м. Шаг между осями труб $S = 0,107$ м. Трубы соединены между собой перемычками (плавниками) из полос углеродистой стали толщиной $\delta_{пл} = 0,008$ м, приваренными к трубам с двух сторон сплошным швом. Узлы кессона показаны на рисунке.

Панель сваривают, после чего производят ее ошиповку (приваривание шипов). Принимаем [1] диаметр шипа $d_{ш} = 0,01$ м. При относительной длине шипа, равной 1,6, определяем длину шипа $l_{ш} = 0,01 \cdot 1,6 = 0,016$ м. При относительном шаге шипов $\bar{S} = 3,2$ шаг шипа $S = 0,01 \cdot 3,2 = 0,032$ м. Расположение шипов на обогреваемой стороне труб шахматное. Угол между осями центрального и бокового рядов шипов 45° . Толщину огнеупорной набивки над средним шипом $\delta_{н1}$ принимаем равной 0,003 м. Толщина огнеупорной набивки над плавником между трубами

$$\delta_{н2} = 0,5d + l_{ш} + \delta_{н1} - 0,5\delta_{пл} = 0,5 \cdot 0,042 + 0,016 + 0,003 - 0,5 \cdot 0,008 = 0,036 \text{ м.}$$

Для слабокислой среды выбираем [2] корундовую набивку плотностью $\rho_n = 2150$ кг/м³ и теплопроводностью $\lambda_n = 0,593 + 0,907 \cdot 10^{-3} T$, Вт/(м·К). Расчетное число труб в кессоне $n = 12$. Расстояние от оси крайней трубы до торца кессона:

$$l_t = \frac{l - S(n-1)}{2} = \frac{1,25 - 0,107 \cdot 11}{2} = 0,0365 \text{ м.}$$

Панели газоплотные и при водяном охлаждении не нуждаются в теплоизоляции с наружной стороны. Габаритная толщина кессона с набивкой (без слоя гарнисажа): $\delta_3 = d + l_{ш} + \delta_{н1} = 0,042 + 0,016 + 0,003 = 0,061$ м.

Площадь проходного сечения одной трубы кессона внутренним диаметром $d_t = 0,042 - 0,01 = 0,032$ м:

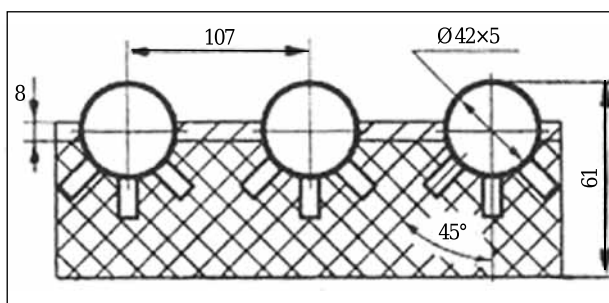
$$f_t = \frac{\pi d_t^2}{4} = 3,14 \cdot \frac{0,032^2}{4} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2.$$

Суммарная площадь проходного сечения всех труб кессона:

$$f_{\Sigma} = n f_t = 12 \cdot 8 \cdot 10^{-4} = 96 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2.$$

Объем кессона, заполняемый водой:

$$v_k = f_{\Sigma} \cdot h_k = 96 \cdot 10^{-4} \cdot 3,3 = 0,03 \text{ м}^3.$$



Узел панели трубного набивного кессона

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

Выбор скорости воды в трубах кессона

Надежная работа кессона обеспечивается при умеренной температуре наружной поверхности труб. Для стали Ст20 допустимая температура равна 450 °С [2]. Температура поверхности трубы при минимальной рекомендуемой скорости воды $w_b = 0,6$ м/с.

Определяем теплофизические параметры воды при следующей температуре $T_b = 50$ °С: кинетический коэффициент вязкости $\nu_b = 0,556 \cdot 10^{-6}$ м²/с, теплопроводность $\lambda_b = 0,648$ Вт/(м·К), критерий Прандтля $Pr_b = 3,54$, а при температуре, равной температуре стенки $T_{ст} \approx 100$ °С, критерий Прандтля $Pr_b = 1,75$.

Определяем число Рейнольдса при вынужденном движении воды по трубе с внутренним диаметром d_t со скоростью w_b :

$$Re_b = \frac{w_b \cdot d_t}{\nu_b} = \frac{0,6 \cdot 0,032}{0,556 \cdot 10^{-6}} = 34500.$$

Режим движения воды в трубе турбулентный, поэтому безразмерный коэффициент теплоотдачи (число Нуссельта) от поверхности трубы к потоку охлаждающей воды в трубе кессона определяем по формуле

$$Nu = 0,23 Re_b^{0,8} \cdot Pr_b^{0,4} \left(\frac{Pr_b}{Pr_{ст}} \right)^{0,06} = 0,023 \cdot 34500^{0,8} \cdot 3,54^{0,4} \left(\frac{3,54}{1,75} \right)^{0,06} = 170.$$

Коэффициент теплоотдачи

$$\alpha_b = \frac{\lambda \cdot Nu}{d_t} = \frac{0,648 \cdot 170}{0,032} = 3442 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}.$$

Температуру стенки трубы определяем по формуле

$$T_{ст} = T_b + \frac{q}{\alpha_b},$$

где q — плотность теплового потока, переносимого от стенки трубы к охлаждающей воде.

Для участка трубы под уровнем расплава ($q_1 = 40$ кВт/м²):

$$T_{ст1} = 50 + \frac{40000}{3442} \approx 62 \text{ °С}.$$

Для участка трубы над уровнем расплава ($q_2 = 80$ кВт/м²):

$$T_{ст2} = 50 + \frac{80000}{3442} \approx 73 \text{ °С}.$$

Расчет показывает, что температура наружной поверхности трубы как под расплавом, так и в надслоевом пространстве существенно ниже допустимого значения ($T_{ст} = 450$ °С). Это обеспечивает надежную работу труб кессона в заданных условиях. Окончательно принимаем скорость в трубах равной наименьшему из рекомендуемых значений $w_b = 0,6$ м/с.

Определяем расход воды через кессон, обеспечивающий расчетный режим охлаждения:

$$V_b = W_b \cdot f_{\Sigma} = 0,6 \cdot 96 \cdot 10^{-4} = 57,6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}, \text{ или } 20,74 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Определение общего количества теплоты, отводимой кессоном

Площадь поверхности кессона, расположенной под уровнем барботажного слоя,

$$F_1 = 1,25 \cdot (3,1 - 1,77) = 1,66 \text{ м}^2.$$

Тепловой поток, отводимый кессоном из рабочего пространства печи:

$$Q_k = 80000 \cdot 2,21 + 40000 \cdot 1,66 = 243200 \text{ Вт} = 243,2 \text{ кВт}.$$

Тепловой расчет огнеупорной набивки

В соответствии с практикой проектирования принимаем, что температура рабочей поверхности кессона $T_{ст}$ в 1,5 раза превышает температуру труб над уровнем расплава $T_{ст2}$: $T_{ст} = 1,57 \cdot 73 = 110$ °С. Определяем предельную температуру горячего конца шипа:

$$T_{ш}^{\max} = T_{ст} + 0,8 \cdot \frac{q_2}{\alpha_b} = 110 + 0,8 \cdot \frac{80000}{3430} = 129 \text{ °С}.$$

Исходя из значения $T_{ш}^{\max}$, для изготовления шипов выбираем [2] конструкционную углеродистую сталь с температурой жаростойкости 450 °С и теплопроводностью $\lambda = 58 + 40,7 \cdot 10^{-3} T$, Вт/(м·К). Определяем теплопроводность шипа при его средней температуре $\bar{T}_{ш} = \frac{110 + 129}{2} = 119,5$ °С:

$$\lambda_{ш} = 58 + 40,7 \cdot 10^{-3} \cdot 119,5 = 62,9 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}.$$

Задаем [2] приближенное значение температуры на границе огнеупорной набивки и гарнисажа $T'_{гр} = 800$ °С и определяем среднюю температуру слоя набивки:

– над шипом

$$\bar{T}_{ш1} = \frac{T_{ш}^{\max} + T'_{гр}}{2} = \frac{129 + 800}{2} = 465 \text{ °С},$$

– между шипами

$$\bar{T}_{ш2} = \frac{T_{ст} + T'_{гр}}{2} = \frac{110 + 800}{2} = 455 \text{ °С}.$$

Определяем теплопроводность слоя набивки:

– над шипом

$$\lambda'_{ш1} = 0,593 + 0,907 \cdot 10^{-3} T_{ш1}^{\text{ср}} = 0,596 + 0,907 \cdot 10^{-3} \cdot 465 = 1,014 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)},$$

– между шипами

$$\lambda'_{ш2} = 0,593 + 0,907 \cdot 10^{-3} T_{ш2}^{\text{ср}} = 0,593 + 0,907 \cdot 10^{-3} \cdot 455 = 1,006 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}.$$

Вычисляем тепловые сопротивления части поверхности кессона, покрытой шипами:

$$R'_1 = \frac{l_{ш}}{\lambda_{ш}} + \frac{\delta_{ш1}}{\lambda'_{ш1}} = \frac{0,016}{62,9} + \frac{0,003}{1,014} = 32,13 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}$$

и находящейся между шипами:

$$R_2 = \frac{\delta_{ш2}}{\lambda'_{ш2}} = \frac{0,036}{1,006} = 357,85 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}.$$

Определяем эффективное тепловое сопро-

тивление ошипованной поверхности кессона, покрытой огнеупорной набивкой:

$$R'_{\text{эф}} = \frac{R'_1 \cdot R'_2}{R'_1 \cdot f_{\text{ш}} + R'_2 \cdot (1 - f_{\text{ш}})} =$$

$$= \frac{32,13 \cdot 10^{-4} \cdot 357,85 \cdot 10^{-4}}{32,13 \cdot 10^{-4} \cdot 34,4 \cdot 10^{-3} + 357,85 \cdot 10^{-4} \cdot (1 - 34,4 \cdot 10^{-3})} =$$

$$= 3,25 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт},$$

где $f_{\text{ш}}$ — плотность ошиповки по выделенному элементу двух соседних труб

$$f_{\text{ш}} = \frac{F_{\text{ш}}}{F_{\text{ст}}} = \frac{d_i^2 \cdot n_{\text{ш}}}{8 \cdot S \cdot l_{\text{тр}}} = \frac{0,01^2 \cdot 3}{8 \cdot 0,032 \cdot 0,107} = 34,4 \cdot 10^{-3}.$$

Уточняем значение $T_{\text{гр}}$:

$$T''_{\text{гр}} = T_{\text{ст}} + q_2 \cdot (R'_{\text{эф}} + \frac{1}{\alpha_{\text{в}}}) =$$

$$= 110 + 80000 \cdot (3,25 + 10^{-4} + \frac{1}{3430}) = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

и пересчитываем теплопроводность

$$\lambda''_{\text{Н1}} = 0,593 + \frac{0,907 \cdot 10^{-3} (130 + 400)}{2} = 0,833 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)},$$

$$\lambda''_{\text{Н2}} = 0,593 + \frac{0,907 \cdot 10^{-3} (110 + 400)}{2} = 0,824 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}.$$

Проверяем сходимость результатов расчетов:

$$\left| \frac{\lambda''_{\text{Н1}} - \lambda'_{\text{Н1}}}{\lambda''_{\text{Н1}}} \right| = \left| \frac{0,833 - 1,014}{0,833} \right| = 0,217;$$

$$\left| \frac{\lambda''_{\text{Н2}} - \lambda'_{\text{Н2}}}{\lambda''_{\text{Н2}}} \right| = \left| \frac{0,824 - 1,006}{0,824} \right| = 0,221.$$

Расхождение недопустимо велико, поэтому повторяем итерацию:

$$R''_1 = \frac{0,016}{62,86} + \frac{0,003}{0,833} = 36,6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт},$$

$$R''_2 = \frac{0,036}{0,824} = 436,9 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт},$$

$$R''_{\text{эф}} = \frac{36,6 \cdot 10^{-4} \cdot 436,9 \cdot 10^{-4}}{36,6 \cdot 10^{-4} \cdot 34,4 \cdot 10^{-3} + 436,9 \cdot 10^{-4} \cdot (1 - 34,4 \cdot 10^{-3})} =$$

$$= 37,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт},$$

$$T'''_{\text{гр}} = 110 + 80000 \cdot (37,79 + 10^{-4} + \frac{1}{3430}) = 436 \text{ }^{\circ}\text{C},$$

$$\lambda'''_{\text{Н1}} = 0,593 + 0,907 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{130 + 436}{2} = 0,850 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)},$$

$$\lambda'''_{\text{Н2}} = 0,593 + 0,907 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{110 + 436}{2} = 0,841 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}.$$

Проверяем сходимость результатов:

$$\left| \frac{\lambda'''_{\text{Н1}} - \lambda''_{\text{Н1}}}{\lambda'''_{\text{Н1}}} \right| = \left| \frac{0,850 - 0,833}{0,850} \right| = 0,02,$$

$$\left| \frac{\lambda'''_{\text{Н2}} - \lambda''_{\text{Н2}}}{\lambda'''_{\text{Н2}}} \right| = \left| \frac{0,841 - 0,824}{0,841} \right| = 0,02.$$

Расхождение результатов является приемлемым. Таким образом, окончательно принимаем $T_{\text{гр}} = (436 + 400)/2 = 418 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Вычисляем толщину слоя гарнисажа, образующегося на поверхности набивки:

$$\delta_{\text{г}} = \frac{\lambda_{\text{г}} \cdot (T_{\text{пл}} - T_{\text{гр}})}{80000} = 0,0096 \text{ м},$$

где теплопроводность монолитного силикатного гарнисажа определяем по формуле

$$\lambda_{\text{г}} = 0,828 \cdot (1 + 0,7 \cdot 10^{-3} T_{\text{г}}) =$$

$$= 0,628(1 + 0,7 \cdot 10^{-3} \cdot 809) = 0,98 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}.$$

при средней температуре $T_{\text{г}} = \frac{T_{\text{гр}} + T_{\text{пл}}}{2} =$

$$= \frac{418 + 1200}{2} = 809 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Рассчитанное значение толщины слоя гарнисажа соответствует зоне с самыми высокими тепловыми нагрузками. В зоне кессона, расположенной под уровнем расплава, тепловая нагрузка q_1 вдвое меньше, и согласно формуле $\delta_{\text{г}} = \lambda_{\text{г}} \cdot (T_{\text{пл}} - T_{\text{гр}})/q$ толщина гарнисажа будет вдвое больше. Так как при максимальной тепловой нагрузке толщина гарнисажа превосходит минимально допустимое значение (0,005 м), созданная конструкция набивного кессона в заданных условиях будет работать надежно, и расчет можно считать законченным.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (госконтракт № 14.578.21.0049), соглашение о субсидии ЛЧ.578.21.0049 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57814X0049).

Библиографический список

1. **Кривандин, В. А.** Теплотехника металлургического производства. Т. 2. Конструкция и работа печей : уч. пособие для вузов / В. А. Кривандин, В. В. Белоусов, Г. С. Сборщиков [и др.]. — М. : МИСиС, 2001. — 736 с.
2. **Сборщиков, Г. С.** Теплотехника: расчет и конструирование элементов промышленных печей : уч.-метод. пособие / Г. С. Сборщиков, С. А. Крупенников. — М. : МИСиС, 2004. — 179 с. ■

Получено 07.07.16

© Г. С. Сборщиков, А. Ю. Терехова, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



AluminiumMiddleEast 2017 —
Международная выставка
и конференция по алюминиевой
промышленности

Dubai World Trade Centre, г. Дубай, ОАЭ 15–17 мая 2017 г.

www.aluminium-middleeast.com

С. А. Подкопаев¹, Е. Б. Корсуков¹, Ю. А. Балахонов¹,
Д. Т. Н. И. Д. Кащеев², К. Т. Н. К. Г. Земляной² (✉), С. А. Поморцев³

¹ ООО «Завод углеродных и композиционных материалов», г. Челябинск, Россия

² ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

³ ОАО «Огнеупор», г. Магнитогорск, Россия

УДК 546.26-494:666.762.61-486

ПРИМЕНЕНИЕ ДИСКРЕТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН В ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Рассмотрены возможности применения дискретных углеродных волокон в качестве армирующего элемента в структуре углеродсодержащих огнеупоров. Приведены результаты лабораторных и опытно-промышленных испытаний.

Ключевые слова: дискретные углеродные волокна, армирование, периклазоуглеродистые огнеупоры, стойкость.

Микроармирование волокнами матрицы изделий и материалов рассматривается как способ создания конструкций, способных воспринимать длительные изгибающие и растягивающие напряжения и динамические нагрузки, эффективно сопротивляться образованию трещин как при механических нагрузках, так и при термических. Мировой опыт подтверждает, что перспективным направлением в индустрии конструкционных и функциональных материалов является применение микроармирования волокном изделий различного назначения. По таким показателям, как прочность на растяжение и срез, ударная и усталостная прочность, трещиностойкость, вязкость разрушения, морозостойкость, водонепроницаемость и ряд других, армированные материалы в несколько раз превосходят традиционные, что обеспечивает их высокую эффективность при применении в качестве как конструкционных материалов, так и в функциональных [1–12].

Армирование матрицы позволяет в значительной степени воздействовать на основные недостатки неметаллических материалов — низкую прочность при растяжении и изгибе, хрупкость, а также улучшить способность воспринимать знакопеременные (инерционные) воздействия. Армирование с применением различных волокон изменяет поведение непосредственно цементного или керамического камня как составляющей структуры, что позволяет создать необходимый запас прочности, сохраняя целостность конструкции даже после появления волосяных трещин [13–15].

Кроме того, в результате совмещения микроармирующего волокна и матрицы искусственно камня образуется дополнительный комплекс свойств композита, которыми изолированные ком-

поненты не обладают. В частности, наличие границ раздела между армирующими элементами и матрицей существенно повышает трещиностойкость материала. Таким образом, в композитах увеличение статической прочности приводит не к снижению, а к повышению характеристик вязкости разрушения и усадочной деформации. Объемное микроармирование материалов позволяет также значительно уменьшить общую массу изделий за счет уменьшения сечения при неизменных прочностных показателях, что способствует экономии сырьевых, энергетических и трудовых ресурсов. В жидкой минеральной связке на основе неметаллических материалов присутствие волокнистого армирующего наполнителя уменьшает пластическую усадку, улучшает водоудерживающие способности за счет создания трехмерной сетки внутри смеси. Вязкость микроармированного материала меняет механизм разрушения, которое не происходит внезапно, как в обычном случае.

В технологии огнеупорных материалов имеются два направления использования волокон: армирование полипропиленовыми и/или металлическими волокнами (фиброй) огнеупорных низкоцементных бетонов и изделий из них и волокнистыми армирующими материалами (эковата, базальтовая вата, каолиновое волокно) торкрет-бетонов для рабочего слоя промежуточного ковша. Между тем экспериментально доказано, что введение армирующего волокна может как улучшить физико-химические свойства, так и повысить стойкость огнеупорных изделий, в частности углеродсодержащих [12, 16–19].

Углеродсодержащие (периклазоуглеродистые) огнеупоры за последние 15 лет широко внедрились в сталеплавильное производство, что позволило в несколько раз повысить стойкость основных тепловых агрегатов черной металлургии [20–22]. Это обусловлено комплексом уникальных свойств углеродсодержащих огнеупоров — сочетанием высоких огнеупорности и температуры начала деформации, механической прочности и химической стойкости. Но в настоящее время наблюдается стабилизация



К. Г. Земляной
E-mail: kir77766617@yandex.ru

роста свойств углеродсодержащих огнеупоров, обусловленная как техническими, так и экономическими причинами (качество исходного сырья, связующих композиций, проектирование структуры изделий, используемое оборудование). Одним из ведущих факторов разрушения углеродсодержащих огнеупоров в последнее время все чаще становится недостаточная термостойкость или трещиностойкость изделий, не соответствующая повышенной интенсивности металлургических процессов. Одним из традиционных способов увеличения трещино- и термостойкости огнеупорных изделий является метод армирования волокнами. В структуре огнеупора волокна являются «полезными» дефектами, которые останавливают распространение трещин, а с другой стороны — повышают прочность композиционного материала, предотвращая катастрофическое разрушение футеровки.

Для армирования используют самые разнообразные виды волокон, основные свойства которых приведены табл. 1. Из всего указанного многообразия наиболее перспективным армирующим материалом для периклазоуглеродистых и других углеродистых огнеупоров видятся углеродные волокна (CNF) [23] ввиду их высоких механических свойств и полной совместимости с материалами огнеупора.

Углеродные волокна обычно выпускаются в виде непрерывных волокон и без предварительной резки, измельчения или помола не могут быть введены в огнеупорную массу. Углеродные волокна, получаемые после вышеперечисленных операций, можно условно отнести к одному классу — классу «дискретных углеродных волокон» (рис. 1). Дискретные углеродные волокна «наследуют» большинство ценных свойств исходных прекурсоров и могут использоваться в качестве армирующих компонентов различных композитов. Отечественным производителем широкого спектра дискретных углеродных волокон является ООО «Завод углеродных и композиционных материалов» (ООО ЗУКМ, г. Челябинск). На рис. 2 показаны основные типы дискретных углеродных волокон, выпускаемых ООО ЗУКМ. Это рубленые (резаные) углерод-

ные волокна, измельченные или молотые, различающиеся способом получения.

Так, рубленые или резаные волокна изготавливают соответственно на станках рубки (СРВ) и резки волокна (СКР). Непрерывные углеродные волокна пропускаются через эти станки, выдавая на выходе отрезки волокна преимущественно одного заданного размера. На станке СРВ, например, заданный размер обеспечивается шагом расстановки лезвий режущего барабана и может изменяться от 1,5 до 50 мм и более. При этом шаг установки лезвий режущего барабана отражается в названии рубленого волокна (РУВ-2, РУВ-4 и т. д.).

Измельченные углеродные волокна получают на измельчителе ИПС, представляющем собой дробилку, снабженную на выходе перфорированной решеткой. При достижении требуемой степени измельчения волокно имеет возможность проходить через ячейки решетки и поступать в накопитель продукции. Получаемое таким способом измельченное углеродное волокно отличается широким фракционным составом, включая пылевидные фракции. Размер ячейки перфорированной решетки и количество пропусков продукта через измельчитель отражается в названии. Например, обозначение «измельченное углеродное волокно марки ИП 6/1» означает, что продукт был получен путем однократного пропуска углеродного волокна через измельчитель ИПС с ячейками решетки диаметром 6 мм. Повторный пропуск продукта через измельчитель позволяет скорректировать фракционный состав.



Рис. 1. Дискретные углеродные волокна

Таблица 1. Свойства различных видов волокон для изготовления фибры

Волокно	Плотность, г/см ³	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости, МПа	Удлинение при разрыве, %
Полипропиленовое	0,90	400–700	3500–8000	10–25
Полиэтиленовое	0,95	600–720	1400–4200	10–12
Нейлоновое	1,10	770–840	4200–4500	16–20
Акриловое	1,10	210–420	2100–2150	25–45
Полизфирное	1,40	730–780	8400–8600	11–13
Хлопковое	1,50	420–700	4900–5100	3–10
Асбестовое	2,60	910–3100	68000–70000	0,6–0,7
Стеклоное	2,60	1800–3850	7000–8000	1,5–3,5
Стальное	7,80	600–3150	190000–210000	3–4
Углеродное	2,00	2000–3500	200000–250000	1,0–1,6
Карбоновое	1,63	1200–4000	280000–380000	2,0–2,2
Полиамидное	0,90	720–750	1900–2000	24–25
Вискозное сверхпрочное	1,20	660–700	5600–5800	14–16
Базальтовое	2,60–2,70	1600–3200	7000–11000	1,4–3,6

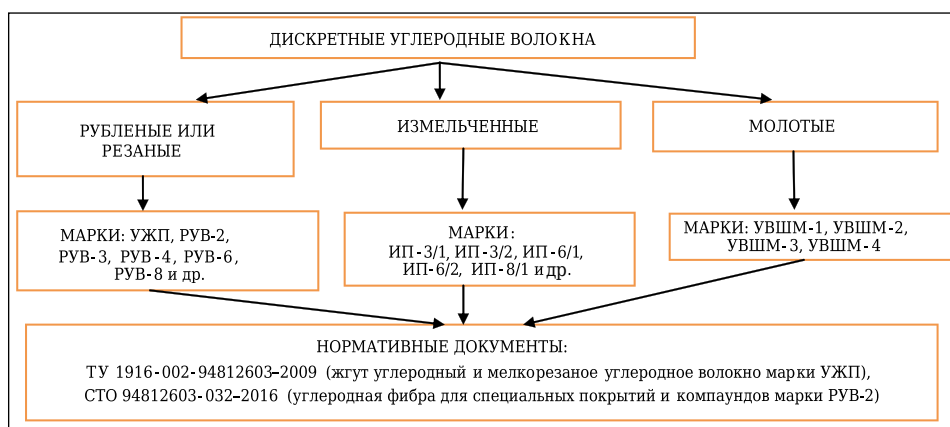


Рис. 2. Основные марки дискретных углеродных волокон, выпускаемых ООО ЗУКМ

Молотые углеродные волокна (УВШМ) получают в шаровой мельнице сухого помола из предварительно измельченных углеродных волокон. Размер получаемых молотых волокон не превышает 350 мкм. Степень помола углеродного волокна определяется требованиями заказчика и зависит от длительности проведения процесса. Длительность помола углеродного волокна отражается в названии. Обозначение «молотое углеродное волокно марки УВШМ-4» следует понимать, как углеродное волокно, подвергнутое помолу в шаровой мельнице в течение 4 ч.

В качестве исходного материала для получения дискретных углеродных волокон в ООО ЗУКМ используется углеродный жгут, полученный на основе ПАН-прекурсора с конечной температурой обработки в интервале от 1500 до 3000 °С. Конечная температура обработки определяет комплекс механических и электрофизических свойств углеродного волокна. В зависимости от требований заказчика для изготовления дискретных углеродных волокон подбирается конкретный тип углеродного волокна (высокопрочные, среднепрочные, высокомодульные), обеспечивающий выполнение этих требований. Например, в ТУ 1916-002-94812603-2009 на мелкокорезаное углеродное волокно марки УЖП, используемое в качестве наполнителей бумаг специального назначения, предъявляются требования как к дисперсному углеродному волокну, так и к волокну, являющемуся прекурсором (табл. 2). Волокно было разработано специально для замены волокна Углен-9 совместно с ОАО ВНИИБ, Санкт-Петербург. Для армирования огнеупорных материалов разработано дисперсное углеродное волокно, свойства которого приведены ниже:

Тип волокна.....	Углеродное
Диаметр волокна, мкм.....	6–9
Предел прочности при растяжении одиночного волокна, МПа, не менее.....	2500
Модуль упругости при растяжении одиночного волокна, ГПа, не менее.....	180
Плотность волокна, г/см³.....	1,68–1,80
Удлинение при разрыве одиночного волокна, %, не менее.....	0,8
Влажность, %, не более.....	1

Определяющие требования к показателям качества, предъявляемые к дискретным углеродным волокнам, прорабатываются с каждым конкретным потребителем. При необходимости на волокно могут быть разработаны технические условия или стандарт организации.

Дискретные углеродные волокна не обладают запахом, негорючи, взрывобезопасны, инертны в обычных условиях ко всем веществам. При работе с сухим волокном выделяется пыль углеродных волокон, поэтому следует применять средства индивидуальной защиты (перчатки, очки, комбинезон). Пыль углеродных волокнистых материалов в присутствии других веществ не образует токсичных соединений в воздушной среде и сточных водах. Предельная температура эксплуатации незащищенных дискретных волокон в воздушной среде 400–450 °С, в инертной среде 2500 °С.

Испытания опытных партий углеродсодержащих огнеупоров, армированных углеродным волокном, показали, что их введение позволяет снизить количество используемого крупночешуйчатого графита от 7 до 4 % при сохранении показателей химической стойкости, окисляемости и мощности безуглероженного слоя на уровне серийных изделий. Анализ термического расширения выше 1000 °С серийных и армированных изделий показывает меньшие величины ТКЛР и изменение характера поведения армированных изделий. На контрольном образце до температуры 1174 °С происходит равномерный рост, а от 1174 до 1400 °С наблюдаются усадочные процессы. На образцах с добавкой углеродистого волокна выше 1200 °С рост замедляется, но усадка не наблюдается.

Введение дисперсных углеродистых волокон в лабораторные образцы увеличивает их пределы

Таблица 2. Свойства мелкокорезаного углеродного волокна марки УЖП (ТУ 1916-002-94812603-2009)

Показатели	Исходный жгут	Дискретное волокно
Масса жгута погонной длины 1 м, г	0,75±0,05	–
Длина волокна, мм	–	10±5
Плотность (объемная масса), г/см³, не менее	1,71	–
Фактическая влажность, %, не более	–	20
Диспергируемость в водной среде	–	Полная
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	–	0,0055–0,0125
Электрическое сопротивление участка жгута длиной 1 м, Ом	20–40	–

прочности при растяжении на 13 %, при изгибе на 20 %, при сжатии на 13 % относительно серийных образцов ковшевых изделий. Износ опытных изделий в зоне стен сталеразливочного ковша ниже серийных на 0,2 мм за плавку, что позволяет прогнозировать увеличение ресурса стойкости сталеразливочных ковшей с применением углеродного волокна на 5–7 плавов

Библиографический список

1. **Костиков, В. И.** Сверхвысокотемпературные композиционные материалы / В. И. Костиков, Ф. Н. Варенков. — М. : Интермет Инжиниринг, 2003. — 560 с.
2. **Курганова, Ю. А.** Эксплуатационные характеристики алюмоматричных дисперсно-упрочненных композиционных материалов и перспективы их использования на современном рынке конструкционных материалов / Ю. А. Курганова, Т. А. Чернышева, Л. И. Кобелева, С. В. Курганов // Металлы. — 2011. — № 4. — С. 71.
3. **Каблов, Е. Н.** Металломатричные композиционные материалы на основе Al-SiC / Е. Н. Каблов, Б. В. Щетанов, Д. В. Гращенков [и др.] // Авиационные материалы и технологии. — 2012. — № 5. — С. 373–380.
4. **Rittner, M. N.** Expanding World Markets for MMCs / M. N. Rittner // Journal of Materials. — 2001. — P. 43.
5. **Рабинович, Ф. Н.** Композиты на основе дисперсно-армированных бетонов : монография / Ф. Н. Рабинович. — М. : АСВ, 2004. — 560 с.
6. **Guan, X.** Carbon fiber reinforced cement and its stress sensor / X. Guan, J. Ou, B. Han // International Conference on Advances in Concrete and Structures. — 2003. — Vol. 1. — P. 582–589.
7. **Mingchao, W.** Effect of fiber type on mechanical properties of shot carbon fiber reinforced B₄C composites / W. Mingchao, Z. Zuoguang, S. Zhijie, L. Min // Ceramics International. — 2009. — Vol. 35, № 4. — P. 1461–1466.
8. **Каблов, Е. Н.** Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы / Е. Н. Каблов, Д. В. Гращенков, Н. В. Исаева, С. С. Солнцев // Российский химический журнал. — 2010. — Т. LIV, № 1. — С. 20–24.
9. **Roether, J. A.** Dispersion-reinforced glass and glass-ceramic matrix composites / J. A. Roether, A. R. Boccaccini // Handbook of ceramic composites. — Boston : Kluwer Academic Publishers, 2005. — P. 485–511.
10. **Saruhan, B.** Oxide-based fibre-reinforced ceramic-matrix composites. Principles and Materials / B. Saruhan. — Boston : Kluwer Academic Publication, 2003. — 199 p.
11. **Щеголева, Н. Е.** Композиционные материалы, армированные волокнистыми наполнителями / Н. Е. Щеголева, Д. В. Гращенков, М. Л. Ваганова, С. С. Солнцев // Перспективные материалы. — 2014. — № 8. — С. 22–30.
12. **Кащеев, И. Д.** Армирование углеродистыми волокнами периклазоуглеродистых огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, С. А. Поморцев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 12. — С. 18–21.
13. **Kashcheev I. D.** Periclase-Carbon Refractory Reinforcement with Carbon Fibers / I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi, S. A. Pomortsev [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 56, № 6. — P. 641–643.
14. **Чернышов, Е. М.** Анализ энергетических характеристик разрушения строительных композиционных ма-

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ свойств различных волокон для армирования неметаллических материалов. Показано преимущество углеродных волокон для армирования структуры углеродсодержащих огнеупоров. Приведены общие сведения о технологии получения и свойствах углеродных волокон ООО ЗУКМ и их использовании в огнеупорах для футеровки сталеразливочных ковшей и других тепловых агрегатов.

териалов с многоуровневым дисперсным армированием. Современные проблемы строительного материаловедения. Материалы пятых чтений РААСН / Е. М. Чернышов, Е. И. Дьяченко, Д. Н. Коротких. — Воронеж : Воронеж. гос. арх.-строит. акад., 1999. — С. 534–539.

14. **Газизов, Р. Я.** Расчет эффективной трещиностойкости для упругопластической слоистой среды / Р. Я. Газизов, С. Л. Калюлин, Р. Н. Сулейманов, М. А. Ташкинов // Вестник ПНИПУ. Аэрокосмическая техника. — 2014. — № 37. — С. 154–171.

15. **Баженов, С. Л.** Полимерные композиционные материалы / С. Л. Баженов, А. А. Берлин, А. А. Кульков, В. Г. Ошмян // Прочность и технология. — Долгопрудный : Интеллект, 2010. — 352 с.

16. **Соловьева, Т. А.** Анализ роли армирующих отходов углеволокна в формировании структуры цементно-волокнистой композиции / Т. А. Соловьева, Т. К. Акчурина, О. Ю. Пушкарская // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Сер. Строительство и архитектура. — 2014. — Вып. 37 (56). — С. 93–100.

17. **Капустин, В. В.** Исследование процесса спекания композиционного материала на основе карбида кремния, армированного углеродными нанотрубками / В. В. Капустин, А. А. Сергеева, П. П. Файков, Е. В. Жариков // Успехи в химии и химической технологии. — 2015. — Т. XXIX, № 7. — С. 32–34.

18. **Chisato Fukuhara.** Properties of MgO-C Driks with Added Carbon Nano Fibers / Chisato Fukuhara, Masato Tanaka, Jyouki Yoshitomi [et al.] // Journal of the Technical Association of Refractories, Japan. — 2010. — № 2. — P. 129–138.

19. **Кащеев, И. Д.** Использование углеродных волокон в огнеупорных материалах / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, С. А. Подкопаев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2009. — № 10. — С. 20–23.

20. **Вислогужева, Э. А.** Повышение стойкости футеровок металлургических агрегатов — существенный вклад в стабильную и эффективную работу конвертерного цеха / Э. А. Вислогужева, О. В. Долматов, В. М. Кулик [и др.] // Сталь. — 2013. — № 9. — С. 45–49.

21. **Аксельрод, Л. М.** Настоящее и перспективы развития производства огнеупорных материалов в СНГ в 2011–2020 гг. / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. — 2011. — № 6. — С. 10–28.

22. **Aneziris, C. G.** Magnesia carbon bricks — a high duty refractory material / C. G. Aneziris, D. Borzov, J. Ulbricht // Inter-ceram Refractories Manual. — 2003. — № 2. — P. 22–27.

23. **Демчук, В. А.** Пористая стеатитовая керамика, армированная углеродным волокном / В. А. Демчук, Г. Б. Щекина, Б. Б. Калинин // Естественные и технические науки. — 2014. — № 2. — С. 24–27. ■

Получено 07.09.16

© С. А. Подкопаев, Е. Б. Корсуков, Ю. А. Балахонов, И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, С. А. Поморцев, 2016 г.

Д. т. н. Н. Г. Валиев, д. т. н. С. Я. Давыдов (✉), д. х. н. Р. А. Апакашев,
к. т. н. Д. И. Симисинов

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

УДК 622.271.6:666.76.002.33

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ГИДРОДОБЫЧИ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ ДЛЯ РАСШИРЕНИЯ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ОГНЕУПОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Рассмотрена проблема включения в сырьевую базу производства основных огнеупоров продуктов гидродобычи полезных ископаемых (кварцита, песчаников, глины огнеупорной, каолина, бокситов, силлиманита, серпентинита, бишофита и др.). Отмечено, что специфика процесса гидродобычи обуславливает возможность комплексного использования компонентов природного сырья и упрощение технологии его предварительной подготовки для использования в составе огнеупорных изделий. Предложено устройство гидромеханизированной добычи полезных ископаемых, эффективное для обогащения и классификации песчано-глинистой массы на обводненных песчаных и песчано-гравийных месторождениях.

Ключевые слова: огнеупоры, расширение сырьевой базы, полезные ископаемые, комплексное использование, скважинная гидродобыча (СГД), устройство для скважинной гидродобычи.

В настоящее время основную часть промышленных огнеупоров производят из природного сырья. Для изготовления огнеупорных изделий используют полезные ископаемые, различающиеся по своему химическому составу и физико-механическому состоянию. В зависимости от вида исходного минерального сырья получают следующие основные огнеупоры: кремнеземистые (динасовые и кварцевые) — из кварцита, кварцитовидного песчаника и кварцевого песка; алюмосиликатные — из огнеупорной глины, первичного и вторичного каолина, боксита, силлиманита, дистена и ставролита; магнезиальные — из талькомагнезита, серпентинита, калийно-магниевого соли, а также бишофита.

Природное огнеупорное сырье в большинстве случаев не готово к непосредственному использованию. Песчаники — осадочная горная порода, используемая для получения кремнеземистых огнеупоров, состоит из зерен кварца, сцементированных глинистым, кремнеземистым или известковым веществом. Огнеупорные глины по составу являются полиминеральными породами, в которых ведущую роль играют кварц, каолинит, слюды и карбонаты. Поэтому при подготовке природного сырья к использованию в огнеупорном производстве требуется разделить неиспользуемые компоненты и загрязняющие примеси. Сырье подвергается очистке, обогащению, классификации и др. При этом природные запасы легкодоступного высококачественного огнеупорного

сырья в настоящее время близки к исчерпанию, одновременно снижается сортность добываемого сырья, усложняются горно-геологические условия разработки месторождений и, как следствие, растет себестоимость добычи.

Цель настоящей работы — включение в сырьевую базу производства основных огнеупоров продуктов гидродобычи полезных ископаемых (кварцита, песчаников, глины огнеупорной, каолина, бокситов, силлиманита, серпентинита, бишофита и др.). Специфика процесса гидродобычи обуславливает возможность комплексного использования компонентов природного сырья и упрощение технологии его предварительной подготовки для введения в состав огнеупорных изделий.

Гидродобыча полезных ископаемых применяется для механизации горных работ, когда все или часть производственных процессов выполняются за счет энергии высокоскоростного потока воды. Основными производственными процессами при гидромеханизации открытых горных работ являются размыв, транспортирование и укладка породы в гидроотвал. При добыче полезного ископаемого гидромеханизированным способом вода может быть также использована для обогащения полезного ископаемого [1]. Процессы размыва, гидротранспорта и укладки пород в отвал проходят непрерывно, и в этом основное отличие гидравлического способа разработок полезных ископаемых от других способов. Гидромеханизацию используют в следующих схемах технологических процессов:

– гидромониторная разработка рыхлых пород с самотечным или напорным транспортированием пульпы. Эта схема применяется при разработке несвязных и малосвязных грунтов



С. Я. Давыдов

E-mail: davidovtrans@mail.ru

(пески, супеси, легкие суглинки) слоями мощностью 2,5–3,0 м путем непосредственного размыва грунта в забое;

- гидромониторная разработка связных пород (плотные суглинки, тощие и полужирные глины, плотно слежавшиеся песчаные и песчано-гравийные грунты) с предварительным их разрыхлением;

- комбинированная разработка грунтов экскаваторами с погрузкой в автосамосвалы или на ленточные конвейеры и подачей грунта в приемно-смесительный бункер для образования пульпы, с последующим гидротранспортом ее по пульпопроводам при помощи передвижных землесосных установок;

- разработка обводненных месторождений плавучими землесосными снарядами.

Важно, что гидромеханизация горных работ обеспечивает следующие преимущества [1]: поточность технологического процесса; сокращение объемов капитальных работ и, соответственно, сроков строительства карьеров; высокую производительность труда; простоту, малую стоимость, незначительный вес и небольшие размеры основного оборудования; возможность популярного обогащения полезных ископаемых.

Наибольшее развитие гидромеханизированный способ получил для добычи, обогащения и классификации песчано-глинистой массы на обводненных песчаных и песчано-гравийных месторождениях [1]. Пески в значительных количествах применяют в стекольном производстве, при литейных работах (формовочные пески), в производстве цемента, силикатного кирпича и изделий из автоклавных бетонов, для локомотивных песочниц. В сравнительно небольших количествах песок используют для производства тонкой и строительной керамики, огнеупоров, абразивов и для других назначений.

Месторождения смеси песка с глиной широко распространены. Смесь, использование которой в природном виде часто ограничивается из-за повышенного содержания в ней глинистого материала и (или) валунов, требует их сортировки [2]. Представляет прикладной интерес изучение возможности применения гидромеханизированного способа разработки (с учетом наличия источников водоснабжения, характера рельефа, рыхлости пород вскрыши и т. д.), при котором частичное обогащение песков (удаление глинистых фракций, мелких фракций песка) происходит в процессе добычи. Выбор технологической схемы переработки песков зависит от зернового состава материала, степени его загрязнения пылевидными и глинистыми частицами, присутствия других посторонних примесей и включений, требований к качеству и ассортименту выпускаемой продукции, режима работы карьера и сезона года. Пески с содержанием глинистой составляющей 10 % и более подвергаются двух- или трехкратной промыв-

ке, для чего используют виброгрохоты, разного рода корытные лотки и гидравлические классификаторы.

Стекольная промышленность является одним из основных потребителей кварцевого песка [2]. К качеству кварцевого песка для стекольной промышленности предъявляются определенные требования [3], согласно которым минимальное содержание SiO_2 допускается в пределах от 95,0 % для низких марок и до 99,8 % для высоких марок, Fe_2O_3 0,01–0,25 %, Al_2O_3 0,1–4,0 %, тяжелой фракции для высоких марок 0,05 %, для низких марок содержание тяжелой фракции не нормируется. Ограничивается также зерновой состав песка. Кроме того, лимитируются содержание CaO , MgO , Cr_2O_3 , TiO_2 , K_2O и Na_2O , пылевидных и глинистых частиц, равномерность зернового состава. В наиболее чистых природных кварцевых песках содержание SiO_2 достигает 99,8 %, однако такие разности в природе встречаются сравнительно редко, и в большинстве случаев сырье для стекольной промышленности получают путем обогащения песков.

В *литейном производстве* пески используются как формовочные, в качестве основного компонента смесей, применяемых для литейных форм и стержней. Обычно это кварцевые пески чистые или с примесью глинистого материала. Требования к качеству песков также регламентируются [4].

В *производстве силикатных строительных материалов* (силикатного кирпича, изделий из армированного и неармированного силикатного бетона, плотного и ячеистого) применяют относительно чистые кварцевые пески (SiO_2 для силикатного кирпича не менее 50 %, для ячеистого бетона не менее 70 %, в качестве компонента вяжущего не менее 50 %); ограничивается содержание сернистых и сернокислых соединений, щелочей, слюды, зерен пластинчатой формы, пылевидных, илистых и глинистых частиц, органических примесей. Требования к зерновому составу песков предъявляются при их использовании для приготовления плотного бетона и силикатного кирпича. Зерновой состав для остальных назначений не нормируется. Оценка пригодности сырья осуществляется в основном по результатам испытаний готовой продукции [2].

В *фарфорофаянсовом производстве* кварцевый песок используют в качестве отошающей добавки, которая вносится в фарфорофаянсовые массы для уменьшения усадки керамических изделий. Основное требование, предъявляемое керамической промышленностью к песку, — чистота его химического состава. Вредными примесями являются красящие оксиды (железа и титана); лимитируются также содержание CaO , каолина и потери при прокаливании.

Требования к качеству песка для *тонкой керамики* регламентирует государственный стан-

дарт [5], который для разных марок песка допускает содержание SiO_2 93–95 %, оксидов железа и титана 0,2–0,3 %, CaO 1–2 %, каолина 1–2 %, $\Delta m_{\text{прк}}$ 1–2 %. Для этого назначения используется также кварц-полевошпатовый песок в природном виде или после разделения на составляющие.

В производстве огнеупоров песок применяют в небольшом количестве при изготовлении динаса как добавка в шихту для повышения огнеупорности и облегчения формовки сырца, а также при изготовлении набивных масс для футеровки сталеразливочных ковшей. Для этих целей наиболее пригодны пески с крупными (0,5–1 мм) остроугольными зернами. Вредными примесями, снижающими температуру плавления, являются слюда и полевой шпат. Ограничивается содержание Fe_2O_3 и Al_2O_3 .

Для включения в сырьевую базу производства основных огнеупоров продуктов гидродобычи полезных ископаемых в Уральском государственном горном университете разработано универсальное устройство для гидродобычи полезных ископаемых, пригодное как в карьерных, так и в шахтных условиях. Скважинная гидродобыча (СГД) [6] представляет собой способ дистанционной подземной разработки месторождений через скважины, при котором полезные ископаемые переводятся в состояние суспензии, способной к транспортировке на поверхность. Этот способ можно использовать при отработке запасов, сложенных легкодиспергируемыми рыхлыми или слабосвязанными полезными ископаемыми. К ним можно отнести месторождения песков и глин, бокситы.

Основными технологическими процессами СГД являются вскрытие залежи с помощью скважин, разрушение полезного ископаемого напорной струей воды, его дезинтеграция, перевод в забое разрушенной массы в гидросмесь, самотечная или напорная транспортировка от забоя до пульпоприемных скважин, подъем гидроэлеваторами или эрлифтами на дневную поверхность. СГД требует весьма небольших капитальных затрат, которые в 3–5 раз ниже, чем на открытой добыче сопоставимой мощности, и в 10–15 раз меньше необходимых на подземную разработку. В частности, издержки на проходку скважин обычно не превышают 20–25 % эксплуатационных затрат. С увеличением глубины разработки капитальные затраты возрастают незначительно. Рассчитано, что безубыточная скважинная гидродобыча возможна до глубины 2300 м. На создание рудника с этой технологией требуется в 3–15 раз меньше времени, чем на строительство карьера или шахтного комплекса сопоставимой мощности. Тем самым сокращаются сроки возврата капиталовложений.

Многие месторождения не вовлекаются в отработку ввиду их сильной обводненности или

из-за расположения под дном рек, озер и морей. Для таких объектов СГД становится единственно возможной технологией. За счет дезинтеграции и самообогащения материала в системе подземная камера – скважина-карта намыва добываемый продукт приобретает новые качества, зачастую лучшие, чем получаемые на обогачительных фабриках. Технология СГД обладает рядом привлекательных черт, которые можно реализовать в конкретных условиях месторождений, когда другие системы разработки невозможны или нерентабельны. На наш взгляд, для СГД наиболее перспективны объекты месторождения бокситов на Полярном Урале. Для дальнейшего развития технологии СГД необходимо продолжать исследования, решая при этом следующие задачи: повышение эффективности гидравлического разрушения пород; снижение энергоемкости подъема гидросмеси при больших глубинах разработки.

Устройство для СГД [7] полезных ископаемых содержит (рис. 1, а) водовод 1, установленный в наклонной скважине 2, и вращающийся гидромонитор 3 с хвостовой частью. Гидромонитор 3 создает струю пульпы для формирования забоя (рис. 1, б) в виде полуокружности 4 с заданным радиусом R в сечении, перпендикулярном оси 5 скважины 2. На конце 6 водовода 1 (рис. 1, в) смонтирован вращатель 7, в который вставлен гибкий патрубок 8. Хвостовая часть гидромонитора 3 соединена со вторым концом 9 гибкого патрубка 8. Вращатель 7 снабжен штангами 10, присоединенными к стенке в виде вращающегося диска 11 с окном 12. Диск 11 установлен подвижно на вращающейся оси 13 опоры 14 с возможностью обеспечения вращения гидромонитора с гибким патрубком 8 вокруг конца 6 водовода 1 и вокруг оси диска 11 с окном 12 с переменным радиусом R_r в зависимости от изменения заданного радиуса R полуокружности забоя.

Работа устройства с использованием гидромонитора производится следующим образом. В массиве бурят наклонные скважины 2, расположенные рядами, расстояние между которыми равно эффективной длине струи размыва (см. рис. 1, в). Для наиболее эффективного размыва в сочетании угла наклона струи используется вращательное движение гидромонитора по окружности с переменным радиусом R_r в зависимости от изменения заданного радиуса R полуокружности забоя. Радиус R устанавливается с учетом стесненности участка размыва. Изменение радиуса R_r вращения гидромонитора по окружности производится без замены конструкции гибкого патрубка путем перемещения его второго конца 9 вдоль окна 12.

Первоначальная компактность струи воды, вылетающей из гидромонитора, зависит в основном от гидравлического совершенства его точной части. В результате сопротивления

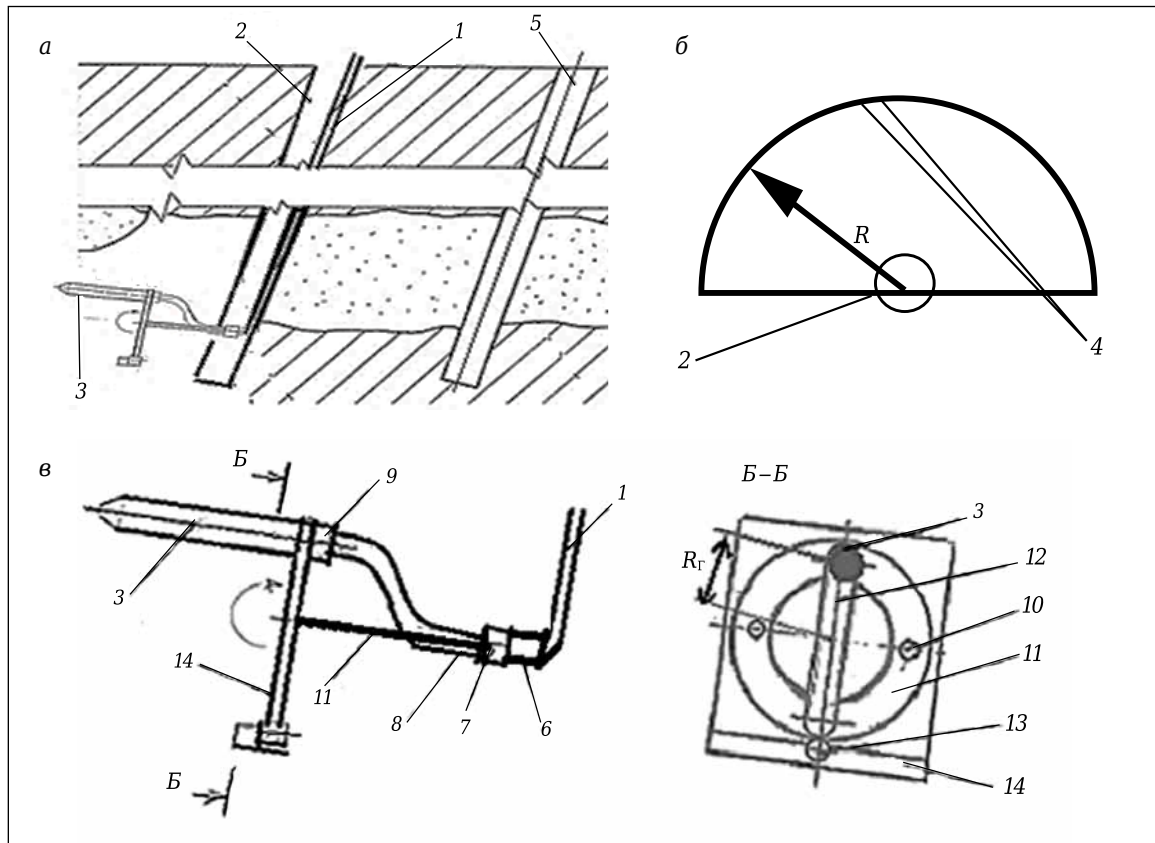


Рис. 1. Схема устройства для СГД полезных ископаемых: а — скважина в разрезе; б — забой в виде полукруглости в сечении; в — забой гидромонитора

воздуха первоначальная компактность струи гидромонитора постепенно теряется, струя расслаивается и рассеивается. Свободную струю гидромонитора принято делить на три различных по структуре участка (рис. 2):

1-й участок — участок компактной струи. На этом участке струя имеет цилиндрическую форму и плотную структуру;

2-й участок — участок насыщения струи воздухом. На этом участке струя приобретает коническую, расширяющуюся форму — начинается распыление струи, заметно теряющей свою компактность;

3-й участок — участок, сильно насыщенный воздухом. На этом участке струя представляет собой смесь отдельных струек и капель с воздухом. Сечение струи значительно возрастает, и она полностью теряет свою компактность [8].

Показателем компактности струи гидромонитора является угол ее конусности, который может быть определен по формуле

$$\operatorname{tg} \alpha / 2 = (D - d_0) / (2l),$$

где $\alpha / 2$ — угол конусности; D — диаметр струи

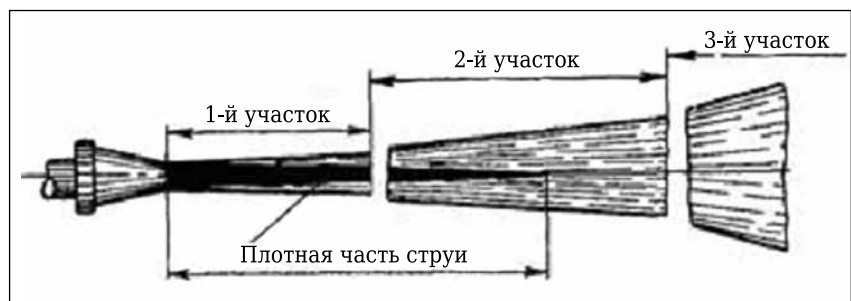


Рис. 2. Схема струи гидромонитора

на расстоянии l от насадки, м; d_0 — диаметр насадки, м.

Принимают, что размывающая способность гидромониторной струи характеризуется давлением ее на забой. Величина этой силы P определяется выражением [8]

$$P = 2kpFHg \sin \alpha,$$

где k — коэффициент зависимости уменьшения ударной силы струи от удаления забоя; ρ — плотность воды, кг/м³; F — поперечное сечение насадки, м²; H — полный напор у насадки, м вод. ст.; g — ускорение свободного падения; α — угол встречи струи с забоем.

Удельное давление струи на забой, т. е. давление, приходящееся на единицу площади, зави-

Значения удельного давления струи на забой

Расстояние от насадки, м	Удельное давление струи, МН/м ² , при диаметре насадки, мм		
	75	90	100
5	0,30	0,38	0,43
10	0,10	0,14	0,17
15	0,05	0,07	0,08
20	0,03	0,04	0,05

сит от напора перед насадкой, диаметра струи и расстояния до забоя, а также от продвижения вперед, например с помощью каната. В таблице приведены значения удельного давления струи на забой при $H = 60$ м вод. ст. [8].

Длина струи, используемой для разрушения пород, составляет 9,4 м, что достаточно для образования добычной камеры диаметром 19 м [9]. При наличии суглинистых отложений касатель-

ные движения струй как бы сглаживают поверхность потолочины, что способствует увеличению устойчивости стенок и предотвращению обрушения потолочины.

Изменение радиуса вращения гидромонитора по окружности производится без замены конструкции гибкого патрубка путем перемещения его второго конца вдоль окна. Использование автоматизации процесса отработки забоя, а также совмещение расширения площади охвата струей гидромонитора при его непрерывном продвижении вперед, например с помощью каната, значительно увеличит объем полезного ископаемого, вырабатываемого из каждой скважины.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства образования и науки России.

Библиографический список

1. **Юсупова, Г. М.** Специальные способы ведения открытых горных работ : уч. пособие / Г. М. Юсупова. — Алматы : КазНТУ имени К. И. Сатпаева, 2014. — 185 с.
2. Методические рекомендации по применению классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Песок и гравий : Утв. МПР России от 05.06.2007 № 37-р. — М., 2007. — 39 с.
3. ГОСТ 22551–77. Песок кварцевый, молотые песчаник, кварцит и жильный кварц для стекольной промышленности. — М. : Изд-во стандартов, 1997. — 16 с.
4. ГОСТ 2138–91. Пески формовочные. Общие технические условия. — М. : Изд-во стандартов, 2005. — 7 с.
5. ГОСТ 7031–75. Песок кварцевый для тонкой керамики. — М. : Изд-во стандартов, 1976. — 8 с.
6. **Арене, В. Ж.** Скважинная гидродобыча полезных ископаемых : уч. пособие / В. Ж. Арене, Н. И. Бабичев, А. Д. Башкатов. — М. : Горная книга, 2011. — 295 с.

7. **Заявка 030036 Российская Федерация.** Устройство для скважинной гидродобычи полезных ископаемых / Валиев Н. Г., Давыдов С. Я., Здоровец И. Л. ; заявитель ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет» ; заявл. 17.05.16.

8. **Шкундин, Б. М.** Оборудование гидромеханизации земляных работ : учебник для учащихся гидроэнергетических, энергетических и энергостроительных техникумов / Б. М. Шкундин. — М. : Энергия, 1970. — 240 с.

9. **Пат. 2499140 Российская Федерация.** Способ скважинной гидродобычи из горных выработок с предварительным осушением полезного ископаемого ; опубл. 20.11.13. ■

Получено 22.09.16

© Н. Г. Валиев, С. Я. Давыдов, Р. А. Апакашев,
Д. И. Симисин, 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

Д. ф.-м. н. Л. Н. Рабинский, к. т. н. А. В. Рипецкий, В. А. Погодин,
С. А. Ситников, к. ф.-м. н. Ю. О. Соляев (✉)

ФГБОУ ВПО «Московский авиационный институт (национальный
исследовательский университет)», Москва, Россия

УДК 666.3-127:546'28'171].001.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ ТРЕХМЕРНОЙ ПЕЧАТИ

Представлены результаты исследований микроструктуры, состава и механических свойств керамики на основе нитрида кремния, полученной с применением технологий трехмерной печати и реакционного спекания. Для получения заготовок изделий из порошка кремния применена разработанная экспериментальная установка трехмерной печати, работающая по технологии инжекции связующего. Синтезированные образцы характеризуются высокой пористостью и состоят преимущественно из волокон α - Si_3N_4 .

Ключевые слова: керамика на основе нитрида кремния, трехмерная печать, инжекция связующего, реакционное спекание.

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе нитрида кремния обладает превосходными механическими, теплофизическими и диэлектрическими свойствами. Изделия на основе нитрида кремния широко применяются в различных областях техники [1, 2], в частности в элементах конструкций реактивных двигателей, в топливных системах, в элементах тормозных систем. Пористая керамика на основе нитрида кремния используется в системах охлаждения, в фильтрационных элементах и в качестве огнеупорных материалов. За последние 20 лет было предложено несколько вариантов аддитивных технологических процессов для получения изделий и заготовок изделий из нитрида кремния, обладающих сложной геометрией и различной пористостью [3–11].

В работе [3] был предложен процесс получения изделий из нитрида кремния методом ламинирования (laminated object manufacturing — LOM). В рабочей камере выкладывали слои тонкой полимерной пленки, содержащей частицы α -нитрида кремния. Слои пленки припекались друг к другу проходами нагретого валика и обрезались лазером для получения изделия заданной формы. В процессе дальнейшего синтеза в материале образовывалось до 90 % β -нитрида кремния и пористость составляла до 6 %. В работе [4] применяли технологию литья суспензии в оснастку, изготовленную методом послойного моделирования (MoldSDM), для

получения микроразмерных форсунок из нитрида кремния, в работе [5] — технологию последовательного направления (Fused Deposition Modelling — FDM). Заготовки изделий были получены путем последовательного расплавления и укладки нити из термопластичного полимера с объемным содержанием наполнителя — порошка нитрида кремния 55 %. Технология требует тщательного контроля дисперсности порошка в составе нити: размер агломератов не должен превышать диаметра фильеры (250 мкм). Для получения изотропного материала применяли различные схемы выкладки нити. Получение керамики из нитрида кремния методом струйной печати с использованием модификации принтера «HP DeskJet 930c» было предложено в работах [6, 7]. Печать проводили суспензиями с содержанием твердых частиц нитрида кремния 30,5 об. % со средним размером 0,7 мкм и с небольшими добавками частиц иттрий-алюминиевого граната и нитрида бора. В составе готовых образцов после спекания присутствовал β -нитрид кремния, оксинитрид кремния, чистый кремний и силикат иттрия.

Технологии трехмерной печати высокопористой нитридкремниевой керамики с содержанием пор более 70 % были представлены в работах [8–10]. Использовали порошок с содержанием α - Si_3N_4 более 90 мас. %. Изделия получали методом трехмерной печати на стандартном 3D-принтере с использованием растворителей на водной основе. Было установлено, что время спекания значительно влияет на состав и свойства получаемого материала в первую очередь за счет происходящего фазового перехода α - β -нитрид кремния [8]. В работе [9] получаемый материал



Ю. О. Соляев
E-mail: yurysolyaev@yandex.ru

сравнивали с аналогами, синтезированными с применением традиционных технологий. Было установлено, что материал, полученный методом трехмерной печати, обладает наиболее высокой пористостью, но при этом его механические свойства достаточно низки. Отмечалась возможность получения хороших диэлектрических свойств и коэффициента поглощения микроволнового излучения в материале с наполнителем из наночастиц карбида кремния [10]. В работе [11] были получены малоразмерные изделия сложной формы методом LOM. Слои, из которых выкладывались детали, были предварительно изготовлены из суспензий, содержащих 50 об. % порошка нитрида кремния с размером частиц 130 нм. Из этих слоев изделия были выложены послойно под давлением 50 МПа, а затем спечены при 1800 °С. Пористость получаемого материала составила 50 %.

Одним из недостатков существующих технологий послойного синтеза изделий из нитрида кремния можно считать сложность подготовки дисперсии порошка при струйной прямой печати или пленки, содержащей частицы нитрида кремния, при использовании технологии LOM. Одной из технологий, лишенных данных технологических переходов, является послойный синтез методом инъекции связующего (Binder Jetting). Эта технология широко применяется для трехмерной печати изделий из гипса, строительного песка и даже биоматериалов. Технология FDM, также лишенная данных технологических переходов, требует решения проблемы удаления в выращенном изделии термопластичного вещества (полимера или парафина) технологической связки. Это трудоемкий процесс. Кроме того, он неэкологичен и часто приводит к браку геометрически сложных изделий.

В настоящей работе предлагается методика получения заготовок из порошка кремния с использованием технологии инъекции связующего, из которых затем методом реакционного спекания получают нитридкремниевую керамику. Общее описание и принципы технологии реакционного спекания представлены, например, в публикации [12]. Для реализации процесса трехмерной печати используется разработанная система трехмерной печати со специальным управляющим программным обеспечением. Проведены исследование и сопоставление двух вариантов связующих и методов подготовки порошка кремния для получения заготовок изделий. У первых полученных образцов керамики, обладающих высокой пористостью, исследованы состав и микроструктура.

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Подготовка порошка

Во время проведения экспериментов покупной порошок технического кремния KP00 по ТУ

1711-5072130-01-2012 (фракция 10–100 мкм) помоли в вибромельнице СВМ-2. Длительность помола варьировалась в диапазоне 9–36 ч, мелющие тела — шары из нитрида кремния, диаметр шаров 16 мм. Рассмотрены два варианта подготовки порошка кремния. В первом варианте помол производили в присутствии гидрофильного поверхностно-активного вещества (ПАВ) — сульфанола 0,6 мас. %. Во втором варианте производили сухой помол в отсутствие ПАВ. Средний диаметр частиц порошка составлял 0,1–0,2 мкм. Этот размер частиц обеспечивает протекание процесса реакционного спекания в диапазоне 1170–1500 °С. Критерием отбора необходимой тонины помола порошка также служило минимальное количество выбранного связующего, необходимого для надежного формообразования изделий из керамики по выбранной технологии. Использование большого количества связующего для ультрамелкодисперсного порошка ведет к снижению точности и скорости послойного моделирования, а также к удлинению процесса сушки изделий и увеличению брака при сушке.

Порошок крупного помола требует меньшего количества связующего, но не позволяет проводить полноценное реакционное спекание. Поэтому в процессе исследований был разработан компромиссный вариант подготовки порошков кремния для послойного моделирования, позволяющий решить две указанные взаимоисключающие проблемы. Получаемые порошки кремния подвергали влажному микрогранулированию клеевым составом через сито с отверстиями 0,16 мм (сито № 016 по ГОСТ 214). В первом случае в качестве клеевого состава использовали модифицированный крахмал (связующее 1), а во втором — эпоксидно-диановую неотвержденную смолу ЭД 20 (связующее 2). Средний размер гранул не превышал 160 мкм. Размер частиц до микрогрануляции контролировали совмещенным электроакустическим анализатором размеров частиц «Dispersion Technology DT 1201». Размер гранул определяли с использованием оптического микроскопа «Olympus-JX51».

Трехмерная печать заготовок по технологии инъекции связующего

Процедура инъекции связующего основана на послойной выкладке слоев и пропитке связующим порошка кремния в области поперечного сечения создаваемого изделия. Для реализации этого процесса была разработана специальная установка (рис. 1) с автоматически перемещаемой рабочей платформой и печатающим блоком, который состоит из контроллера «Arduino», платы управления картриджем и чернильного картриджа HP C6602A со встроенной матрицей дюз, обеспечивающей нанесение связующей жидко-

сти для выполнения синтеза тел на основе порошковых материалов. Разрешение картриджа 96 точек/дюйм обеспечивает эффективную печать на нестандартных носителях. Управление картриджем осуществляется средствами контроллера «Arduino» посредством комбинаций управляющих сигналов для матрицы дюз. Для этого была разработана программа на языке программирования С. Передача данных с персонального компьютера на печатный блок осуществлялась через USB-порт. Синхронизация контроллера печатающего блока с перемещениями рабочей платформы обеспечивалась разработанным программным обеспечением.

Подача порошка на рабочую платформу осуществлялась при помощи двух ракелей (wiperblade), направленных навстречу друг другу. При подаче захватывалось на 10 % больше порошка, чтобы гарантированно обеспечить полную и равномерную укладку очередного слоя. Как только нанесен слой порошка, струйные головки печатают сечение детали на гладкой поверхности порошка, склеивая его частицы между собой. Для связующего 1 в картридже использовали модифицированные водно-дисперсные чернила, для связующего 2 в картридж был заправлен 10 %-ный водный раствор отвердителя эпоксидной смолы — полиэтиленполиамин — ПЭПА (по ТУ 2413-357-00203447-99). После этого поршень рабочего стола опускается на толщину слоя вниз, и на рабочую платформу наносится новый слой порошка. Печатный блок печатает следующее сечение на новом слое, склеивая его с предыдущим слоем. Этот процесс повторяется для всех сечений детали. Технология не требует наличия твердых или прикрепляемых поддержек в процессе печати, поэтому весь неиспользованный порошок используется снова.

Сушка и реакционное спекание

Предварительную сушку заготовок изделий проводили в сушильном шкафу при 100 °С в течение 30 мин. Следует отметить, что протекающие механизмы склеивания порошка кремния при применении связующих 1 и 2 принципиально различаются. В первом случае используется однокомпонентный механизм склеивания, во втором случае — двухкомпонентный. Применение связующего 2 позволяет получать заготовки с более высокими механическими свойствами.

Реакционное спекание образцов керамики, проводимое в вакуумной печи, включало следующие основные технологические операции:

- вакуумирование и нагрев образцов до 360 °С со скоростью не выше 65 °С/ч и выдержка в течение 7 ч для дегазации;
- нагрев образцов до температуры не ниже 1170 °С и не выше 1400 °С со скоростью не выше

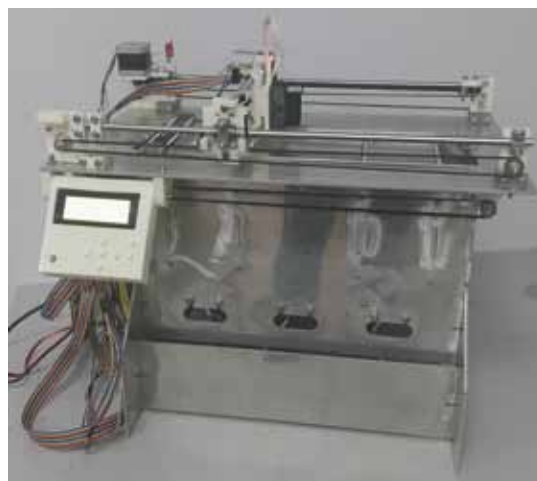


Рис. 1. Экспериментальная установка для трехмерной печати заготовок изделий из порошка кремния по технологии инъекции связующего

65 °С/ч для плавного начала реакции азотирования в теле образцов;

– выдержка и азотирование образцов при температуре не ниже 1170 °С и не выше 1400 °С в течение 10 ч;

– охлаждение образцов вместе с печью не менее 1 ч.

Методика исследования образцов

Плотность материалов измеряли прямым методом. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на приборе ALRX'TRA фирмы «Thermo-Fisher Scientific», Швейцария, с медным анодом (Cu K_α). Режим съемки: 25 мА, 40 кВ (1,0 кВт). Для выполнения РФА использовали программу Crystallographica Search-Match Version 3 и базу данных эталонных рентгенограмм ICDDPDF-2 (2010 г.). Микроструктуру сколов образцов исследовали с использованием двухлучевого растрового электронного микроскопа «Versa 3D LoVac»; при этом на поверхность образцов наносилось покрытие из золота. Кроме того, с использованием этого микроскопа проводили микрорентгеноспектральный анализ состава поверхности образцов. Предел прочности при изгибе образцов определяли при комнатной температуре на универсальной испытательной машине «Instron» серии 5960 с программным обеспечением Bluehill 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 2 показаны напечатанные заготовки из порошка кремния и синтезированный образец керамики для испытаний на изгиб. На рис. 2, а показан вид заготовок непосредственно после трехмерной печати — они окружены порошком кремния, который не пропитан связующим и может быть использован повторно.

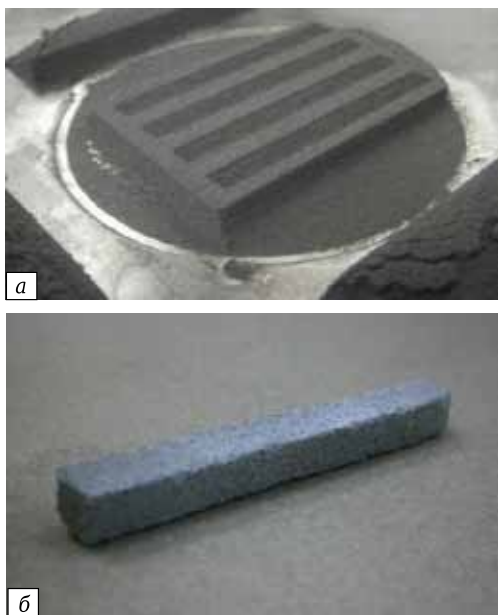


Рис. 2. Напечатанные заготовки из порошка кремния (а) и образец нитрида кремния после реакционного спекания (б)

Исследовали микроструктуру, состав и механические свойства синтезированных образцов керамики. По данным РФА образцов на связующих обоих типов, подвергнутых реакционному спеканию, материал состоит из α -нитрида кремния с возможным содержанием оксинитрида и карбида кремния (до 10 %). Полученная рентгенограмма и ее сопоставление с рентгенограммой эталона α -нитрида кремния показана на рис. 3. В результате микрорентгеноспектрального анализа поверхности сколов образцов керамики определен элементный состав, который представлен в таблице. Установлено, что при использовании связующего 2 в составе керамики наблюдается большее содержание углерода, что может быть обусловлено неполным выгоранием связующего; одновременно выявлено меньшее содержание кремния. На основе полученных результатов можно заключить, что в керамике наряду с нитридом и оксинитридом кремния

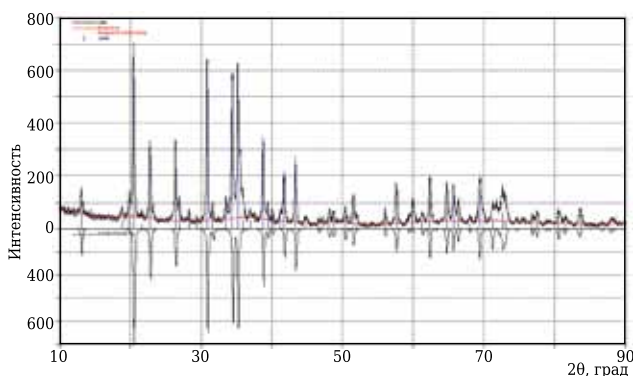


Рис. 3. Рентгенограммы образцов нитридкремниевой керамики (вверху) и эталона α -нитрида кремния (внизу)

Массовое содержание химических элементов в сколах образцов керамики

Элемент	Образец со связующим 1	Образец со связующим 2
Si	58,6	44,0
N	26,4	32,9
C	7,4	11,3
O	7,6	11,8

присутствует карбид кремния, а также меньше содержится остаточного кремния, не вступившего в реакции.

Результаты исследования микроструктуры полученных образцов показаны на рис. 4. Образ-

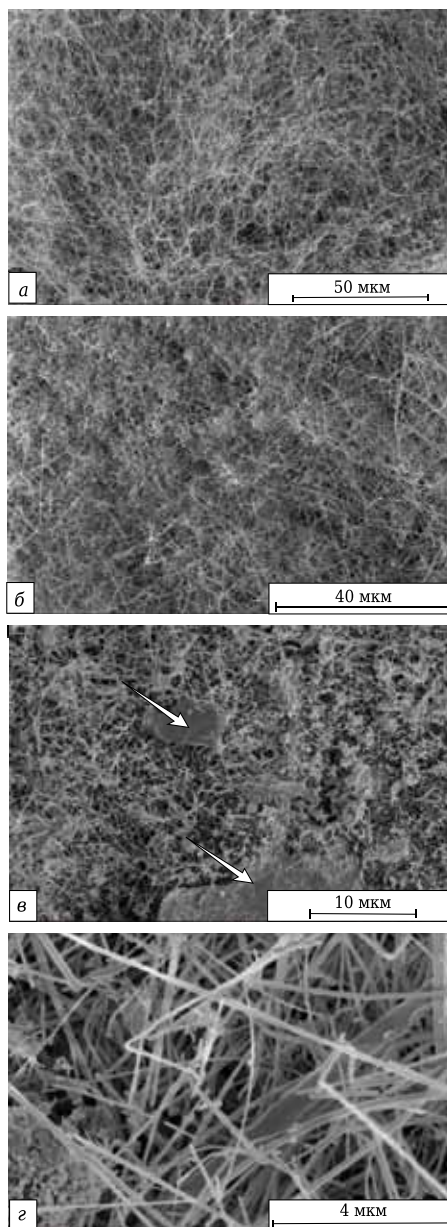


Рис. 4. Микроструктура пористой Si_3N_4 -керамики, полученной по технологии инъекции связующего: а — образец со связующим 1; б — образец со связующим 2; в — крупные включения нитрида кремния (показаны стрелками) в структуре на основе связующего 1; з — волокна α - Si_3N_4 в структуре на основе связующего 2

цы обладают волокнистой структурой с включениями частиц размерами 1–40 мкм. Использование в образцах связующего 2 позволяет получить более плотную структуру, состоящую из более коротких волокон, чем у образцов на связующем 1. Пористость образцов на связующих 1 и 2 составила порядка 60 и 30 % соответственно. В результате механических испытаний более плотных образцов на основе связующего 2 установлено, что их предел прочности при изгибе составляет 5,2 МПа, предельные деформации до разрушения 0,24 %, модуль упругости 2,6 ГПа (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан процесс получения образцов нитрида кремния с использованием технологии инъекции связующего и реакционного спекания. Разработаны экспериментальная установка и система управления процессом трехмерной печати. Предложена методика подготовки порошка кремния. Использованы два типа связующих на основе полисахарида модифицированного крахмала и на основе эпоксидной смолы, для которых определены оптимальные параметры подготовки порошка кремния. В результате реакционного спекания полученных заготовок изготовлены образцы пористого нитрида кремния; исследованы их состав, микроструктура и механические свойства. Установлено, что материал преимущественно состоит из волокон α -нитрида кремния с включениями частиц размерами 1–40 мкм. Кроме того, в материале присутствуют оксинитрид кремния и углерод

Библиографический список

1. Андреевский, П. А. Нитридкремний и материалы на его основе / П. А. Андреевский, И. И. Спивак. — М.: Металлургия, 1984. — 136 с.
2. Krstic, Z. Silicon nitride: the engineering material of the future / Z. Krstic, V. D. Krstic // J. Mater. Sci. — 2012. — Vol. 47. — P. 535–552.
3. Rodrigues, S. J. Solid freeform fabrication of functional silicon nitride ceramics by laminated object manufacturing. Proceedings of the SFF Symposium / S. J. Rodrigues, R. P. Chartoff, D. A. Klosterman [et al.]. — Texas, 2000. — P. 1–8.
4. Liu, H.-C. RP of SiN burner arrays via assembly mould SDM / H.-C. Liu, S. Lee, S. Kang [et al.] // Rapid Prototyping Journal. — 2004. — Vol. 10, № 4. — P. 239–246.
5. Iyer, S. Microstructural characterization and mechanical properties of Si_3N_4 formed by fused deposition of ceramics / S. Iyer, J. McIntosh, A. Bandyopadhyay [et al.] // International Journal of Applied Ceramic Technology. — 2008. — Vol. 5, № 2. — P. 127–137.
6. Cappi, B. Direct inkjet printing of Si_3N_4 : characterization of ink, green bodies and microstructure / B. Cappi, E. Özkol, J. Ebert, R. Telle // J. Europ. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 28, № 13. — P. 2625–2628.
7. Cappi, B. Rheological properties of aqueous Si_3N_4 and MoSi_2 suspensions tailor-made for direct inkjet printing / B. Cappi, J. Ebert, R. Telle // J. Amer. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 94, № 1. — P. 111–116.

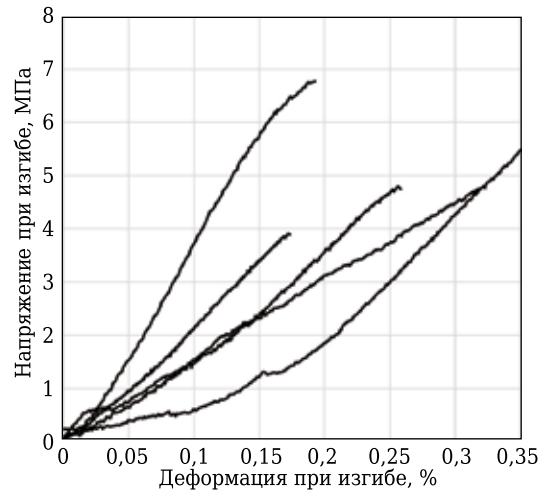


Рис. 5. Диаграммы напряжение – деформация, полученные при испытаниях на изгиб однотипных образцов керамики, изготовленных с использованием связующего 2 на основе эпоксидной смолы

в виде карбида кремния в количестве не более 20 об. %. Более плотные и прочные образцы получены на основе заготовок, изготовленных методом трехмерной печати, с применением связующего на основе эпоксидной смолы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы», Соглашение № 14.577.21.0171 (уникальный идентификатор RFMEFI57715X0171).

8. Li, X. Effect of chemical vapor infiltration of Si_3N_4 on the mechanical and dielectric properties of porous Si_3N_4 ceramic fabricated by a technique combining 3-D printing and pressureless sintering / X. Li, L. Zhang, X. Yin // Scripta Materialia. — 2012a. — Vol. 67, № 4. — P. 380–383.
9. Li, X. Microstructure and mechanical properties of three porous Si_3N_4 ceramics fabricated by different techniques / X. Li, L. Zhang, X. Yin // Materials Science and Engineering: A. — 2012b. — Vol. 549. — P. 43–49.
10. Duan, W. Absorption properties of twinned SiC nanowires reinforced Si_3N_4 composites fabricated by 3D-printing / W. Duan, X. Yin, F. Cao [et al.] // Materials Letters. — 2015. — Vol. 159. — P. 257–260.
11. Liu, S. Feasibility of preparing of silicon nitride ceramics components by aqueous tape casting in combination with laminated object manufacturing / S. Liu, F. Ye, L. Liu, Q. Liu // Materials & Design. — 2015. — Vol. 66. — P. 331–335.
12. Gibson, I. Additive manufacturing technologies. 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing / I. Gibson, D. W. Rosen, B. Stucker. — Springer, 2013. — 499 p. ■

Получено 18.08.16

© Л. Н. Рабинский, А. В. Рупецкий, В. А. Погодин, С. А. Ситников, Ю. О. Соляев, 2016 г.

Д. т. н. Г. Д. Семченко¹ (✉), к. т. н. О. Н. Борисенко²,
В. В. Повшук¹, к. т. н. Д. А. Бражник¹, к. т. н. Л. А. Анголенко¹,
Ю. В. Пермяков¹, О. А. Васюк¹

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

² Харьковский национальный экономический университет, г. Харьков, Украина

УДК 665.94:666.368

СТОЙКИЕ К ОКИСЛЕНИЮ НАНОУПРОЧНЕННЫЕ ПУ-ОГНЕУПОРЫ НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЕ. Часть 2. Модифицирование фенолформальдегидных смол золями из алкоксида кремния*

Модифицирование ФФС золями алкоксида кремния разного состава приводит к образованию при коксовании ФФС углеродистых связок с разной структурой и наполнением ее полостей внедренными золями, что зависит от структуры синтезирующихся при гидролизе алкоксида кремния веществ. Использование ФФС, модифицированных золями алкоксида кремния, способствует улучшению физико-механических свойств. Более эффективно использование золь со стехиометрическим количеством воды для гидролиза алкоксида кремния.

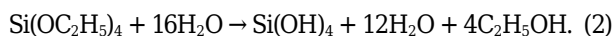
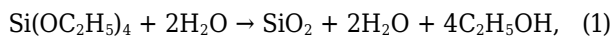
Ключевые слова: периклазоуглеродистые (ПУ) огнеупоры, фенолформальдегидная смола (ФФС), модифицирование, золи алкоксида кремния, резитная структура.

Периклазоуглеродистые (ПУ) огнеупоры применяются для создания большинства металлургических агрегатов [1, 2]. Для производства ПУ-огнеупоров в настоящее время используют фенолформальдегидные смолы (ФФС), в результате коксования которых образуется достаточно плотная и прочная углеродистая связка, придающая материалу необходимые эксплуатационные характеристики [3].

Проведенные исследования показали возможность улучшения эксплуатационных характеристик, а именно повышение прочности и плотности и снижение пористости ПУ-материалов за счет наноармирования углеродистых связок ПУ-огнеупоров [4, 5], в том числе путем модификации ФФС элементоорганическим соединением, компоненты которого являются прекурсорами синтезирующихся наночастиц [6]. Выбор модификаторов (элементоорганического соединения, а также золь на его основе) и исследование их влияния на свойства ПУ-материалов в зависимости от технологических приемов введения в шихту представляет значительный практиче-

ский интерес. Ниже приведены результаты исследования влияния вида элементоорганического золя на свойства и структуру безобжиговых ПУ-огнеупоров на ФФС.

ПУ-образцы были изготовлены с использованием в качестве наполнителя спеченного периклаза, в качестве антиоксиданта — зеленого SiC; ФФС Bakelite марки FL 9831 модифицировали одинаковым количеством золя № 1 (ЭТС-32/80) и золя № 2 (ЭТС-32/60) (см. таблицу). Золи готовили путем гидролиза этилсиликата ЭТС-32 стехиометрическим (золь ЭТС-32/80) и большим количеством воды (ЭТС-32/60), используя катализатор гидролиза HNO_3 . Гидролиз проходил [7–9] соответственно по реакциям:



Внедрение в резитную структуру скоксованного связующего образовавшегося коллоидного кремнезема по реакции (1) и кремниевой кислоты по реакции (2), вероятно, будет происходить так, как показано на рис. 1. Однако сила связи поликремниевой кислоты будет иная, чем с кремнеземом, так как его структурная формула иная и он не может, вероятно, полностью встроиться в резитную структуру скоксованной смолы. Поэтому потери массы ФФС, модифицированной ЭТС-32/60, больше, чем смолы, модифицированной ЭТС-32/80 [7].

Использование модифицированной ФФС золем в количестве более 5 % приводит к пе-

* Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 9 за 2016 г.



Г. Д. Семченко
E-mail: sgd.ceram16@ukr.net

Составы шихт периклазоуглеродистых образцов на ФФС, модифицированной разными золями

Исходный материал	1	2	3	4	5	6	7
Спеченный периклаз фракции, мм:							
2–0,5	49	49	49	49	49	49	49
0,5–0	26	26	26	26	26	26	26
< 0,063	20	20	20	20	20	20	20
Графит	3	3	3	3	3	3	3
Антиоксидант — зеленый SiC	2	2	2	2	2	2	2
Уротропин	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Жидкая смола	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Сухая смола	2	2	2	2	2	2	2
Золь № 1 (ЭТС-32/80)	—	0,5	1	3	—	—	—
Золь № 2 (ЭТС-32/60)	—	—	—	—	0,5	1	3

реувлажнению массы, что делает процесс получения ПУ-огнеупоров нетехнологичным. Попадание в полости резитной структуры коллоидного кремнезема или поликремниевой кислоты при коксовании ФФС будет способствовать уменьшению структурной пористости образующейся углеродной связки. А образование углеродной системы при термообработке золя и взаимодействие атомарного углерода, образовавшегося из радикала ($-\text{CH}_3$), с монооксидом кремния (после восстановления SiO_2 в полостях этой структуры метаном и/или водородом) приводит [10] к синтезу нанокарбида кремния в них.

Задача настоящего исследования — выявление влияния модифицирования ФФС разными золями и армирования углеродной связки ПУ-материалов на их свойства и структуру. В таблице приведены составы ПУ-огнеупоров на ФФС, модифицированной разными золями. Более низкая открытая пористость $P_{\text{отк}}$, высокие предел прочности при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$ и кажущая плотность $\rho_{\text{каж}}$ (рис. 2) наблюдаются у образцов, изготовленных с применением золя № 1, которым модифицировали жидкую ФФС. Это объясняется тем, что для гидролиза золя № 1 было использовано меньшее количество воды, чем при гидролизе золя № 2. В результате гидролиза золя № 1 образуется гель SiO_2 цепочечной структуры, а при гидролизе золя № 2 — объемная структура поликремниевой кислоты, что объясняет более легкое попадание и встраивание цепочки $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ золя № 1 в полости резитной структуры ФФС в процессе ее карбонизации [11–14].

Анализ показывает (см. рис. 2, а), что снижение $P_{\text{отк}}$ при введении модификатора в виде золя № 2 наблюдается при увеличении его количества до 3 %, а при модифицировании ФФС золом № 1 резкое снижение $P_{\text{отк}}$ достигается при его введении в количестве 0,5 %. При этом $P_{\text{отк}}$ составляет соответственно 6 и 2 %, т. е. более высокое уплотнение достигается при введении в ФФС при ее модифицировании золя стехиометрического состава в малом количестве.

На прочность термообработанных образцов (см. рис. 2, б) модифицирование ФФС влияет положительно, особенно при модифицировании

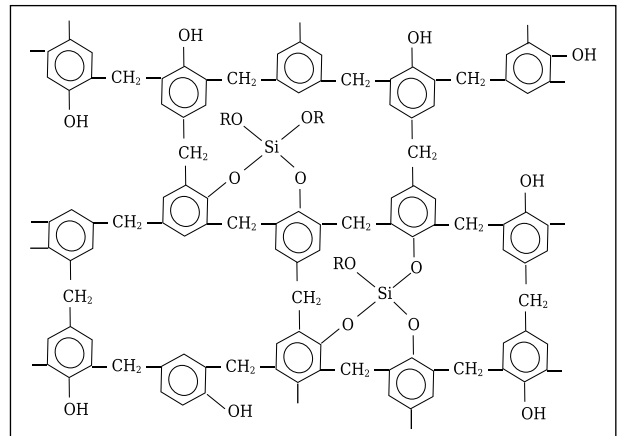


Рис. 1. Встраивание кремнийорганики в полости резитной структуры скоксованной ФФС

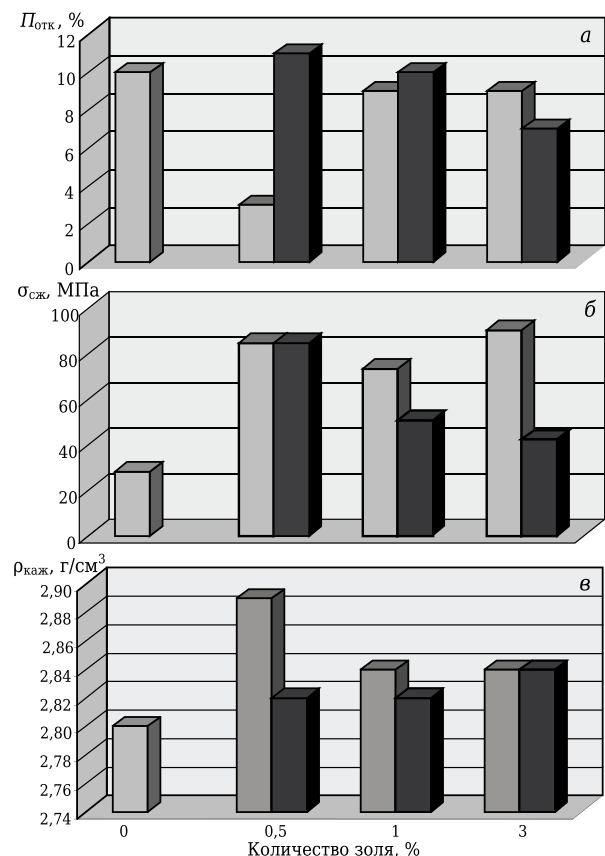


Рис. 2. Зависимости $P_{\text{отк}}$ (а), $\sigma_{\text{сж}}$ (б) и $\rho_{\text{каж}}$ (в) ПУ-образцов от количества золя в модифицированной ФФС: ▨ — золя № 1; ■ — золя № 2

ФФС небольшим количеством золя любого состава. С увеличением количества золя № 2 до 3 % $\sigma_{сж}$ образцов уменьшается вдвое, а при увеличении количества золя № 1 в ФФС практически не изменяется и составляет 80 МПа. Важно, что при одинаковом $\sigma_{сж}$ (80 МПа) ПУ-образцов с добавкой 0,5 % разного модификатора $\rho_{каж}$ выше (см. рис. 2, б) при использовании золя № 1. Так как $P_{отк}$ образцов с 0,5 % модификатора в виде золей № 1 и 2 разная, можно сделать предположение, что структурная пористость углеродной связки при использовании разных видов модификатора одинакова, а большее наполнение пор огнеупора углеродистой связкой достигается при модифицировании ФФС золом № 1, образующим при поликонденсации длинные цепочки из полисилоксановых связей, в отличие от объемных структур, которые образуются при поликонденсации поликремниевой кислоты (из золя № 2).

Были проведены петрографические исследования образцов на чистой ФФС и модифицированной разными золями (рис. 3). Петрографический анализ показал, что все образцы плотные, прочные, буровато-серой окраски. Образец на обычной ФФС (см. рис. 3, а) имеет неравномерно-зернистую брекчиевидную структуру. Выделяются угловатые и угловато-окатанные зерна (участки) наполнителя (спеченный периклаз) изометричной и неправильной формы размерами 0,1–0,2 мм, максимум 3 мм, и более тонкозернистая связка. Участки наполнителя

состоят из зерен периклаза изометричной, полигональной, реже округлой формы размерами от 20–80 до 40–200 мкм в различных участках. Зерна (кристаллы) периклаза плотно прилегают друг к другу и цементируются пленками силикатов (форстерита $2MgO \cdot SiO_2$, монтчеллита $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$, редко $\beta-CaO \cdot SiO_2$). Количество силикатов в участках наполнителя варьируется от 1–2 до 5–7 %. Периклаз бесцветный, реже желтовато-буроватый ($N_g \sim 1,737 \div 1,745$). Различаются вытянутые, прямые и изогнутые чешуйки графита шириной 20–80 мкм, максимум 100 мкм. Наблюдаются также округлые, овальные включения антиоксиданта $\alpha-SiC$ неправильной формы размерами 20–120, максимум 160 мкм.

В связующей массе наблюдаются периклаз — угловатые обломки зерен размерами 4–40 мкм, максимум 80 мкм, а также силикаты. Периклаз, силикаты, $\alpha-SiC$, графит, скоксованная связка цементируются желтовато-зеленоватыми, буровато-красноватыми, реже бесцветными пленками органического связующего, обволакивающего компоненты связки, создавая плотную текстуру. Распределение органической связки не всегда равномерное, можно наблюдать целые участки размером до 0,2 мкм, состоящие из желтовато-зеленоватой смолы. Контакты наполнителя — связка в большинстве случаев плотные; редкие трещины шириной 4–40 мкм, максимум 100 мкм, наблюдаются в связке и на контакте отдельных участков зерен наполнителя со связкой.

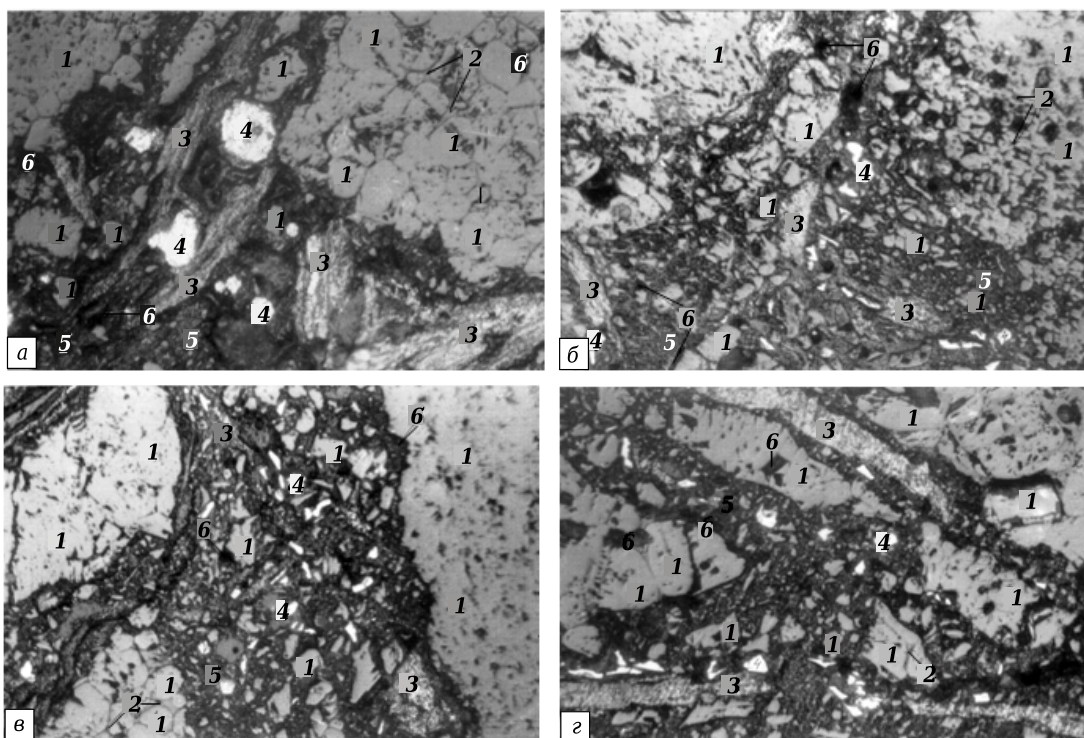


Рис. 3. Микроструктура образца на обычной ФФС (а) и на модифицированной ЭТС-32/80 ФФС в количестве 0,5 (б), 1,0 (в) и ЭТС-32/60 в количестве 0,5 % (г): 1 — спеченный периклаз; 2 — силикаты; 3 — графит; 4 — SiC; 5 — связующая масса; 6 — поры и трещины. $\times 12,5$

Поры изометрической и неправильной формы размерами 4–50 мкм, максимум 100 мкм, преимущественно закрытого типа наблюдаются в связке, редко в участках наполнителя.

Образец на ФФС, модифицированной 0,5 % золя ЭТС-32/80 (см. рис. 3, б), по фазовому составу и структуре похож на образец на обычной ФФС, но отличается от него наличием в связке угловатых обломков зерен α -SiC размерами 4–20 мкм, максимум 40 мкм, несколько более плотной текстурой связки — меньшим количеством пор. Поры размерами 4–40 мкм. Образец на ФФС, модифицированной 1,0 % золя ЭТС-32/80 (см. рис. 3, в), по составу и структуре похож на образцы на чистой ФФС и модифицированной 0,5 % золя ЭТС-32/80, но отличается от них большим количеством углеродистой связки, присутствием в связующей массе бесцветных стекловидных пленок, а также угловатых обломков размерами до 40 мкм, состоящих из бесцветного аморфного (изотропного) стекловидного вещества, более плотной текстурой углеродистой связки — меньшим количеством пор и трещин, а также меньшим размером трещин. Трещины единичные — шириной до 40 мкм, поры редкие размерами 4–20 мкм, максимум 40 мкм. Модифицирование ФФС 1 % золя ЭТС-32/80 лучше уплотняет материал, но появляются силикатные прослойки. Это указывает на то, что не весь кремнезем золя использован для синтеза наночастиц карбида кремния.

Образец на ФФС, модифицированной 0,5 % золя ЭТС-32/60 (см. рис. 3, г), по составу и структуре похож на образец на основе ФФС, моди-

фицированной 0,5 % золя ЭТС-32/80. В образце наблюдается также неравномерное распределение смолы. Установлено, что имеются участки (до 0,6 мкм), состоящие из органического смоляного связующего, что подтверждает ухудшение или отсутствие внедрения золя № 2 с объемной структурой в резинную структуру скоксованного смоляного связующего.

Таким образом, показано, что определяющим при модифицировании ФФС является строение кремнийорганического скелета золя, образующегося при гидролизе элементоорганического вещества разным количеством воды [15]. Для получения более плотной и прочной структуры безобжигового ПУ-материала на основе периклаза, в том числе спеченного, можно рекомендовать модифицирование ФФС золем № 1 — гидролизатом тетраэтоксисилана или этилсиликата стехиометрического состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований показали, что для модифицирования ФФС более пригоден золь стехиометрического состава, который может внедряться в резинную структуру скоксованной углеродистой связки из ФФС в количестве до 1 %, обеспечивая повышение живучести ФФС, хорошее распределение по поверхности периклазового наполнителя, повышение прочности безобжигового огнеупора, уплотнение углеродистой связки и создание более плотной и прочной структуры огнеупорного материала в эксплуатации.

Библиографический список

1. **Очагова, И. Г.** Периклазоуглеродистые огнеупоры для футеровки кислородных конвертеров, дуговых печей и агрегатов внепечной обработки стали / И. Г. Очагова // *Новости черной металлургии за рубежом*. — 1995. — № 1. — С. 137–149.
2. **Кащеев, И. Д.** Свойства и применение огнеупоров : справочное издание / И. Д. Кащеев. — М. : Теплотехник, 2004. — 352 с.
3. **Денисов, Д. Е.** Карбонизация фенолформальдегидного связующего на периклазовом наполнителе / Д. Е. Денисов, С. М. Эпштейн, А. А. Карявин [и др.] // *Огнеупоры*. — 1989. — № 4. — С. 1–4.
4. **Клиппель, У.** Наночастицы для улучшения связки огнеупоров MgO–C на основе углеродистой связки / У. Клиппель, Х. Анезирис // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 2007. — № 1. — С. 17–21.
5. **Ширатан, Юзуке.** Применение наноструктурной матрицы в плитах шибберных затворов / Юзуке Ширатан, Томохиро Йотабун, Кенжи Чихара [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2006. — № 9. — С. 69–71.
6. **Семченко, Г. Д.** Часть II. Теоретические основы низкотемпературного синтеза SiC из гелей и практическая реализация этого процесса в технологии керамики и огнеупоров. 1. Физико-химические основы низкотемпературного синтеза SiC при термообработ-

ке гелей / Г. Д. Семченко, А. В. Дуников, И. Н. Опрышко [и др.] // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 1999. — № 10. — С. 8–15.

7. **Семченко, Г. Д.** Золь-гель композиции полифункционального назначения / Г. Д. Семченко, И. Ю. Шутеева, А. Н. Бутенко [и др.] ; под ред. Г. Д. Семченко. — Харьков : Радуга, 2011. — 240 с.

8. **Семченко, Г. Д.** Принципы и перспективы применения этилсиликатных связок в производстве огнеупоров / Г. Д. Семченко // *Научные и практические результаты в технологии и службе огнеупоров : сборник научных трудов*. — 1996. — С. 189–196.

9. **Семченко, Г. Д.** Часть 1. Получение связующего для керамического производства золь-гель методом. 2. Получение этилсиликатных связующих и их модифицирование / Г. Д. Семченко // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 1999. — № 3. — С. 21–24.

10. **Семченко, Г. Д.** Часть II. Теоретические основы низкотемпературного синтеза SiC из гелей и практическая реализация этого процесса в технологии керамики и огнеупоров. 1. Физико-химические основы низкотемпературного синтеза SiC при термообработке гелей / Г. Д. Семченко, А. В. Дуников, И. Н. Опрышко [и др.] // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 1999. — № 10. — С. 8–15.

11. **Слепченко, О. Н.** Исследование взаимодействия модифицирующей добавки кремнийорганики с компонентами смоляного связующего / *О. Н. Слепченко, Г. Д. Семченко, Т. В. Соловей* [и др.] // Вестник Национального технического университета «Харьковский политехнический институт». — 2005. — № 27. — С. 51–56.

12. **Борисенко, О. Н.** Исследование взаимодействия фенолформальдегидной смолы с модификаторами при производстве периклазоуглеродистых материалов / *О. Н. Борисенко* // Химические проблемы современности : четвертая Всеукраинская конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, 16–18 марта 2010 г. : тезисы докл. — Донецк : Ноулидж, 2010. — С. 176.

13. **Борисенко, О. Н.** Влияние фенолформальдегидной смолы отечественного и импортного производства на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров / *О. Н. Борисенко, М. А. Чиркина, Г. Д. Семченко* [и др.] // Вестник Национального технического университета «Харьковский политехнический институт». — 2007. — № 26. — С. 128–133.

14. **Семченко, Г. Д.** Разработка конкурентоспособной импортозамещающей технологии производства периклазоуглеродистых огнеупоров в Украине / *Г. Д. Семченко, О. Н. Борисенко, В. В. Повшук* // Новейшие достижения в области импортозамещения и производства строительных материалов и перспективы их развития : междунар. науч.-техн. конф. 25–27 ноября 2009 г. : материалы конференции. — Минск : БГТУ, 2009. — С. 225–228.

15. **Слепченко, О. Н.** Исследование влияния вида кремнийорганического золя на свойства безобжиговых магнезиальноуглеродистых огнеупоров на фенолформальдегидной смоле / *О. Н. Слепченко, А. А. Майборода, Г. Д. Семченко* // Вестник Национального технического университета «Харьковский политехнический институт». — 2005. — № 51. — С. 113–118. ■

Получено 22.06.16

© Г. Д. Семченко, О. Н. Борисенко,
В. В. Повшук, Д. А. Бражник, Л. А. Анголенко,
Ю. В. Пермяков, О. А. Васюк, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Международная специализированная выставка ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ. ИННОВАЦИИ. ИНВЕСТИЦИИ (HI-TECH)

14–16 марта 2017 г.

Экспофорум, Санкт-Петербург



ПЕТЕРБУРГСКАЯ
ТЕХНИЧЕСКАЯ
ЯРМАРКА

Международная выставка-конгресс «Высокие технологии. Инновации. Инвестиции» (HI-TECH) — одно из первых мероприятий России в области продвижения высоких технологий, инноваций и инвестиционных проектов в научно-технической сфере. Выставка-конгресс способствует эффективному взаимодействию научных организаций и потенциальных инвесторов. Традиционно основными экспонентами являются государственные научные центры, научно-исследовательские институты, вузы, промышленные предприятия, технопарки и региональные экспозиции, которые демонстрируют свои инновационные достижения.

Тематические разделы выставки

- Специализированный раздел: НАНОТЕХНОЛОГИИ
 - Наноматериалы и нанотехнологии
 - Оборудование, технологии, оснастка для производства наноматериалов
 - Применение нанотехнологий и наноматериалов
- ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ
- ИННОВАЦИИ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
 - Машиностроение
 - Металлургия
 - Литейное производство
 - Автомобилестроение
 - Энергетика и энергосбережение
 - Химия и новые материалы
- ИНВЕСТИЦИИ

По вопросам участия в выставке обращаться:

Ирина Степанывева

Тел./факс: +7 (812) 320-80-94

E-mail: port@restec.ru

Д. х. н. А. В. Беляков (✉), Зо Е Мо У, Н. А. Попова, Йе Аунг Мин

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

УДК 666.3-127:549.517.1]:666.368

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ФАРФОРА НА СВОЙСТВА ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННОГО КОРУНДА

Получена пористая проницаемая керамика из электроплавленного корунда (ЭПК) дисперсностью около 0,5 мм с добавкой фарфора. Изучены составы с различным соотношением ЭПК / фарфор: 99/1, 97/3, 95/5, 93/7 и 90/10. Образцы в виде балочек размерами 40×7×6,5 мм получали одноосным полусухим прессованием под давлением 25 и 50 МПа и обжигали при 1350 и 1450 °С. Открытая пористость образцов изменялась от 22 до 33 %, а предел прочности при изгибе от 1,1 до 9,3 МПа. Пористая керамика перспективна для фильтров и подложек керамических мембран.

Ключевые слова: пористая керамика, электроплавленный корунд (ЭПК), фарфор, фильтрующие элементы.

ВВЕДЕНИЕ

Пористую керамику все шире применяют для фильтрования, теплоизоляции и теплозащиты. При фильтровании важными параметрами являются пористая структура и связанные с ней свойства — размеры пор, распределение пор по размерам, средний диаметр капилляров, проницаемость, удельная поверхность. Возрастающий интерес к пористым керамическим материалам объясняется их способностью работать при высоких температурах, в агрессивных и абразивных средах. Эти материалы можно использовать для фильтрования различных жидкостей (жидких растворов в различных растворителях практически при любых рН среды и расплавов, включая металлы, полимеры, соли), а также газов [1–4].

В статье [5]^{*1} приведено исследование влияния соотношения двух фракций (2–3 и 0,5 мм) электроплавленного корунда (ЭПК) с постоянным содержанием фарфоровой связки из массы ПФЛ-1 (5 %^{*2}) на свойства пористой керамики. Образцы прессовали под давлением 25, 50 и 100 МПа, а затем обжигали при 1350 и 1450 °С. Цель данной работы — получение пористой прони-

цаемой керамики на основе ЭПК со связкой из фарфора и исследование свойств керамики в зависимости от содержания связки. Для использования в качестве фильтрующего элемента особенно подходящей является пористая керамика с узким распределением пор по размерам и средним размером пор 4–6 мкм [6].

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве наполнителя применяли ЭПК F20 (~0,5 мм), в качестве связки — порошок фарфоровой массы (гжельская фарфоровая масса марки ПФЛ-1 (ПФЛ — полуфарфор литейный [7])). Химический состав ПФЛ-1, %: SiO₂ 67,0, Al₂O₃ 21,8, Fe₂O₃ 0,47, TiO₂ 0,5, CaO 0,45, MgO 0,3, K₂O 1,7, Na₂O 0,9; потери при прокаливании 6,8 %. По сравнению с ЭПК размер частиц в массе намного меньше, остаток на сите с размером ячейки 63 мкм не более 2,0 %. Общая усадка после сушки и обжига не более 13,0 %. Рекомендуемая температура обжига 1200–1220 °С.

Высушенную фарфоровую массу (далее фарфор) смешивали с ЭПК сухим способом в корундовом барабане с корундовыми мелющими телами в течение 3 ч, соотношение мелющие шары : материал = 1 : 1. Были приготовлены составы с добавками к порошку ЭПК фарфора в количестве 1, 3, 5, 7 и 10 %. После смешивания и введения временной технологической связки получали порошковую формовочную массу. В качестве временной технологической связки применяли 5 %-ный водный раствор поливинилового спирта (ПВС); связку вводили в количестве 7 % от массы шихты. Раствор ПВС добавляли небольшими порциями к сухой смеси компонентов при непрерывном перемешивании. Увлажненную

^{*1} В статье имеются опечатки. Фарфоровая масса не ЛТ, а ПФЛ-1. Значения прочности при изгибе приведены в кг/см², а написано МПа, т. е. в 10 раз больше.

^{*2} Здесь и далее указаны мас. %.



А. В. Беляков
E-mail: av_bel@bk.ru

тщательно перемешанную массу подвергали дополнительной гомогенизации, протирая через сито № 3. Из полученных формовочных масс прессовали образцы в виде балочек размерами 40×7×6,5 мм. Образцы сушили при 80 °С в те-

чение 24 ч, а затем обжигали на воздухе в печи с нагревателями из хромита лантана. Образцы нагревали до 700 °С со скоростью 2 °С/мин, затем делали выдержку в течение 30 мин, далее с такой же скоростью нагревали до конечной температуры (1350 или 1450 °С) и выдерживали 2 ч. У спеченных образцов определяли открытую пористость, плотность и прочность при 3-точечном изгибе по известным методикам [8].

Результаты определения открытой пористости $P_{отк}$ образцов, отпрессованных под давлением 25 и 50 МПа и обожженных при 1350 °С, показаны на рис. 1, а. С увеличением содержания добавки фарфора от 1 до 10 % $P_{отк}$ уменьшалась от 33 до 22 % (для 25 МПа) и от 31 до 21 % (для 50 МПа). Следует отметить, что при повышении содержания фарфора в формовочной массе от 1 до 5 % $P_{отк}$ уменьшалась меньше — от 33 до 30 % (для 25 МПа) и от 31 до 29 % (для 50 МПа), чем при увеличении содержания фарфора от 5 до 10 % — от 30 до 22 % (для 25 МПа) и от 29 до 21 % (для 50 МПа). Причем особенно значительно $P_{отк}$ образцов уменьшалась при содержании добавки в интервале от 5 до 7 %.

Результаты определения средней плотности $\rho_{ср}$ образцов, спрессованных под давлением 25 и 50 МПа и обожженных при 1350 °С, показаны на рис. 2, а. С увеличением содержания добавки фарфора от 1 до 10 % $\rho_{ср}$ увеличивалась от 2,59 до 2,91 г/см³ (для 25 МПа) и от 2,65 до 2,91 г/см³ (для 50 МПа). Как и при изменении пористости, при повышении содержания фарфора в массе от 1 до 5 % $\rho_{ср}$ повышалась меньше — от 2,59 до 2,67 г/см³ (для 25 МПа) и от 2,65 до 2,74 г/см³ (для 50 МПа), чем при увеличении содержания добавки фарфора от 5 до 10 % (от 2,67 до 2,91 г/см³ (для 25 МПа) и от 2,74 до 2,91 г/см³ (для 50 МПа)). Причем при давлении прессования 25 МПа повышение $\rho_{ср}$ при увеличении содержания добавки от 5 до 10 % более значительно, особенно в интервале от 5 до 7 %, что подтверждается и изменением $P_{отк}$.

Результаты определения предела прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ образцов, спрессованных под давлением 25 и 50 МПа и обожженных при 1350 °С, показаны на рис. 3, а. С увеличением содержания добавки фарфора от 1 до 10 % $\sigma_{изг}$ образцов увеличивался от 1,1 до 4,5 МПа (для 25 МПа) и от 3,4 до 9,3 МПа (для 50 МПа). У образцов, спрессованных под давлением 25 МПа, увеличение содержания фарфора до 5 % приводило к росту $\sigma_{изг}$ от 1,1 до 3,5 МПа (т. е. в ~ 3,2 раза), а при увеличении от 5 до 10 % $\sigma_{изг}$ возрос от 3,5 до 4,5 (т. е. в ~ 1,3 раза). У образцов, спрессованных при 50 МПа, увеличение содержания фарфора до 5 % приводило к росту $\sigma_{изг}$ от 3,4 до 6,6 МПа (т. е. в ~ 1,9 раза), а от 5 до 10 % — к росту $\sigma_{изг}$ от 6,6 до 9,3 МПа (т. е. в ~ 1,4 раза). Изменение $\sigma_{изг}$ с увеличением содержания фарфора от 1 до 5 % и от 5 до 10 % было намного значительнее, чем изменения $\rho_{ср}$ и $P_{отк}$.

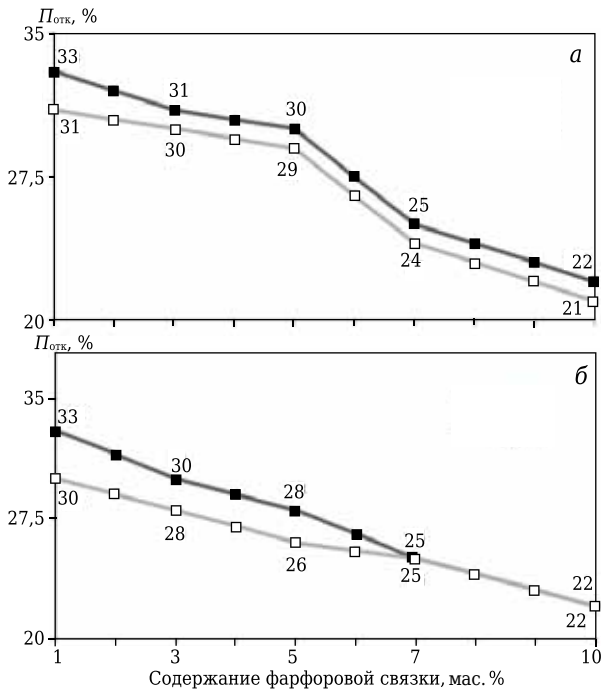


Рис. 1. Влияние добавки фарфора к порошку ЭПК на открытую пористость $P_{отк}$ образцов, спрессованных под давлением 25 (■) и 50 МПа (□): а — обжиг при 1350 °С, 2 ч; б — обжиг при 1450 °С, 2 ч

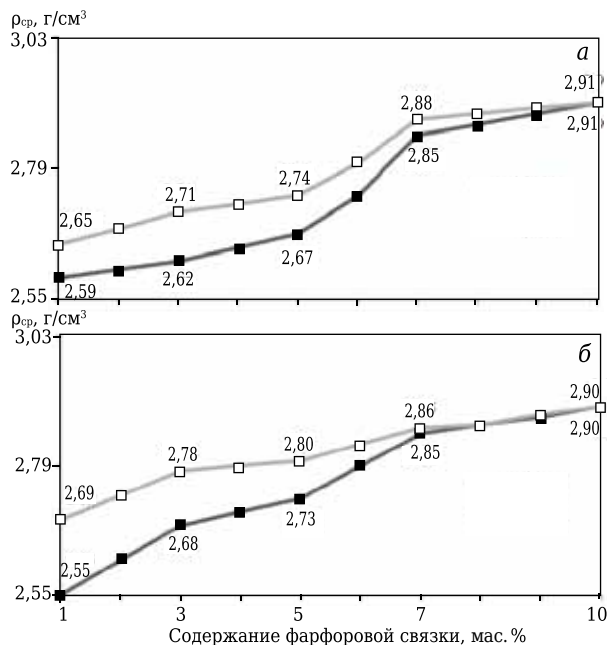


Рис. 2. Влияние добавки фарфора к порошку ЭПК на среднюю плотность $\rho_{ср}$ пористых образцов, спрессованных под давлением 25 (■) и 50 МПа (□): а — обжиг при 1350 °С, 2 ч; б — обжиг при 1450 °С, 2 ч

Увеличение давления прессования образцов от 25 до 50 МПа сильно повышало $\sigma_{изг}$. При этом $\sigma_{изг}$ возрос значительно больше при содержании фарфора 1 %, чем при его содержании 10 %. В первом случае $\sigma_{изг}$ увеличился примерно в 3,1 раза (от 1,1 до 3,4 МПа), во втором — в 2,1 раза (от 4,5 до 9,3 МПа). При повышении содержания фарфора от 1 до 7 % $\sigma_{изг}$ возрос быстрее, чем в интервале содержания добавки от 7 до 10 %.

Результаты определения $P_{отк}$ образцов, спрессованных под давлением 25 и 50 МПа и обожженных при 1450 °С, показаны на рис. 1, б. С увеличением содержания добавки фарфора от 1 до 10 % $P_{отк}$ образцов уменьшилась от 33 до 22 % (для 25 МПа) и от 30 до 22 % (для 50 МПа). В образцах, спрессованных под давлением 50 МПа, зависимость близка к линейной. При повышении содержания фарфора от 1 до 5 % $P_{отк}$ уменьшилась от 33 до 28 % (для 25 МПа) и от 30 до 26 % (для 50 МПа), а при увеличении содержания фарфора от 5 до 10 % — от 28 до 22 % (для 25 МПа) и от 26 до 22 % (для 50 МПа). Однако эти закономерности выражены значительно слабее, чем после обжига при 1350 °С. После содержания фарфора 5 % влияние давления прессования на $P_{отк}$ начинало уменьшаться, и при содержании фарфора 7 и 10 % давление прессования не влияло на $P_{отк}$ образцов. Значения $P_{отк}$ (22 %) при содержании фарфора 10 % у образцов, спрессованных под давлением 25 и 50 МПа и обожженных при 1350 и 1450 °С, совпали.

Результаты определения $\rho_{ср}$ образцов, спрессованных под давлением 25 и 50 МПа и обожженных при 1450 °С, показаны на рис. 2, б. С увеличением содержания добавки фарфора от 1 до 10 % $\rho_{ср}$ увеличивалась от 2,55 до 2,9 г/см³ (для 25 МПа) и от 2,69 до 2,9 г/см³ (для 50 МПа). Как и для $P_{отк}$, при содержании фарфора более 5 % влияние давления прессования на $\rho_{ср}$ начинало уменьшаться, и при содержании фарфора 7 и 10 % оно не влияло на $\rho_{ср}$ образцов. Как и для $P_{отк}$, эти закономерности выражены значительно слабее, чем после обжига при 1350 °С. Значения $\rho_{ср}$ при содержании фарфора 10 % у образцов, спрессованных при 25 и 50 МПа и обожженных при 1350 и 1450 °С, практически совпали (2,91–2,90 г/см³).

Результаты определения $\sigma_{изг}$ образцов, спрессованных под давлением 25 и 50 МПа и обожженных при 1450 °С, показаны на рис. 3, б. Как и после обжига при 1350 °С, с увеличением содержания добавки фарфора от 1 до 10 % $\sigma_{изг}$ увеличивался от 1,5 до 5,4 МПа (для 25 МПа) и от 4,1 до 9,8 МПа (для 50 МПа). У образцов, отпрессованных под давлением 25 МПа, увеличение содержания фарфора до 5 % приводило к росту $\sigma_{изг}$ от 1,5 до 3,7 МПа (т. е. в ~ 2,5 раза), а от 5 до 10 % — к росту $\sigma_{изг}$ от 3,7 до 5,4 МПа (т. е. в ~ 1,5 раза). У образцов, спрессованных под давлением 50 МПа, уве-

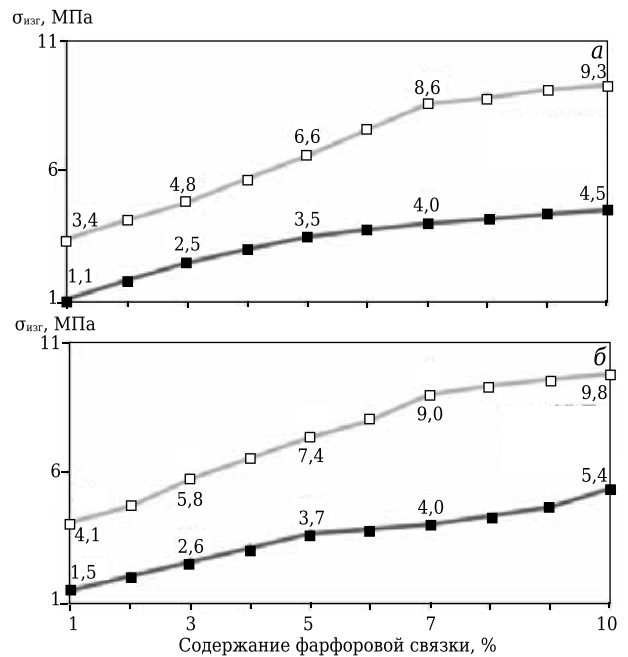


Рис. 3. Влияние добавки фарфора к порошку ЭПК на предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ образцов, спрессованных под давлением 25 (■) и 50 МПа (□): а — обжиг при 1350 °С, 2 ч; б — обжиг при 1450 °С, 2 ч

личение содержания фарфора до 5 % приводило к росту $\sigma_{изг}$ от 4,1 до 7,4 МПа (т. е. в ~ 1,8 раза), а от 5 до 10 % — к росту $\sigma_{изг}$ от 7,4 до 9,8 МПа (т. е. в ~ 1,3 раза). Как и после обжига при 1350 °С, изменение $\sigma_{изг}$ с увеличением содержания фарфора от 1 до 5 % и от 5 до 10 % намного значительнее, чем изменение $\rho_{ср}$ и $P_{отк}$ образцов.

Повышение давления прессования образцов от 25 до 50 МПа сильно повышало $\sigma_{изг}$. При этом $\sigma_{изг}$ увеличивался значительно больше при содержании фарфора 1 %, чем при его содержании 10 %. В первом случае он возрос примерно в 2,7 раза (от 1,5 до 4,1 МПа), во втором — примерно в 1,8 раза (от 5,4 до 9,8 МПа). Повышение температуры обжига от 1350 до 1450 °С привело к росту $\sigma_{изг}$ образцов. У образцов с 1 % фарфора, спрессованных под давлением 25 МПа, $\sigma_{изг}$ повысился от 1,1 до 1,5 МПа (в ~ 1,4 раза), а у образцов с 10 % фарфора — от 4,5 до 5,4 МПа (в 1,2 раза). У образцов с 1 % фарфора, отпрессованных под давлением 50 МПа, $\sigma_{изг}$ возрос от 3,4 до 4,1 МПа (в 1,2 раза), а у образцов с 10 % фарфора — от 9,3 до 9,8 МПа (в ~ 1,1 раза). Повышение температуры обжига от 1350 до 1450 °С сильнее сказывается на увеличении $\sigma_{изг}$ образцов, содержащих небольшое количество фарфоровой связки (1 %) и отпрессованных под более низким давлением прессования (25 МПа).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С повышением прилагаемого давления каркас уплотняется и упрочняется, защищая не вхо-

дящие в него области от уплотнения. Эволюция структуры каркаса происходит таким образом, чтобы максимально передать энергию в окружающую среду (стенки пресс-формы). Структуры, позволяющие открытым системам эффективно передавать энергию в окружающую среду, называют диссипативными. Энергию, которую заготовка не сможет передать в окружающую среду, открытая система (заготовка) будет вынуждена запастись внутри себя путем создания аккумулирующих структур [9–11]. Чаще всего это различные виды дефектов от точечных дефектов структуры и нано- до макропор и трещин. Образующийся при формовании заготовки каркас является диссипативной структурой, а более пористые области, располагающиеся между локальными уплотнениями, можно отнести к аккумулирующим структурам. Это деление достаточно условно, поскольку в зависимости от складывающихся условий диссипативные структуры могут играть роль аккумулирующих и наоборот [9].

Каркас образуют наиболее плотные и прочные области заготовки. Структура каркаса определяется силами трения между частицами формируемой массы (внутреннее трение) и частицами и стенками формы (внешнее трение). При формовании заготовок методом сухого прессования роль внешнего трения очень существенна. Именно каркас сформованной заготовки и его эволюция в течение сушки и спекания вносят основной вклад в прочностные свойства и заготовки, и спеченного керамического изделия. Площадь сечения каркаса меньше, чем площадь сечения прессуемого образца, поэтому давление прессования на материал, входящий в каркас, будет больше, чем рассчитанное на все сечение образца.

Фарфоровая связка содержит более мелкие частицы порошка (не менее 98 % <0,63 мкм), чем наполнитель из ЭПК (~0,5 мм). Увеличение содержания мелких частиц будет увеличивать внешнее и внутреннее трение, способствующее образованию каркаса. В то же время фарфор содержит глинистые компоненты, которые вместе с временной технологической связкой (ПВС) повышают пластичность и понижают трение. Это будет несколько увеличивать деформацию каркаса и площадь сечения входящих в него областей, что приведет к уменьшению давления прессования на материал каркаса. Повышение содержания фарфора способствует выдавливанию частиц фарфора из каркаса в прилегающие менее плотные области. Поэтому при высоком содержании добавки фарфора влияние увеличения количества связки на прочность уменьшается. Этим можно объяснить, что масса с 1 % фарфора оказывается значительно более чувствительной к повышению давления прессования, чем масса с 10 % фарфора. Повышение

давления от 25 до 50 МПа (обжиг при 1350 °С) приводит к росту $\sigma_{изг}$ образцов с 1 % фарфора примерно в 3,1 (от 1,1 до 3,4 МПа), а образцов с 10 % фарфора — примерно в 2,1 (от 4,5 до 9,3 МПа) раза, хотя абсолютное значение $\sigma_{изг}$ образцов с 10 % фарфора значительно выше. Давление прессования является важнейшим фактором, влияющим на формирование структуры каркаса. Повышение температуры обжига от 1350 до 1450 °С приводит к некоторому перераспределению жидких компонентов фарфора и диффузионному массопереносу между каркасом и прилегающими к нему областями. Тем не менее образующаяся при прессовании образцов структура каркаса (под давлением прессования) оказывает определяющее влияние на их прочностные свойства.

Прочность спеченных образцов не очень высока. Причиной этого может быть различие ТКЛР фарфора ($4 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹) и корунда ($8 \cdot 10^{-6}$ – $8,5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹). Возникающие при охлаждении спеченных образцов напряжения на границе корунд – фарфор могут приводить к образованию на границе частиц ЭПК напряжений и микротрещин, понижающих прочность керамики. При давлении прессования 50 МПа $\sigma_{изг}$ образцов с 10 % фарфора с повышением температуры обжига возрос лишь от 9,3 до 9,8 МПа (примерно в 1,1 раза). При давлении прессования 25 МПа $\sigma_{изг}$ образцов с 10 % фарфора с повышением температуры обжига также возрос незначительно — от 4,5 до 5,4 МПа (в 1,2 раза). Это подтверждает определяющую роль повышения давления прессования от 25 до 50 МПа на структуру и прочность каркаса.

При уменьшении количества фарфоровой связки влияние температуры спекания усиливалось, хотя и в меньшей степени, чем давления прессования. У образцов с 1 % фарфора, спрессованных под давлением 25 МПа, $\sigma_{изг}$ возрос от 1,1 до 1,5 МПа (примерно в 1,4 раза), а у образцов, спрессованных под давлением 50 МПа, от 3,4 до 4,1 МПа (в 1,2 раза). Появление жидкой фазы при спекании значительно облегчает перемещение компонентов фарфора. Часть этих компонентов может переместиться из каркаса в окружающие более пористые области. В то же время хорошее смачивание оксидов силикатными расплавами может приводить и к втягиванию расплава в мелкие поры каркаса.

Если в прочность материала основной вклад вносит каркас, то в пористость — области, располагающиеся в пустотах каркаса. При увеличении давления прессования в областях, образующих каркас, плотность возрастает, а пористость уменьшается. В областях, не входящих в каркас, эти процессы происходят значительно менее интенсивно, поскольку их защищает каркас. Именно эти области вносят основной вклад в пористость керамических образцов.

При увеличении содержания фарфора пористость начинает уменьшаться. В процессе прессования фарфоровая связка может перераспределяться и выдавливаться из каркаса в окружающие его области. Этому способствуют присутствие ПВС и глинистых компонентов фарфора, а препятствуют силы трения. После обжига образцов при 1350 °С повышение содержания фарфора в формовочной массе от 1 до 5 % меньше снижает $P_{отк}$ — от 33 до 30 % (для 25 МПа) и от 31 до 29 % (для 50 МПа), чем при увеличении содержания фарфора от 5 до 10 % — от 30 до 22 % (для 25 МПа) и от 29 до 21 % (для 50 МПа). После обжига образцов при 1450 °С увеличение количества жидкой фазы приводит к тому, что эта закономерность слабо просматривается лишь у образцов, спрессованных под давлением 25 МПа. Перераспределение жидкой фазы между каркасом и не входящими в него областями выравнивает структуру керамики. Это позволяет объяснить тот факт, что после обжига при 1450 °С $P_{отк}$ образцов с 7 и 10 % фарфора не зависела от повышения давления прессования от 25 до 50 МПа. При увеличении содержания фарфора в формовочной массе от 1 до 5 % $P_{отк}$ уменьшалась от 33 до 28 %, а при увеличении от 5 до 10 % — от 28 до 22 %. У образцов, спрес-

сованных под давлением 50 МПа, зависимость уменьшения $P_{отк}$ от содержания фарфора приближается к линейной.

Анализ результатов показывает, что давление прессования способствует формированию каркаса, обеспечивающего прочность образцов после спекания. Области, не входящие в каркас, вносят основной вклад в пористость керамики. Увеличение количества фарфора меняет структуру каркаса и окружающих его областей. Присутствие ПВС и глинистых компонентов способствует при прессовании перераспределению компонентов фарфора между каркасом и окружающими его областями. При спекании жидкая фаза (ее количество и свойства) также способствует процессам перераспределения компонентов фарфора. Это изменяет структуру керамики и уменьшает влияние давления прессования на пористость и среднюю плотность керамики.

Наиболее приемлемые результаты по пористости и прочности были получены при добавке к порошку ЭПК 5 % фарфора. При этом пористость образцов уменьшалась незначительно, а прочность повышалась заметно. Образцы, спрессованные под давлением 50 МПа и обожженные при 1350 °С, имели $P_{отк}$ 28 % и $\sigma_{изг}$ 6,6 МПа.

Библиографический список

1. **Гузман, И. Я.** Высокоогнеупорная пористая керамика / И. Я. Гузман. — М. : Металлургия, 1971. — 283 с.
2. **Беркман, А. С.** Пористая проницаемая керамика / А. С. Беркман. — М. : Стройиздат, 1969. — 170 с.
3. **Rice, R. W.** Porosity of ceramics / R. W. Rice. — New York : Marcel Dekker, Inc., 1998. — 539 p.
4. **Андрианов, Н. Т.** Химическая технология керамики: уч. пособие для вузов / Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.]. — М. : Стройматериалы, 2011. — 496 с.
5. **Беляков, А. В.** Регулирование открытой пористости и прочности варьированием зернового состава в керамике на основе электроплавленного корунда с фарфоровой связкой / А. В. Беляков, Зо Е Мо У, Н. А. Попова, Йе Аунг Мин, Чжо Лвин У // Новые огнеупоры. — 2016. — № 2. — С. 34–37.
6. **Belyakov, A. V.** Varying the granulometric composition of an electrofused-corundum-based ceramic with a porcelain binder to control its open porosity and strength / A. V. Belyakov, Zaw Ye Maw Oo, N. A. Popova, Ye Aung Min, Kyaw Lwin Oo // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 77–80.
7. **Bruno, G.** Thermal and mechanical response of industrial porous ceramics / G. Bruno, I. Pozdnyakova, A. M. Efremov [et al.] // Mater. Sci. Forum. — 2010. — Vol. 652. — P. 191–196.
7. Официальный сайт. Производственно-торговая фирма «Керамика Гжели». — <http://ceramgzhel.ru/poleznaya-infor/markirovka-keramicheskix.html>
8. **Андрианов, Н. Т.** Практикум по химической технологии керамики : уч. пособие для вузов / Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.] ; под ред. И. Я. Гузмана. — М. : Стройматериалы, 2005. — 336 с.
9. **Беляков, А. В.** Эволюция структуры в пределах технологии керамики / А. В. Беляков, В. С. Бакунов // Новые огнеупоры. — 2006. — № 1. — С. 56–61.
10. **Belyakov, A. V.** Structural evolution in ceramic technology and processing / A. V. Belyakov, V. S. Bakunov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 1. — P. 48–52.
10. **Беляков, А. В.** Эволюция структуры в пределах технологии керамики / А. В. Беляков, В. С. Бакунов // Новые огнеупоры. — 2006. — № 2. — С. 55–62.
11. **Belyakov, A. V.** Structural evolution in ceramic technology and processing / A. V. Belyakov, V. S. Bakunov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 2. — P. 110–115.
11. **Беляков, А. В.** Синергетический и квазихимический подходы в технологии керамики / А. В. Беляков // Стекло и керамика. — 2003. — № 9. — С. 21–27.
12. **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 14.07.16

© А. В. Беляков, Зо Е Мо У, Н. А. Попова,
Йе Аунг Мин, 2016 г.

В. Т. Шмурадко (✉), д. т. н. Ф. И. Пантелеенко, д. т. н. О. А. Реут,
М. О. Степкин, А. Ф. Пантелеенко

ГНУ «Институт порошковой металлургии», г. Минск, Республика Беларусь

УДК 666.762.11.017:621.762.4

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И МЕХАНИЗМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯТОРОВ ДЛЯ КАРЬЕРНЫХ САМОСВАЛОВ БелАЗ

Рассмотрены некоторые аспекты физико-химических процессов и механизмов структурной инженерии в материаловедении и технологиях получения термостойких электроизоляционных материалов и изделий, стабильно работающих в режиме вибромеханических, термических и электрических нагрузок в электротрансмиссиях карьерных самосвалов БелАЗ.

Ключевые слова: термостойкие электроизоляторы, карьерный самосвал БелАЗ, структурная инженерия, диссипативные элементы структур (ДЭС), активированные высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии (АВКВС), фрагментарная структура.

Современное машиностроение тесно связано с широким спектром альтернативных материалов и изделий технической керамики, способных обеспечить надежность и долговечность технологического оборудования, работающего в жестких эксплуатационных условиях высоких температур и давлений, трения и износа, коррозии и эрозии, термоудара, термоциклирования и др. Сегодня создание термостойких электротехнических керамических материалов представляет определенный технический интерес для авто-, авиа- и ракетостроения, например при разработке и производстве свечей зажигания нового поколения.

Настоящее исследование связано с созданием отечественных импортозамещающих термостойких электроизоляционных материалов и изделий, в частности электроизоляторов для комплектации электротрансмиссий тормозных установок УВТР 2х750 карьерных самосвалов (к/с) БелАЗ. Цель исследования — разработка физико-химических процессов и механизмов структурной инженерии в материаловедении и технологиях получения электроизоляционных материалов и изделий, стабильно работающих в режиме вибромеханических, термических и электрических нагрузок; объект исследования — составы, структура и свойства термостойких электроизоляционных материалов и изделий на основе MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 ; предмет исследования — физико-химические процессы и

механизмы структурной инженерии (принципы управления энергетическими и структурными уровнями) в керамическом материаловедении и технологиях получения конструкционных материалов функционального или специального назначения; задачи исследования — анализ, разработка и применение материаловедческих основ физико-химических процессов и механизмов технологического получения с позиций структурной инженерии, полифазных термостойких электроизоляционных материалов и изделий, стабильно работающих в электротрансмиссиях в режиме переменных электро-, термо-, вибромеханических нагрузок.

Для оперативного проведения научно-исследовательских работ (НИР), снижения сроков материаловедческо-технологической разработки и подготовки производства к выпуску технической керамики применяли информационно-аналитическое обеспечение, состоящее из этапов информационной подготовки к проведению НИР, текущей информационной поддержки при проведении и завершении НИР, а также из аналитической оценки актуальности и полезности полученной информации для выполнения НИР в виде соответствующих баз, банков данных и информационных систем. Такая в упрощенном виде концепция информационно-аналитического обеспечения представляет обобщенную схему создания и применения информационных технологий в керамическом материаловедении, в создании технологических разработок и организации на их основе эффективных производств [1, 2].

Согласно сравнительному анализу проблем и условий создания и эксплуатационного разрушения термостойких материалов и изделий разработаны критерии получения структурной тер-



В. Т. Шмурадко
E-mail: shvt1@tut.by

мостойкости в электротехнических материалах с позиций диссипативных элементов структур (ДЭС), которые формируются технологически на структурных уровнях: атомарно (ионно)-электронно-молекулярном, кристаллохимическом, микро- и макроуровнях, содержащих при этом соответствующие им дефекты — точечные, линейные, дислокации и их комбинации. Проанализированы механизмы диффузионно-вязко-пластической деформации керамических твердых растворов при различных изобарно-изотермических условиях спекания, а также механизмы структурно-фазовых превращений, повышающих термостойкость с ростом рабочей температуры материала [1–5].

Очевидно, что термopочность, являясь комплексной характеристикой материалов, зависит от физико-химической природы и энергетического состояния кристаллической решетки и типа химической связи ионов в решетке (ионной, ковалентной, ионно-ковалентной); фазового состава; кристаллографических размеров фаз и геометрической формы испытуемого материала и изделия; условий и параметров внешнего воздействия (температуры, нагрузки, среды, цикличности и т. д.).

Наиболее реализуемыми теориями при оценке термopочности электротехнической керамики являются критерии максимальных напряжений — энергетический и статистический. При разработке и оценке термостойких электроизоляционных материалов и изделий применяли критерий максимальных напряжений, который наиболее объективен в оценке взаимосвязи термостойкости с температурными и атмосферными условиями работы электроизоляторов в электротрансмиссиях ($-50\text{ }^{\circ}\text{C} \div +1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, высокая влажность). Установлено, что на эффективную термостойкость (в дополнение к фазовым составам) влияет фрагментарная (микротрещиноватая) структура, которая, в частности, формируется в оксидной матрице добавками $m\text{-ZrO}_2$ и некоторых других химических соединений. К фазам, повышающим термостойкость, относятся алюмомагнезиальная шпинель MgAl_2O_4 , муллит, циркон, кордиерит $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$. На их основе разработаны составы термостойких электроизоляционных материалов: кордиерито-корундомуллитового; кордиерито-корундомуллит-алюмомагнезиовошпинельного; кордиерито-корундомуллит-диоксидциркониевого [5, 7].

Процесс формирования физико-механических, электротехнических, термостойких и других свойств в синтезируемых материалах начинается на этапах структурно-фазовых превращений при формировании активированных высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (АВКВС) и литевых шликеров. Получение и стабилизация реотехно-

логических свойств керамических суспензий, шликера, шликерных отливок, а на их основе гранулированных порошковых структур связаны с текущими химическими и фазовыми превращениями в исходных составах порошков, с последовательными физико-химическими процессами, протекающими между образующимися метастабильными коллоидными и трибохимически обработанными при механическом помоле микрокристаллическими частицами. Эти частицы, кинетически разобщаясь при жидкостном помоле и сближаясь при шликерном литье заготовок, а затем при статическом и изостатическом прессовании гранул из шликерных отливок, приобретают способность образовывать за счет оловых связей (кислородных мостиков) твердые негидратирующиеся, водостойкие тела с высоким структурным энергонасыщением. Текущую прочностную функцию материалов на основе АВКВС при холодном твердении, а затем и при тепловой обработке выполняет коллоидный компонент, состоящий в основном из частиц размерами $0,2\text{--}0,5\text{ }\mu\text{м}$ и менее. При этом практически одновременно в материалах происходит последовательная структурная самоорганизация физико-механических, химических и других свойств на ультрадисперсном, микро- и макроуровнях [7, 8].

При создании электротехнических керамических материалов с заданным уровнем свойств технологически, на стадиях получения АВКВС, были разработаны и реализованы отдельные принципы согласно [7]: высокая объемная концентрация твердой фазы ($C_v = 0,75 \div 0,8$) в АВКВС и повышенная температура (до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$) дисперсионной-дисперсной системы; оптимальные уровни дисперсности, при которых содержание частиц коллоидного компонента размерами менее $0,2\text{--}0,5\text{ }\mu\text{м}$ составляет $1\text{--}3\%$, а зерновой состав микрозаполнителя ($0,2\text{--}0,5$) — $10\text{ }\mu\text{м}$ $25\text{--}35\text{ мас. }\%$, $10\text{--}100\text{ }\mu\text{м}$ $60\text{--}70\text{ мас. }\%$; оптимальные уровни условной и эффективной вязкости суспензий; высокие значения электрокинетического потенциала (ζ -потенциала) — например, для муллитокорундовой суспензии значение ζ -потенциала составило $-125 \div -140\text{ мВ}$; оптимальные значения длительности стабилизации ($10\text{--}12\text{ ч}$) и частоты вращения лопастного импеллера ($50\text{--}240\text{ с}^{-1}$) при механическом гравитационном перемешивании АВКВС из композиций кордиеритового, алюмосиликатного, муллитокорундового и других составов; оптимальные значения pH суспензий, которые для щелочной и кислой областей стабилизации алюмосиликатных суспензий составили $8,5\text{--}10$ и $1,3\text{--}2$ соответственно [2, 7].

Согласно проведенному исследованию были созданы суспензии, литевые шликеры, шликерные отливки, гранулы. Из них формовали экспериментальные образцы шликерным

литьем и прессованием гранул. При этом получены следующие показатели неспеченных материалов: пористость 12–27 %, кажущаяся плотность 2,1–2,67 г/см³, предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ 10,9–39,2 МПа, при изгибе $\sigma_{изг}$ 6,6–27,3 МПа; увеличение $\sigma_{изг}$ прессовок связано с ростом адгезионно-когезионной связи коллоидных частиц между собой и с поверхностью трибохимически обработанных зерен микрозаполнителя. Связи формировались через диоловые мостики между ионами металла. При этом число возникающих адгезионно-когезионных связей увеличивается при росте давления прессования и плотности материала и создается повышенная объемная межзеренная когезионная прочность, что в итоге приводит к контактно-конденсационному механизму упрочнения материала заготовок за счет полимеризующихся структур через оксомостики при помощи полярных ковалентных и побочных донорно-акцепторных связей [8].

Введение в состав полидисперсного кордиерито-муллитокорундо-циркониевого материала ультрадисперсные структуры из муллита стехиометрического состава с размером частиц менее 1 мкм в количестве до 10 мас. % позволило улучшить реотехнологические свойства шликера, шликерных отливок, гранулированных пресспорошков и материала изделий в целом. Установлено преимущество сухого изостатического формования изоляторов из самотвердеющих масс по отношению к шликерному литью, однако шликерный метод не теряет своих достоинств при изготовлении средне- и крупногабаритных изделий, имеющих сложную геометрию формы, обеспечивая при определенных реотехнологических свойствах шликера высокоплотную (до 88–93 %) упаковку частиц в отливках [3, 8].

Методами МРСА и РФА после тепловой обработки (спекания) образцов из самотвердеющих масс в разработанном полидисперсном кордиерито-муллитокорундо-циркониевом материале обнаружен на границах зерен исходного муллита синтезированный при 850–1200 °С первичный и перекристаллизованный при 1300–1420 °С вторичный муллит, упрочняющий структуру материала и расширяющий его температурный диапазон спекаемости и эксплуатации.

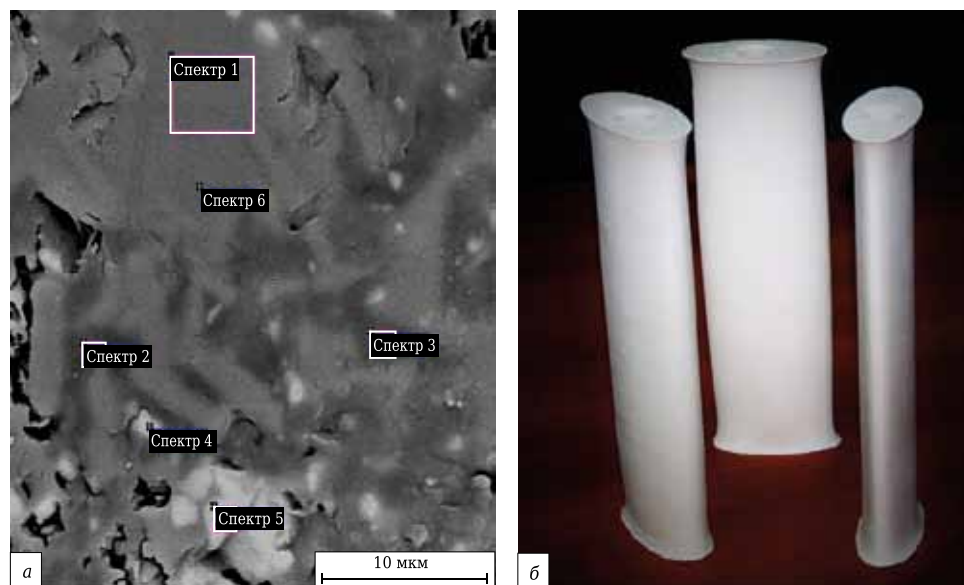
Разработанный кордиерито-муллитокорундо-циркониевый материал с $\rho = 2,33 \div 3,15$ г/см³, $\sigma_{сж} = 321 \div 580$ МПа, $\sigma_{изг} = 99 \div 140$ МПа, $R_{1000\text{ }^{\circ}\text{C-вода}} > 140$ теплосмен может быть использован в технологиях получения термостойких электроизоляторов; огнеупорных воронок для розлива алюмомагниевого расплава и тиглей для плавления и литья сплавов при 1200–1300 °С; термостойких конструктивных материалов и изделий для машиностроения и электроизоляторов свечей зажигания нового поколения для авто-, авиа- и ракетных двигателей [7, 9–11].

Выполнен анализ и оценены условия, вызывающие терморазрушение, конкретизированы процессы и механизмы, приводящие к этому разрушению. Показано, что в основе термического разрушения лежат процессы, вызывающие в материале напряжения I рода или термические, формируемые градиентом температур, и напряжения II рода, или микроструктурные, вызываемые анизотропией ТКЛР, перестройкой структуры и т. д. [3]. При помощи компьютерного моделирования выполнены численные расчеты температурных полей и термонапряжений, возникающих в материале и изделии при эксплуатации [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С термодинамических позиций проанализированы условия формирования стехиометрических и нестехиометрических фазовых составов в керамических композициях. Это позволило создать необходимые фазовые соотношения в синтезируемых материалах при получении термостойких изделий путем варьирования составов из исходных оксидов. Наибольшая термодинамическая вероятность создания термостойкого материала рассмотрена для реакции с образованием трехфазной композиции корунд – муллит – кордиерит со стехиометрическими коэффициентами 45, 74 и 6 соответственно [6, 11].

Результатами проведенного исследования являются: теоретический анализ критериев термостойкости и разрушения технической керамики; создание термостойких электроизоляционных материалов на основе оксидов с ДЭС, способных рассеивать (не разрушаясь) периодические механические и термические напряжения в материале на атомарно-ионно-электронно-молекулярных, кристаллохимических (фазовых) и нано-, микро-, мезо- и макроструктурных уровнях; изучены процессы и механизмы создания кордиерита, муллита, циркона и кордиерито-муллитокорундовых композиций из оксидов; проанализированы механизмы разрушения при термоударах; сформулирована и реализована концепция создания ДЭС в керамических материалах, в которых химический и фазовый составы, иерархия структурных уровней и их дефектность определяют свойства создаваемого термостойкого электроизоляционного материала. Разработанные на материаловедческом уровне физико-химические процессы и механизмы структурной инженерии позволяют формировать технологии получения конструктивных термостойких материалов и изделий электротехнического назначения, и в частности электроизоляторов (см. рисунок) для электротрансмиссий УВТР 2х750 тормозных устройств к/с БелАЗ [6–11] со следующими показателями: рабочее напряжение до 5 кВ,



Структура материала (а) и электроизоляторы для тормозных электротрансмиссий УВТР 2 x 750 к/с БелАЗ (б)

температура эксплуатации $-60 \div +1200$ °С, термостойкость R_{1000} °С-вода более 140 термоциклов, минимальное электросопротивление при влажности (65 ± 15) % и температуре (20 ± 5) °С 2000 МОм. После 48 ч в камере при влажности (95 ± 3) % и температуре (20 ± 5) °С изолятор выдерживает в течение 1 мин действие переменного тока 380 В, 50 Гц; влагопоглощение 0,

закрытая пористость 0,5–1,5 %, $\sigma_{сж} = 360$ МПа, $\sigma_{изг} = 120$ МПа, $\sigma_{раст} = 55 \div 60$ МПа, ударная вязкость $\sigma_{уд.в} = 2,3 \div 2,5$ кДж/м², модуль Юнга $E = 8,1 \div 8,8$ ГПа. Полученные результаты позволяют создать широкий спектр конструкционных материалов и изделий для машиностроения, и в частности применить их в производстве термостойких электроизоляторов для свечей зажигания.

Библиографический список

1. Разработка высокопрочных триботехнических материалов на основе корунда, модифицированного оксидами редкоземельных элементов, и технологических основ создания эффективных материалов и изделий на уровне мобильных конкурентоспособных производств : отчет о НИР (закл.) / ИПК и ПК БНТУ ; рук. Н. А. Руденская. — Минск, 2015. — 76 с. — Отв. исп. В. Т. Шмурадко [и др.]. — № ГР 20141700.
2. Разработка физико-химических основ технологии получения термо- и химически стойких к расплавам материалов и изделий на основе модифицированного оксида алюминия с использованием изостатического прессования : отчет о НИР (закл.) / ИПК и ПК БНТУ ; рук. О. П. Реут. — Минск, 2015. — 64 с. — Отв. исп. В. Т. Шмурадко [и др.].
3. **Стрелов, К. К.** Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. — М. : Металлургия, 1985. — 480 с.
4. **Шмурадко, В. Т.** Расчет температурных полей двухслойного изделия : тезисы докладов Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (31 марта – 1 апреля 2011 г., Москва) / В. Т. Шмурадко, О. В. Роман, Ф. И. Пантелеенко, А. В. Дроздов, Н. В. Киришина // Новые огнеупоры. — 2011. — № 3. — С. 41.
5. **Шмурадко, В. Т.** Термостойкий электроизоляционный материал для тормозных установок карьерных самосвалов БелАЗ : тезисы докладов Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (23–24 марта 2009 г., Москва) / В. Т. Шмурадко, Ф. И. Пантелеенко, Н. В. Бигель // Новые огнеупоры. — 2009. — № 4. — С. 51.

6. **Логвинков, С. М.** Термодинамические аспекты синтеза огнеупоров из талько-каолино-глиноземистых композиций / С. М. Логвинков, Г. Д. Семченко, Д. А. Кобызева // Огнеупоры и техническая керамика. — 1998. — № 4. — С. 22–26.
7. Разработка термостойких электроизоляционных материалов, технологии получения на их основе функциональных изделий, работающих в узлах машин и механизмов в режиме статических-динамических нагрузок и резких градиентов температур : отчет о НИР (закл.) / НИЧ БНТУ ; рук. Ф. И. Пантелеенко. — Минск, 2015. — 126 с. — Отв. исп. В. Т. Шмурадко [и др.].
8. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М. : Металлургия, 1990. — 272 с.
9. **Шмурадко, В. Т.** Направленный синтез многослойных структур в технологии керамики и огнеупоров / В. Т. Шмурадко, О. В. Роман, И. В. Фомихина // Новые огнеупоры. — 2007. — № 6. — С. 73–81.
10. **Shmuradko, V. T.** Directed synthesis of multilayer structures in ceramic and refractory technology / V. T. Shmuradko, O. V. Roman, I. V. Fomikhina // Refractories and Industrial Ceramics. — 2007. — Vol. 48, № 3. — P. 189–196.
10. **Роман, О. В.** Научно-практические подходы к созданию керамо-огнеупорных материалов и технологий / О. В. Роман, Ф. И. Пантелеенко, О. П. Реут [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 9. — С. 17–27. ■

Получено 28.07.16

© В. Т. Шмурадко, Ф. И. Пантелеенко, О. А. Реут, М. О. Степкин, А. Ф. Пантелеенко, 2016 г.



С. И. Церман¹, д. х. н. А. В. Беляков² (✉)

¹ ООО «Дельта» группы компаний «Адель», Москва, Россия

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

УДК 621.921.34.001.5

СЕГМЕНТЫ АЛМАЗНОГО ИНСТРУМЕНТА С КОМБИНИРОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ТВЕРДЫХ ХРУПКИХ МАТЕРИАЛОВ — ПУТЬ К СОЗДАНИЮ «УМНЫХ СЕГМЕНТОВ»*

Рассмотрены некоторые принципы конструирования алмазной составляющей сегментов режущего и шлифовального инструмента для обработки твердых хрупких материалов, в том числе огнеупоров. Приведены примеры конструкций сегментов конкретного назначения. Указаны принципы построения комбинированных «умных сегментов», оказывающих, помимо резания, дополнительные воздействия в зоне резания, адаптирующие условия резания к инструменту. Приведены примеры обработки различных материалов, показывающие универсальность и эффективность предлагаемых сегментов.

Ключевые слова: алмазный инструмент, зона резания, «умные сегменты», «фрагментные сегменты».

На предприятиях, выпускающих изделия из твердых хрупких материалов, в частности огнеупоров, часто сталкиваются с необходимостью их механической обработки: резания, шлифования, сверления; иногда необходима и тонкая обработка. Значительную часть этих операций производят при помощи алмазного инструмента на металлической связке. При этом предприятия, связанные с выпуском определенной номенклатуры изделий из конкретных материалов и обладающие определенным станочным парком, предпочитают алмазный инструмент, который обеспечивает оптимальное резание всему набору обрабатываемых материалов при оптимальном соотношении цена : качество. Однако при подборе режимов обработки интенсивность (скорость) процесса не всегда соответствует желаемому уровню, а универсальность инструмента может не совпадать с гаммой обрабатываемых материалов.

В предыдущих исследованиях авторы настоящей статьи разрабатывали сегменты, позволяющие создавать алмазный инструмент для высокоскоростной обработки широкого ряда материалов. Основное внимание в разработках было уделено учету явлений, происходящих в зоне резания — пространстве между режущей и обрабатываемой поверхностями в пределах дуги

их контакта, а также в зонах непосредственного контакта алмазных зерен и материала. Особенности такого сложного и многофакторного процесса, как алмазная обработка, описаны, например, в статьях [1, 2]. Это характер разрушения обрабатываемого материала (например, огнеупора), определяемый величиной силовой нагрузки на него в контактной зоне, зависимость разрушения алмазных зерен (износа) от величины силовой нагрузки на алмазы и кинетика этого износа. Важную роль при этом играет состав металлической матрицы (связки), несущей алмазные зерна. Процессы, происходящие в зоне резания, приводят к абразивному износу связки и обнажению новых алмазов для резания, что является одним из условий самозатачивания инструмента.

Чтобы оценить эффективность работы инструмента, требуется установить соотношение между скоростью резания конкретного материала и скоростью износа самого инструмента. Для этого предложена упрощенная условная модель процесса. Согласно модели, в зону резания поступает механическая энергия (P , Вт), которая распределяется между разрушением материала (съем) путем диспергирования его режущими зернами и разрушением алмазов при их контакте с обрабатываемой деталью. Все остальные сопутствующие явления: выделение тепла и выброс шлама из зоны резания, абразивный износ связки и прочие для упрощения модели и выделения влияния выбранных факторов не рассматривали, их учитывали через коэффициент η , выражающий долю энергии, которая идет на указанные два явления. Схема такой модели показана на рис. 1.

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (7–8 апреля 2016 г., Москва).



А. В. Беляков
E-mail: av_bel@bk.ru

В работе [3] уже была предпринята попытка сопоставить количество алмазов в режущем слое со свойствами обрабатываемых материалов, в частности с их обрабатываемостью, которую оценивали комплексной твердостью Q — средним геометрическим значений двух величин: твердости по Кнупу H_c и твердости по штампу $P_{ш}$ [4]:

$$Q = (H_c \cdot P_{ш})^{1/2}. \quad (1)$$

При этом H_c отражает вертикальную, в то время как $P_{ш}$ — горизонтальную составляющие силы резания для некоторого усредненного процесса обработки. Физический смысл показателя Q определяли как энергоёмкость материала при резании. Этот показатель сопоставляли с удельной прочностью зерен режущей поверхности U , которую определяли как произведение средней статической прочности зерен данной марки $F_{сп}$ на поверхностную концентрацию алмазов N_s [3]:

$$U = F_{сп} \cdot N_s. \quad (2)$$

Однако такое сопоставление не является корректным, поскольку не связано с внешним воздействием и не раскрывает динамику процесса. Кроме того, оно не согласуется с выбранной моделью. Уравнение упрощенного энергетического баланса более корректно по отношению к резанию:

$$\eta P_0 = Q \cdot \Pi + U \cdot R, \quad (3)$$

где η — доля энергии, идущая на упомянутые процессы разрушения; P_0 — мощность станка, Вт; Q — комплексная твердость материала (энергоёмкость материала), Дж/м³; Π — производительность (скорость процесса), м³/с; U — удельная прочность алмазного слоя (энергоёмкость алмазов), Н; R — скорость расхода режущего слоя, м³/с.

Анализ размерностей позволяет говорить о допустимости выражения (3). Действительно:

1. $[Q = (H_c \cdot P_{ш})^{1/2}] = [\text{Па} = \text{Н/м}^2 = \text{кг/с}^2\text{м} = \text{кгм}^2/\text{с}^2\text{м}^3 = \text{Дж/м}^3]$.
2. $[U = F_{ст} \cdot N_s] = [\text{Н/м}^2 = \text{кг/с}^2\text{м} = \text{кгм}^2/\text{с}^2\text{м}^3 = \text{Дж/м}^3]$.
3. $[\Pi] = [\text{м}^3/\text{с}]$.
4. $[R] = [\text{м}^3/\text{с}]$.
5. $[Q \cdot \Pi, U \cdot R] = [\text{Па} \cdot \text{м}^3/\text{с} = \text{Дж/м}^3 \cdot \text{м}^3/\text{с} = \text{Дж/с} = \text{Вт}] = [\eta P_0]$.

Авторы публикации [5] применили критерильный подход к обработке горных пород алмазным инструментом, но без конкретизации конструкции режущего слоя, хотя, как это следует из данных [1], именно его конструкция определяет диапазон применимости инструмента (зону самозатачивания). Предлагаемый же подход позволяет учитывать не только содержание режущих зерен, но также их размер и прочность.

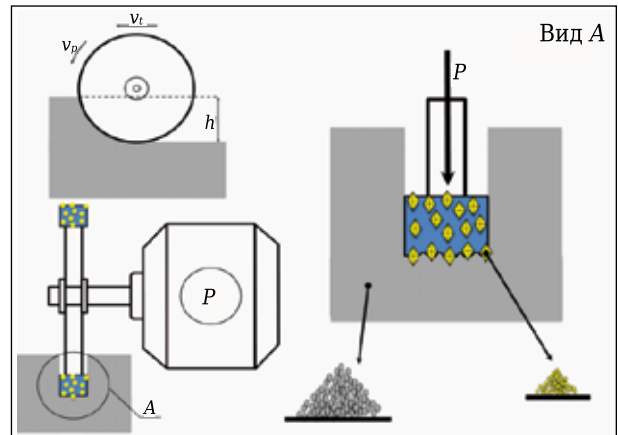


Рис. 1. Упрощенная модель резания. Здесь P — скорость подведения к зоне резания энергии (потребляемая мощность), которая расходуется на диспергирование материала огнеупора и измельчение алмазов (расход энергии на все остальные процессы: выделение тепла, износ связки, выброс шлама и пр. — упрощенная модель не учитывает)

При рассмотрении выражения (3) нужно отметить, что параметры Q , Π и U доступны прямому измерению, а параметр R определяют по результатам испытаний инструмента. Такой подход позволяет, упростив выражение баланса, экспериментально построить кривую зависимости $P(\Pi)$ для разрушения материала. Каждая точка на построенной кривой согласно выражению (3) показывает перераспределение между расходом энергии на разрушение материала и алмазов в слое. Многофакторность процесса резания обуславливает сложный характер зависимости [1].

На рис. 2 показан ход кривой $P(\Pi)$. Повышенный расход энергии при пониженных и повышенных нагрузках определяется сочетанием свойств инструмента и материала и приводит к разделению диапазона нагрузок на три области: заполировывания, самозатачивания и абразивного износа [6]. В зоне 1 невысокая нагрузка вызывает заполировку режущих граней, что

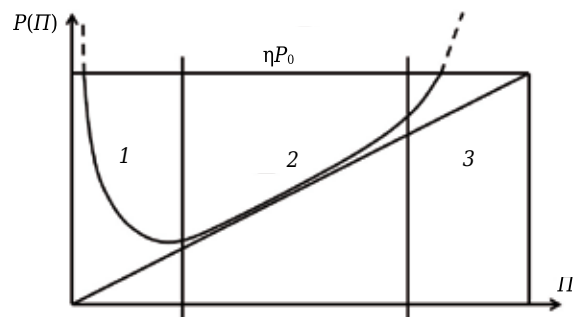


Рис. 2. Зависимость энергозатрат на разрушение материала от интенсивности процесса. Режимы износа алмазного слоя: 1 — заполировывание; 2 — самозатачивание; 3 — абразивное изнашивание

снижает эффективность резания за счет трения. Кроме того, известно [7], что при малых нагрузках растет доля квазипластической деформации в резании, что более энергозатратно по сравнению с хрупким разрушением. Эти причины и обуславливают резкое повышение расхода энергии вплоть до остановки двигателя станка. В этот момент энергия на разрушение алмазов (приводящая к образованию новых режущих граней) вообще не поступает. При повышенных нагрузках с некоторого момента наблюдается также резкое повышение энергии резания. Высокие значения сил резания и накопление микроразрушений в зернах обуславливают аномально быстрое их разрушение [1], что ведет к уменьшению зазора в зоне резания и блокированию процесса связкой. Это также приводит к остановке станка. Ширина зоны самозатачивания (см. рис. 2) определяет универсальность инструмента. В этом интервале энергии, разрушающей алмазы по остаточному принципу после энергии резания, достаточно для образования новых режущих граней. Как отмечено выше, конкретные значения $P(\Pi)$ определяют соотношение между энергиями, расходуемыми на резание и разрушение (затачивание) алмазов (напомним, что влияние связки на самозатачивание инструмента предлагаемая модель не рассматривает).

Величина $U = F_{cp} \cdot N_s$ является важной энергетической характеристикой инструмента [3], связанной с его стойкостью, что показывает выражение (3). Можно сделать предположение об энергетически эквивалентных составах, взаимозаменяемых при конструировании инструмента. Как пример: алмазы AC250 (160) 400/315 прочностью $F_{cp} = 500$ Н при концентрации $k_1 = 20$ имеют поверхностную концентрацию $N_s = 56 \text{ см}^{-2}$, что соответствует $U = 28 \text{ кПа}$. При таком же значении U алмазы AC160 прочностью 400 Н для соблюдения принципа эквивалентности должны иметь $N_s = 70 \text{ см}^{-2}$, что соответствует концентрации $k_2 = 25$. Согласно нашему предположению, два рассмотренных состава с точки зрения стойкости инструмента являются эквивалентными. Практика конструирования инструмента подтверждает удобство такого понятия, как энергетическая эквивалентность.

Сделанные предположения позволяют предложить два пути универсализации инструмен-

та. Во-первых, это уменьшение концентрации с применением высокопрочных алмазов. При этом выбирают стойкую матрицу с высоким значением алмазоудержания. При согласованном износе зерен-резцов и удерживающей их стойкой связки высокопрочные алмазы проходят соответственно все последовательные стадии разрушения [1] и их ресурс используется полностью. Склонность высокопрочных алмазов к заполировыванию при низких нагрузках предотвращается их невысокой концентрацией, обеспечивающей высокое давление зерна на обрабатываемый материал. В области высоких нагрузок режущая способность инструмента сохраняется благодаря стойкости алмазного сырья.

Вторая конструкция заключается в избыточной концентрации, как правило, низкопрочных (низкомарочных) алмазов с применением нестойкой матрицы с меньшей способностью к удержанию зерен. Низкопрочные алмазы менее склонны к заполировке при низкоинтенсивных режимах обработки, что обеспечивает расширение рабочей зоны в сторону неинтенсивных режимов. При этом за счет невысокого алмазоудержания матрицы происходит подстройка алмазов режущего слоя к режиму (обратная связь): затупленные алмазы выкрашиваются за счет сил резания, их концентрация в зоне контакта падает, нагрузка перераспределяется на оставшиеся зерна. Оставшиеся алмазные зерна частично разрушаются, что восстанавливает их режущую способность. В свою очередь, интенсивное резание (см. рис. 2, зона 3) обеспечивается за счет повышенного содержания алмазов в режущем слое. Приведенная ниже таблица, составленная исходя из накопленного нами опыта и анализа составов известных брендов алмазного инструмента, демонстрирует этот принцип для различных случаев резания применительно к камнеобработке, поскольку достаточной информацией по резанию огнеупоров мы пока не обладаем.

Упомянутые алмазные конструкции не рассматривали как универсальные — они лишь демонстрируют некоторые подходы к расширению условий эксплуатации инструмента. Существуют и другие способы расширения интервалов повышенной режущей способности сегментов, например послойное структурирование.

Оптимальные конструкции алмазосодержащих сегментов для резания

Сегмент / операция	Алмаз	Концентрация	Поверхностная плотность $N_s, \text{см}^{-2}$	Связка (твердость HRB)
Ф350мм / одиночный рез	AC250	12	35–40	95–100
	AC160	24	65–70	90–95
Ф1200мм / пакетный рез	AC300	15	40–45	110–115
	AC200	25	55–60	90–95
Ф1600мм / одиночный рез	AC300	25	52–57	95–100
	AC200	35	70–76	93–98

Здесь можно упомянуть популярное упорядоченное расположение алмазов, традиционные «сэндвич-структуры», чередование алмазных и безалмазных слоев [8].

Авторами публикации [9] предложена конструкция так называемых «фрагментных сегментов», которая позволяет как интенсифицировать процесс резания алмазным инструментом, так и расширять диапазон резания. За основу конструкции была взята идея сегментирования, широко применяемая, например, в современных конструкциях отрезных кругов. Такая конструкция интенсифицирует удаление продуктов резания из контактной зоны через зазоры между сегментами, а также разрушение материала за счет образования дополнительной межсегментной стружки. «Фрагментация» — это микросегментирование, разбиение сегментов на микросегменты-фрагменты. Конструктивно это сводится к тому, что тело сегмента разбивают на алмазосодержащие фрагменты, разделенные между собой прослойками безалмазной связки. При этом суммарное содержание алмазов во фрагментных сегментах, как правило, соответствует их количеству в сегментах традиционной конструкции. Контактное взаимодействие алмазных зерен инструмента с материалом происходит только в зоне фрагментов. Основное преимущество этой конструкции состоит в повышении контактного давления режущих алмазов в зоне резания из-за уменьшения площади алмазного контакта и интенсификации вызванного этим процесса резания. Такая схема резания позволила сохранять рабочие свойства инструмента в расширенном диапазоне нагрузок. Кроме того, как и в сегментной конструкции, происходит наложение систем межзеренных и межфрагментных стружек, которое интенсифицирует воздействие на материал, облегчает абразивное обнажение режущих зерен и создает рельеф с выступающими над режущей поверхностью фрагментами (рис. 3). Дополнительным эффектом является также облегчение отвода шлама из зоны резания. Отрезной и шлифовальный сегментный инструмент, построенный на описанном принципе, разработан в группе компаний «Адель» при участии кафедры керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева и производится серийно для обработки камня, бетона и огнеупоров.

В ходе работ по изучению перспективности фрагментной конструкции алмазосодержащего слоя авторы настоящей статьи пришли к выводу, что дальнейшую универсализацию инструмента можно проводить за счет придания сегментам новых функциональных возможностей. Если связка режущего слоя будет содержать, например, антифрикционные компоненты, то при попадании в зону резания они будут оказывать благоприятное влияние на процесс резания.

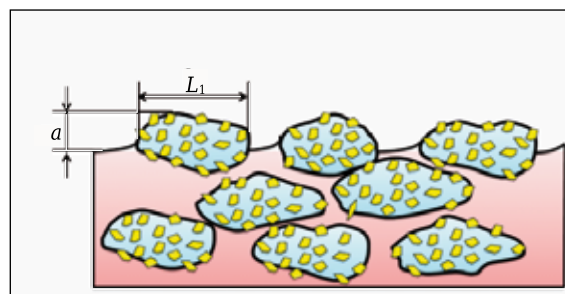


Рис. 3. Структура «фрагментного» сегмента: a — выступание фрагмента над поверхностью сегмента; L_1 — размер фрагмента

При высоких нагрузках, когда скорость разрушения алмазов может превышать скорость износа связки, снижение трения в зоне резания будет расширять диапазон использования инструмента. Варьируя функциональные добавки, можно оказывать и другие типы воздействия либо на материал, либо на сам инструмент (на алмазы или на матрицу). Однако если вводить эти добавки в матрицу инструмента в виде частиц, сопоставимых по размеру с частицами самой связки, то они будут разупрочнять матрицу. Кроме того, при равномерном распределении добавок их поступление в зону резания по мере износа матрицы также будет равномерным, не локализованным в важных для процесса элементах зоны резания. Применение добавок в виде крупных частиц решает вопросы их направленной транспортировки, однако создает некоторые технологические сложности.

Решить вопрос размещения добавок в сегменте в виде нейтральных частиц или взаимодействующих в зоне резания реагентов можно, разместив их в специальных капсулах, распределенных в матрице. Эти капсулы, названные авторами «функциональными элементами», состоят из частиц добавки, капсулированных в специальную связку. По мере износа этой связки выбранная добавка будет порциями поступать в зону резания. Выбирая концентрацию добавок и состав связки для капсулы, обеспечивают регулирование скорости выделения добавок из сегмента. Учитывая комплексный характер воздействия режущего инструмента на материал, можно говорить о так называемых «умных сегментах» (smart-segments), которые не только производят резание, но и способны подстраивать условия резания под себя. Через дополнительные воздействия реагентов из функциональных элементов в зоне резания и в контактных зонах можно «затачивать» сегменты, создавать дополнительные дефекты в огнеупоре, снижать трение, изменять свойства среды. Это позволяет расширить применение режущего инструмента с «умными сегментами» в область более «твердых» материалов, а также проводить процесс в более широком диапазоне

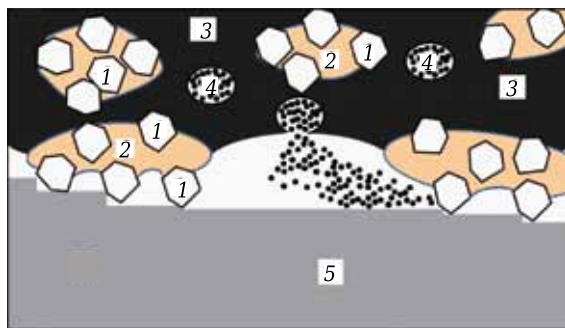


Рис. 4. Структура «умных сегментов»: 1 — алмазные зерна; 2 — матрица фрагментов (матрица А); 3 — несущая матрица (матрица В); 4 — функциональные элементы; 5 — обрабатываемый материал

нагрузок (см. рис. 2). При этом инструмент показывает повышенную режущую способность без существенного снижения его ресурса. На рис. 4 схематически показано строение «умного сегмента». В сегменте выделены элементы: режущий алмазный наполнитель (фрагменты), состоящий из алмазных зерен, распределенных в матрице; матрица, содержащая фрагменты (алмазный наполнитель) и функциональные элементы, являющиеся источником добавок для дополнительного воздействия на резание.

В результате проведенных исследований была разработана технология и начат промышленный выпуск «умных сегментов» предложенной конструкции. Сегменты предназначены для высокоинтенсивных режимов обработки: резания, калибровки поверхности, сверления изделий из таких материалов, как бетон, природный и искусственный камень, керамика, огнеупоры. При этом за счет комплексного воздействия сегмента на материал в зоне резания появляется возможность как повышения производительности процесса, так и расширения области его применения. Несмотря на то, что в настоящее время выпускаемый инструмент применяют главным образом в строительной отрасли, осуществлены поставки инструмента и для огнеупоров.

Приведенные ниже примеры позволяют проиллюстрировать эффективность инструмента, оснащенного «умными сегментами». Показана эволюция сегментов от традиционной конструкции со случайным расположением алмазов (сегмент № 1), через фрагментную конструкцию с изолированными алмазными гранулами (сегмент № 2) до «умных сегментов», сочетающих режущие фрагменты и функциональные элементы, содержащие добавки, влияющие на резание (сегмент № 3). Для наглядности общее содержание алмазов в сегментах всех трех типов одинаково.

► В примере 1 (рис. 5) показаны результаты сравнительных испытаний по резанию блоков

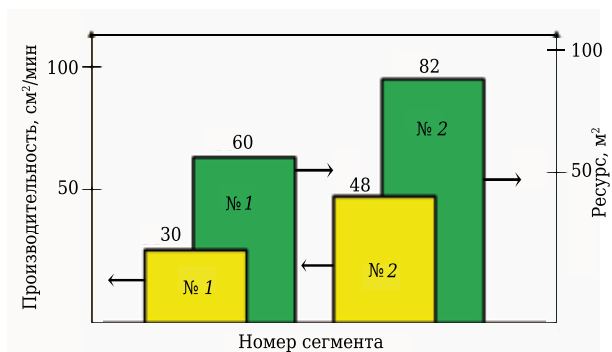


Рис. 5. Испытания инструмента с фрагментной конструкцией на операции резания багора; особенности конструкций № 1 и 2 указаны в тексте

багора Бк-38 на мостовом фрезерном станке отрезными кругами диаметром 1200 мм, напаянными традиционными (№ 1) и фрагментными сегментами (№ 2). При этом отмечено значительное повышение как производительности (более чем на 50 %), так и ресурса. В ходе дальнейших исследований были проведены работы по универсализации сегментов разработанных конструкций № 2 и 3, адаптированных к применению для обработки набора материалов: различных типов огнеупоров, природного камня, бетона. Благодаря оптимизации сочетания матриц всех трех элементов «умных сегментов» (см. рис. 4) удалось изготовить достаточно универсальные сегменты, которые прошли успешную проверку в промышленности. Пока не удалось собрать достаточно полную информацию о свойствах инструмента на различных материалах, поэтому в последующих примерах приведены сведения об обработке лишь некоторых из них.

► Так, в примере 2 приведены результаты калибровки напольного покрытия, выложенного мозаичной гранитной плиткой. Обработку вели полусухим способом. Скорость шлифования при фиксированном контактном давлении показана на рис. 6. По сравнению с сегментом № 1 ин-

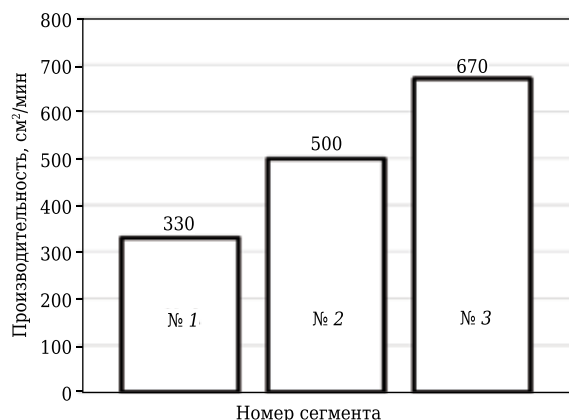


Рис. 6. Производительность различных сегментов при полусухом шлифовании мозаичной гранитной плитки; особенности конструкций № 1, 2 и 3 указаны в тексте

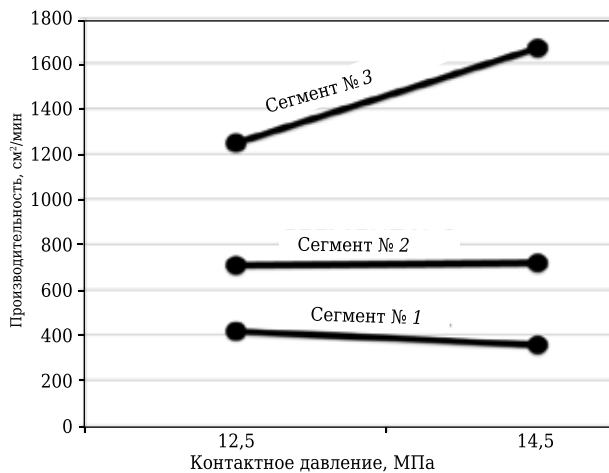


Рис. 7. Зависимость производительности (скорости) шлифования бетона от нагрузки на инструмент для сегментов различных конструкций

струмент с «умными сегментами» обеспечивает двукратное повышение скорости обработки. Имеется опыт применения инструмента из тех же сегментов на операциях грубой шлифовки огнеупоров типа бакор и шамот с аналогичным результатом.

► В примере 3 приведены результаты применения того же инструмента и на том же оборудовании, что и в примере 2, на операции сухой калибровки напольного покрытия из прочного слоя топ-бетона (марка бетона М500). Испытания инструмента проводили при нормальном и нагруженном режимах для демонстрации свойств сегментов различных конструкций. Зависимость работоспособности сегментов от интенсивности режима обработки, показанная на рис. 7, характеризует диапазон рабочих свойств инструмента. Помимо трехкратного повышения скорости съема материала при нормальной нагрузке появляется возможность дополнительного ее повышения за счет интенсификации процесса. Для огнеупоров пока не возникало необходимости эксплуатировать инструмент при повышенных нагрузках, однако такие испытания планируется провести.

На рис. 8 показаны фотографии рабочей поверхности исходного (№ 1) и «умного сегмента» (№ 3) со следами их эксплуатации в шлифовальном инструменте. На поверхности «умного сегмента» (см. рис. 8, б) можно различить вершины фрагментов с выступающими алмазными зернами. Выступление же самих фрагментов из несущей матрицы невелико ввиду относительно малой абразивности бетона. Функциональные элементы в поле зрения на фотографии не попадают. На поверхности сегмента традиционной конструкции (№ 1) можно отметить случайный характер распределения алмазов, а также значительную степень их разрушения.

Результаты резания гранита 4-го класса твердости отрезными кругами с сегментами в

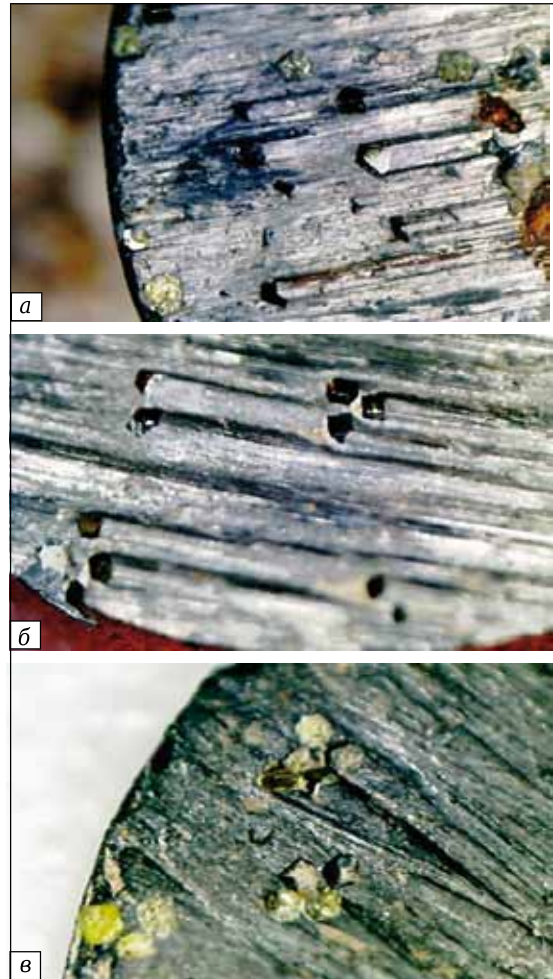


Рис. 8. Микрорельеф режущей поверхности (×10) сегмента традиционной конструкции № 1 (а) и «умного сегмента» № 3 (б) после обработки прочного бетона, а также сегмента № 3 (в) после обработки абразивного бетона

конструктивном исполнении № 1, 2 и 3 в примере 4 показаны на рис. 9. Скорость резания определяли по фиксированной полезной токовой нагрузке. Зафиксировано увеличение скорости обработки на 40 % без снижения качества

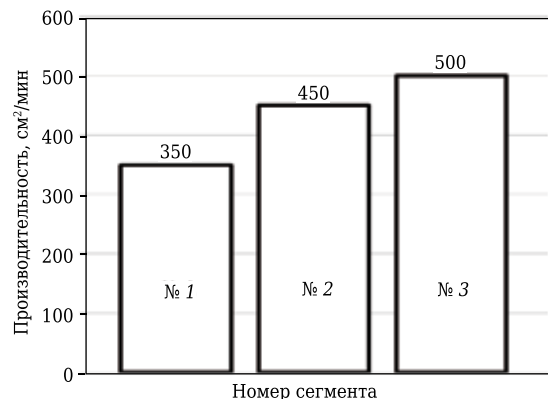


Рис. 9. Производительность (скорость) резания гранита отрезными кругами, укомплектованными сегментами различных конструкций

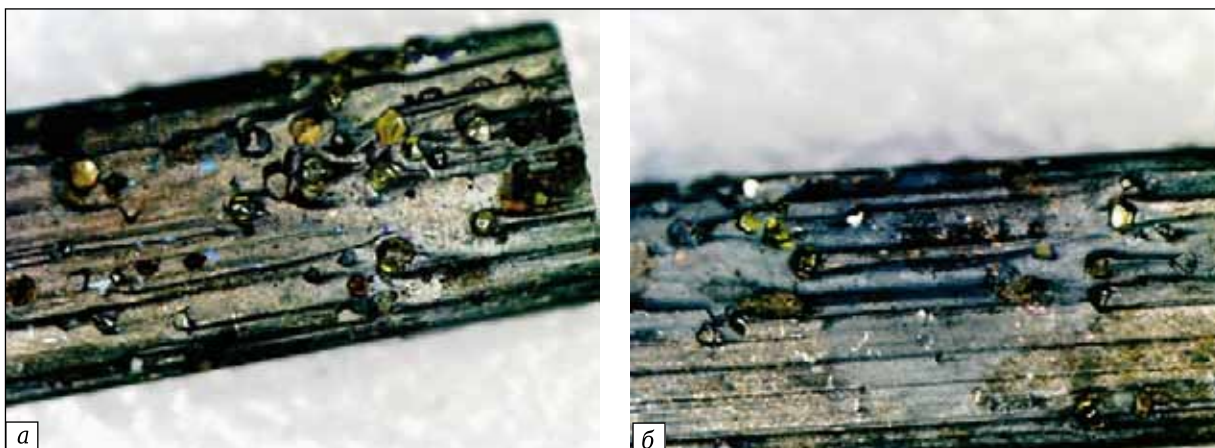


Рис. 10. Микрорельеф режущей поверхности (×10) «умного сегмента» № 3 после резания гранита (а) и базальта (б)

изделий. Инструмент различных диаметров с «умными сегментами» того же состава применяли для резания базальта и шамота с положительными результатами.

На рис. 10 показаны фотографии рабочей поверхности комбинированных сегментов № 3 после резания гранита 4-го класса твердости и базальта. Поскольку базальт намного тверже гранита, то на сегменте видны значительные разрушения на нижней части фотографии (см. рис. 10, б).

Подводя итоги проделанной работы, можно отметить, что создана новая конструкция «умных сегментов» с комбинированным воздействием на процессы в зоне резания. Эта

конструкция включает режущие алмазосодержащие фрагменты, функциональные элементы для дополнительного воздействия на резание и безалмазную матрицу. Преимуществами такого инструмента являются высокая режущая способность, расширенный диапазон применения его в сторону интенсивных режимов, расширение диапазона труднообрабатываемых материалов (универсализация) при сохранении высокой стойкости инструмента. Разработанная конструкция «умного сегмента» открывает широкие перспективы для дальнейшего совершенствования процессов резания алмазным инструментом.

Библиографический список

1. **Davis, P. R.** An Indicator Sistem for Saw Grit / P. R. Davis, M. L. Fish, S. Peacock, D. N. Wright // *Industrial Diamond Rewiev.* — 1996. — № 3. — Р. 78–87.
2. **Беляков, А. В.** Процесс резания алмазным инструментом хрупких неметаллических неорганических материалов с позиций синергетики / А. В. Беляков, С. И. Церман // *Новые огнеупоры.* — 2014. — № 3. — С. 105–118.
3. **Беляков, А. В.** Cutting Brittle Inorganic Nonmetallic Materials With a Diamond Tool from the Position of Synergetics / A. V. Belyakov, S. I. Tserman // *Refractories and Industrial Ceramics.* — 2014. — Vol. 55, № 2. — Р. 97–107.
3. **Церман, С. И.** Оптимизация конструкции алмазного слоя для циркулярной резки неорганических неметаллических материалов / С. И. Церман, А. В. Беляков // *Добыча, обработка и применение природного камня : сб. науч. тр. Вып. 10.* — Магнитогорск : ГОУ ВПО МГТУ, 2010. — С. 303–310.
4. **Сычев, Ю. И.** Природнокаменное материаловедение / Ю. И. Сычев, А. Ш. Махматов. — Петропавловск-Камчатский : Камчатпресс, 2013. — 342 с.
5. **Першин, Г. Д.** Основные критерии процесса обработки природного камня алмазно-абразивным инструментом / Г. Д. Першин, В. В. Сердюков, М. Ю. Гуров // *До-*

- быча, обработка и применение природного камня : сб. науч. тр. — Магнитогорск : МГТУ, 2001. — С. 109–119.
6. **Верещагин, В. А.** Композиционные алмазосодержащие материалы и покрытия / В. А. Верещагин, В. В. Журавлев. — Минск : Навука і тэхніка, 1991. — 208 с.
7. **Konstanty, J.** Cobalt as a Matrix in Diamond Impregnating Tools for Stone Sawing Applications / J. Konstanty. — Krakow : Wydawnictwa AGH, 2002. — 158 p.
8. **Церман, С. И.** Кластерное расположение алмазов в сегментах для механической обработки природных и искусственных хрупких неметаллических материалов / С. И. Церман, А. В. Беляков // *Добыча, обработка и применение природного камня : сб. науч. тр. Вып. 11.* — Магнитогорск : Изд-во Магнитогорского гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова, 2011. — С. 247–252.
9. **Беляков, А. В.** Повышение эффективности алмазного циркулярного инструмента для резки изделий из природного камня / А. В. Беляков, С. И. Церман // *Добыча, обработка и применение природного камня : сб. науч. тр. Вып. 15.* — Магнитогорск : Изд-во Магнитогорского гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова, 2015. — С. 204–212. ■

Получено 10.05.16

© С. И. Церман, А. В. Беляков, 2016 г.

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 издателю авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы получают 1 экземпляр журнала или оттиск своей статьи, который высылается первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакции других журналов, не допускается.
- Статья, пришедшая в редакцию от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем статья отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics» вместе с английской версией, присланной автором. Таким образом, конечный вариант статьи, опубликованный в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами. Статья, опубликованная в журнале «Новые огнеупоры», в формате PDF высылается авторам по 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.

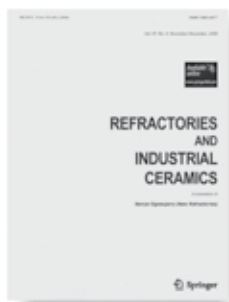
Технические требования к рекламе внутри журнала «Новые огнеупоры» (для каждой страницы)

- 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

Шероховатость керамики на основе ZrO_2

Д. т. н. В. В. Кузин (✉), к. т. н. С. Ю. Фёдоров, д. т. н. С. Н. Григорьев

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

УДК 666.3:546.831-31]:[621.923.4:621.921.34

ВЗАИМОСВЯЗЬ РЕЖИМОВ АЛМАЗНОГО ШЛИФОВАНИЯ С СОСТОЯНИЕМ ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Приведены результаты исследования влияния режимов плоского шлифования алмазными кругами на состояние поверхности тетрагонального поликристаллического диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия (Y-TZP). Установлена взаимосвязь глубины шлифования, продольной и поперечной подач с шероховатостью, волнистостью, морфологией обработанной поверхности и структурой поверхностного слоя керамики на основе диоксида циркония.

Ключевые слова: шлифование, Y-TZP-керамика, шероховатость, волнистость, морфология поверхностного слоя керамики.

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе тетрагонального поликристаллического диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия, является перспективным материалом для широкого применения [1, 2]. Уникальный комплекс свойств этой керамики позволяет удовлетворять достаточно жесткие требования, предъявляемые к высокоточным деталям в медицине, машиностроении, металлургии, энергетике, нефтегазовой и химической отраслях [3]. Необходимость выполнения этих требований вызывает определенные трудности при их изготовлении из-за отсутствия научно обоснованных рекомендаций по нормированию параметров качества и назначению рациональных режимов алмазного шлифования [4]. Это связано с недостаточной изученностью влияния режимов алмазного шлифования Y-TZP на точность деталей, изменение состояния их поверхностного слоя, а также действие механизмов мартенситного тетрагонально-моноклинного превращения и трансформационного упрочнения под действием технологических нагрузок [5]. По данным [6–8], при интенсификации режимов шлифования увеличиваются шероховатость и волнистость поверхности циркониевой керамики, а также толщина дефектного слоя и степень его дефектности. Механизм изменения поверхностного слоя керамики на основе диоксида циркония с ухудшением прочностных характеристик

при шлифовании проанализирован в статье [9]. Разнородность результатов этих исследований затрудняет их практическое использование при решении задачи технологического обеспечения эксплуатационных характеристик высокоточных деталей из Y-TZP.

В настоящей работе поставлена цель — изучить влияние режимов алмазного шлифования на шероховатость, волнистость, морфологию поверхности и структуру поверхностного слоя Y-TZP-керамики для разработки рекомендаций, обеспечивающих эффективную технологическую подготовку производства высокоточных деталей. Настоящая статья является продолжением работ [10, 11].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Основные положения экспериментальной методики приведены в статье [10]. В настоящей работе исследовали образцы керамики из тетрагонального поликристаллического диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия, высокоплотную структуру которой формируют зерна тетрагональной фазы размерами 0,5–1 мкм (рис. 1). Образцы Y-TZP-керамики имели предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ 950 МПа, трещиностойкость K_{Ic} 9,0 МПа·м^{1/2}, плотность ρ 6,0 г/см³ и твердость 12 ГПа. Керамические образцы шлифовали при следующих режимах: продольная подача $S_{пр} = 5 \div 15$ м/мин, поперечная подача $S_{поп} = 0,5 \div 1,5$ мм/ход, глубина шлифования $t = 0,01 \div 0,05$ мм. Скорость круга во всех экспериментах оставалась постоянной, $v_{кр} = 30$ м/с.

Состояние обработанной поверхности оценивали параметрами шероховатости Ra и волнистости Wa , а также ее морфологией. Шерохо-



В. В. Кузин
E-mail: kyzena@post.ru

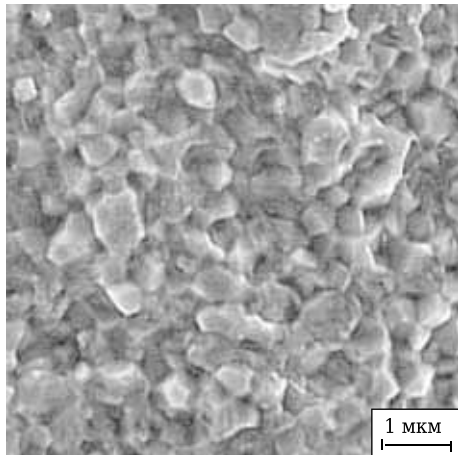


Рис. 1. Структура Y-TZP-керамики

ватость измеряли в продольном и поперечном направлении, волнистость оценивали в продольном направлении с использованием прибора «Hommel TesterT8000». Морфологию обработанной поверхности и состояние поверхностного слоя изучали на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 LMN. Для количественной оценки рельефа использовали средние значения ширины L_1 и глубины H_1 впадин, ширины L_2 и высоты H_2 выступов. Анализ структуры поверхностного слоя керамики проводили после скалывания фрагмента образца, которое производили методом индентирования с использованием алмазной пирамиды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общий вид поверхности высокоплотной и мелкозернистой Y-TZP-керамики после шлифования показан на рис. 2, а. Видно, что обработанная поверхность, покрытая пластически деформированным слоем, сформирована семейством впадин и выступов, образующихся в результате контакта единичных алмазных зерен на поверхности круга с керамикой. На поверхности керамики присутствуют многочисленные продольные 1 и поперечные 2 трещины, «чешуйчатые» наплывы 3, продольные риски 4 и углубления 5. На шлифованной поверхности Y-TZP-керамики не обнаружены поры и области локального разрушения.

Распределение пластически деформированного слоя на поверхности шлифованной керамики имеет следующую специфику: во впадинах этот слой распределен равномерно, а на выступах слой имеет более развитую морфологию за счет образовавшихся продольных рисок и «чешуйчатых» наплывов. Исходя из формы этих «чешуйчатых» наплывов, можно предположить, что природа их образования связана с перемещением керамики, перешедшей в пластически-вязкое состояние под действием экстремально

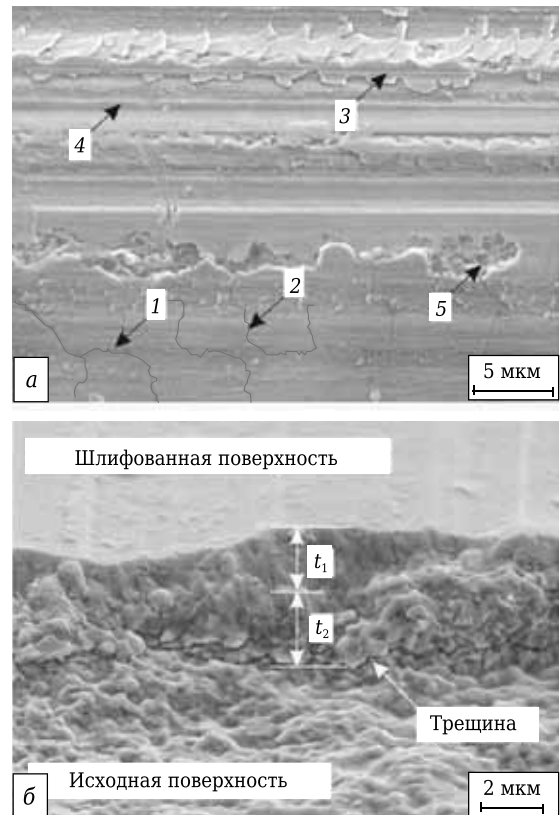


Рис. 2. Морфология поверхности и структура поверхностного слоя Y-TZP-керамики после шлифования

высоких локальных температур, в ограниченное пространство между соседними алмажными зернами на поверхности круга, одновременно контактирующими с обрабатываемой поверхностью керамики. Часть объема пластически-вязкой керамики, не вмещившаяся в этом ограниченном объеме, «выплескивается» за его пределы с образованием разнонаправленных «чешуек» после охлаждения.

Дополнительную развитость рельефу шлифованной поверхности придают углубления, образовавшиеся при скалывании локальных фрагментов керамики на выступах. Появление этих сколов связано с образованием продольных и поперечных трещин, растущих в поверхностном слое во внутренний объем керамики и часто замыкающихся на магистральной трещине, образовавшейся на границе модифицированный слой – исходная керамика. В этом случае образуются углубления наибольших размеров.

Сравнительный анализ показал, что структура поверхностного слоя на образцах Y-TZP-керамики существенно отличается от структуры аналогичного слоя, образующегося на оксидной, оксидно-карбидной и нитридной керамике при шлифовании из-за различий в свойствах и структуре этих керамических материалов [12–17]. Прежде всего, поверхностный слой на шлифованной циркониевой керамике

состоит из двух слоев, имеющих разную структуру (см. рис. 2, а). Первый — пластически деформированный слой толщиной t_1 от 0,5 до 1,5 мкм, второй — модифицированный слой толщиной t_2 от 2 до 6 мкм. Между этими слоями имеется плавный переход. В пластически деформированном слое зерна имеют вытянутую форму, ориентированную к обработанной поверхности, а структуру модифицированного слоя образуют зерна, размер которых меньше размера зерен в исходной керамике. С интенсификацией режимов шлифования t_1 и t_2 увеличиваются.

Между модифицированным слоем и исходной керамикой имеется хорошо заметная магистральная трещина с весьма нестабильной траекторией роста. Именно по этой траектории происходит скол поверхностного слоя керамики при индентировании. Образование трещины между исходной Y-TZP-керамикой и модифицированным слоем можно связать с крайне высоким уровнем напряжений, формирующихся в приповерхностном слое керамики под действием силовых и тепловых нагрузок, генерируемых в зоне контакта алмазного круга с заготовкой. Очевидно, что образование столь дефектного слоя на рабочих поверхностях деталей из Y-TZP-керамики будет отрицательным образом влиять на их эксплуатационные характеристики.

Влияние режима шлифования на Ra обработанной поверхности заготовок Y-TZP-керамики показано на рис. 3. Видно, что параметры режима шлифования существенно влияют на Ra ; интенсификация режима шлифования приводит к увеличению Ra обработанных поверхностей как

в продольном, так и в поперечном направлении. При увеличении $S_{пр}$ в диапазоне от 5 до 15 м/мин ($S_{поп} = 1$ мм/ход, $t = 0,04$ мм) Ra шлифованной поверхности образцов Y-TZP-керамики возрастает от 0,09 до 0,14 и от 0,44 до 0,53 мкм в продольном и поперечном направлении соответственно (см. рис. 3, а). Увеличение $S_{поп}$ в диапазоне 0,5–1,5 мм/ход ($S_{пр} = 10$ м/мин, $t = 0,04$ мм) приводит к возрастанию Ra соответственно от 0,12 до 0,20 и от 0,49 до 0,57 мкм (см. рис. 3, б). При увеличении t в диапазоне 0,01–0,05 мм ($S_{пр} = 10$ м/мин, $S_{поп} = 1$ мм/ход) Ra возрастает соответственно от 0,1 до 0,15 и от 0,42 до 0,54 мкм (см. рис. 3, в). Все полученные зависимости с высокой точностью аппроксимируются прямыми линиями. Установлено, что интенсификация режима шлифования также приводит к увеличению Wa обработанной поверхности образцов Y-TZP-керамики (рис. 4). При увеличении $S_{пр}$ в диапазоне 5–15 м/мин ($S_{поп} = 1$ мм/ход, $t = 0,04$ мм) Wa возрастает от 2,8 до 6,9 мкм (см. рис. 4, а). С увеличением $S_{поп}$ в диапазоне 0,5–1,5 мм/ход ($S_{пр} = 10$ м/мин, $t = 0,04$ мм) Wa возрастает от 4,2 до 9,8 мкм (см. рис. 4, б). Увеличение t в диапазоне 0,01–0,05 мм ($S_{пр} = 10$ м/мин, $S_{поп} = 1$ мм/ход) приводит к росту Wa от 2,2 до 7,2 мкм (см. рис. 4, в).

Анализ результатов экспериментальных исследований показал существенное влияние параметров режима алмазного шлифования на морфологию шлифованной поверхности (рис. 5). В наибольшей степени это влияние сказывается на числе и размерах впадин, выступов, продольных и поперечных трещин на шлифованной поверхности Y-TZP-керамики. Установлено, что $S_{пр}$ значительно влияет на морфоло-

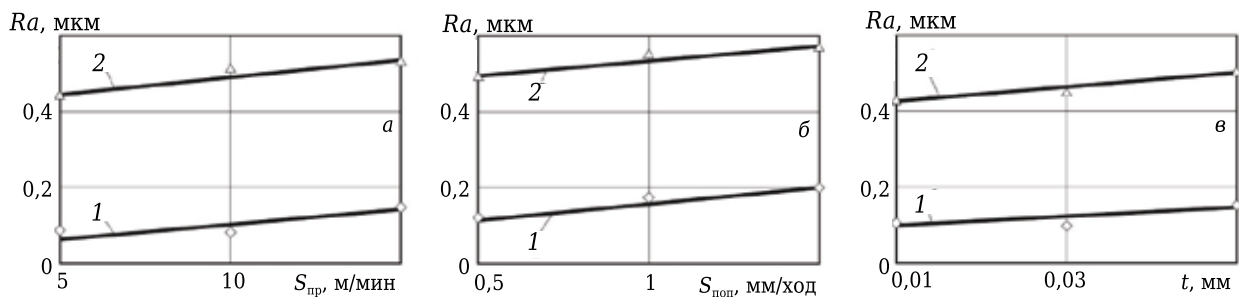


Рис. 3. Влияние $S_{пр}$ (а), $S_{поп}$ (б) и t (в) на Ra шлифованной поверхности керамических образцов в продольном (1) и поперечном (2) направлении

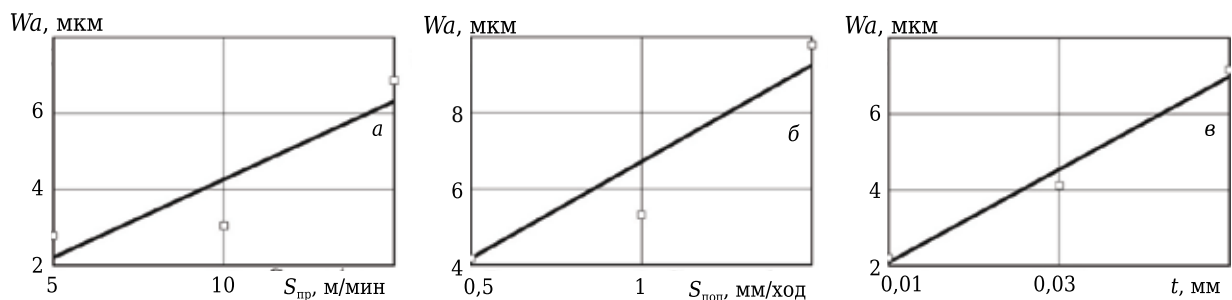


Рис. 4. Влияние $S_{пр}$ (а), $S_{поп}$ (б) и t (в) на Wa шлифованной поверхности керамических образцов

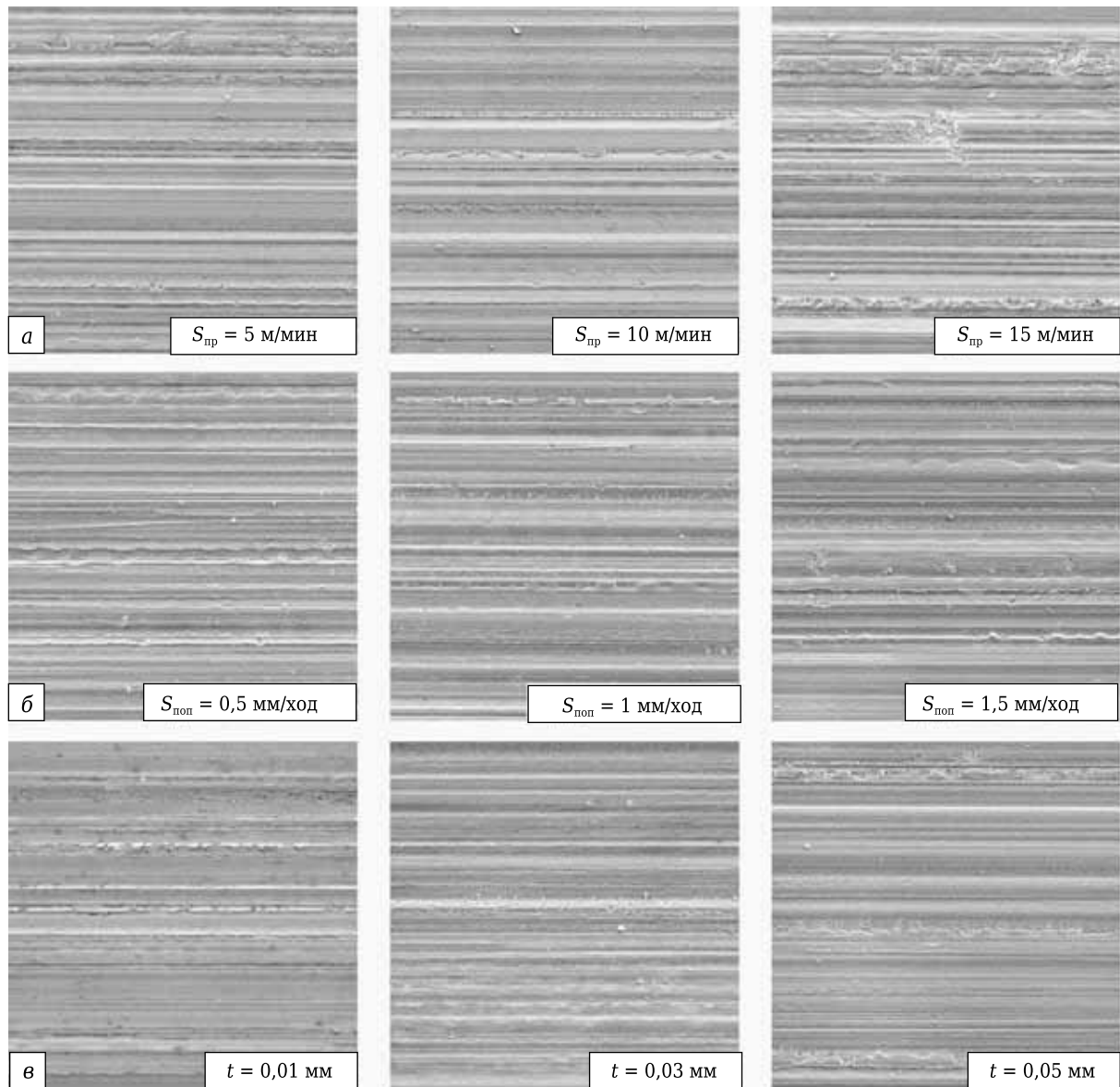


Рис. 5. Влияние $S_{пр}$ (а), $S_{поп}$ (б) и t (в) на морфологию шлифованной поверхности керамических образцов. $\times 2000$

гию шлифованной поверхности керамических образцов (см. рис. 5, а). После шлифования Y-TZP-керамики при $S_{пр} = 5$ м/мин ($S_{поп} = 1$ мм/ход, $t = 0,04$ мм) t_1 не превышает 0,5 мкм, а t_2 1,5 мкм. На поверхности имеются впадины шириной L_1 до 3 мкм и выступы шириной L_2 до 4 мкм. Глубина впадин H_1 и высота выступов H_2 имеют минимальные значения, что придает поверхности весьма сглаженный рельеф. На поверхности выступов имеются отдельные «чешуйчатые» наплывы размером до 3 мкм, продольные риски шириной 2 мкм, углубления размером 4 мкм и единичные поперечные трещины длиной до 3 мкм.

После шлифования при $S_{пр} = 10$ м/мин ($S_{поп} = 1$ мм/ход, $t = 0,04$ мм) t_1 увеличивается до 0,8 мкм, t_2 до 2 мкм. Средняя ширина впадин L_1 и выступов L_2 повышается до 7 мкм по сравнению

с предыдущим режимом шлифования. Глубина впадин H_1 практически не изменяется, а высота выступов H_2 незначительно увеличивается. Повышаются также размер «чешуйчатых» наплывов до 6 мкм, ширина продольных рисок до 4 мкм и размеры углублений до 7 мкм. Наряду с поперечными трещинами длиной до 4 мкм зафиксировано присутствие продольных трещин длиной до 2 мкм. После шлифования с наибольшей продольной подачей при режиме $S_{пр} = 15$ м/мин ($S_{поп} = 1$ мм/ход, $t = 0,04$ мм) развитость рельефа шлифованной поверхности образцов Y-TZP-керамики заметно увеличивается. Толщина t_1 увеличивается до 1,2 мкм, t_2 до 3 мкм. Ширина впадин L_1 и выступов L_2 повышается до 10 и 12 мкм соответственно. Увеличиваются также размеры углублений до 12 мкм с одновременным ростом «чешуйчатых» наплывов до 8 мкм, а так-

же длина поперечных трещин до 7 мкм и продольных до 5 мкм.

Влияние $S_{\text{поп}}$ на морфологию шлифованной поверхности керамических образцов показано на рис. 5, б. При шлифовании образцов Y-TZP-керамики при режиме $S_{\text{поп}} = 0,5$ мм/ход ($S_{\text{пр}} = 10$ м/мин, $t = 0,04$ мм) t_1 не превышает 0,7 мкм, t_2 3 мкм. На поверхности образуются впадины и выступы шириной L_1 и L_2 до 6 мкм. Малые значения H_1 и H_2 придают поверхности сглаженный рельеф. На поверхности выступов имеются отдельные «чешуйчатые» наплывы и углубления размером до 3 мкм, продольные риски шириной до 2 мкм и поперечные трещины длиной 5 мкм. При шлифовании образцов Y-TZP-керамики с $S_{\text{поп}} = 1$ мм/ход ($S_{\text{пр}} = 10$ м/мин, $t = 0,04$ мм) t_1 увеличивается до 1 мкм, t_2 до 5 мкм. Ширина впадин и выступов практически не изменяется, однако увеличивается глубина впадин H_1 , из-за чего формируется более выраженный рельеф по сравнению с предыдущим режимом шлифования. Размеры и число «чешуйчатых» наплывов, углублений, продольных рисков и поперечных трещин не изменяются, но на поверхности появляются продольные трещины длиной до 3 мкм. Увеличение поперечной подачи до $S_{\text{поп}} = 1,5$ мм/ход ($S_{\text{пр}} = 10$ м/мин, $t = 0,04$ мм) приводит к образованию наиболее рельефной морфологии на поверхности Y-TZP-керамики. Толщина t_1 увеличивается до 1,5 мкм, а t_2 до 6 мкм. Ширина впадин и выступов L_1 и L_2 повышается до 8 и 10 мкм соответственно с одновременным увеличением глубины H_1 и высоты H_2 по сравнению с предыдущим режимом шлифования. Число «чешуйчатых» наплывов и углублений не изменяется, однако их размеры увеличиваются до 6 и 8 мкм соответственно. Растет также число продольных рисков, а длина поперечных и продольных трещин возрастает до 7 и 5 мкм соответственно.

Влияние t на морфологию шлифованной поверхности керамических образцов показано на рис. 5, в. Установлено, что при шлифовании образца Y-TZP-керамики при $t = 0,01$ мм ($S_{\text{пр}} = 10$ м/мин, $S_{\text{поп}} = 1$ мм/ход) образуется пластически деформированный слой толщиной t_1 до 0,4 мкм и модифицированный слой толщиной t_2 до 2,5 мкм. На обработанной поверхности имеются впадины и выступы шириной L_1 и L_2 до 8 мкм. Сглаженный характер рельефа определяется минимальным значением глубины H_1 впадин и высоты H_2 выступов. На поверхности выступов имеются единичные «чешуйчатые» наплывы и углубления размерами до 2 и 4 мкм соответственно, множественные продольные риски шириной 2 мкм. На поверхности впадин имеется небольшое количество поперечных трещин длиной 5 мкм. При увеличении t до 0,03 мм ($S_{\text{пр}} = 10$ м/мин, $S_{\text{поп}} = 1$ мм/ход) t_1 увеличивается до 0,9 мкм, t_2 до 4 мкм. Развитость рельефа шлифо-

ванной поверхности повышается по сравнению с предыдущим режимом за счет увеличения L_1 и L_2 до 8 мкм с одновременным увеличением H_1 и H_2 . Число и размеры «чешуйчатых» наплывов и углублений не изменяются, а число продольных рисков значительно увеличивается. Наряду с ростом числа поперечных трещин образуются продольные трещины длиной до 3 мкм.

После шлифования с наибольшей глубиной $t = 0,05$ мм ($S_{\text{пр}} = 10$ м/мин, $S_{\text{поп}} = 1$ мм/ход) t_1 увеличивается до 1,3 мкм, t_2 до 5 мкм. Морфология поверхности керамических образцов приобретает более выраженный рельеф за счет увеличения числа широких (до L_1 12 мкм) и глубоких впадин. Наиболее значительно увеличивается число «чешуйчатых» наплывов размером до 6 мкм, а размеры углублений возрастают до 12 мкм. На этом режиме отдельные углубления на выступах объединяются в цепочки, которые вытягиваются в продольном направлении. Число продольных и поперечных трещин также увеличивается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментальных исследований установлено, что увеличение $S_{\text{пр}}$ от 5 до 15 м/мин, $S_{\text{поп}}$ от 0,5 до 1,5 мм/ход и t от 0,01 до 0,05 мм при плоском алмазном шлифовании Y-TZP-керамики приводит к возрастанию Ra в 1,5–1,6 раза в продольном направлении и 1,2–1,3 раза в поперечном направлении; Wa возрастает в 2,5, 2,3 и 3,3 раза соответственно. Изменение продольной и поперечной подачи, а также глубины при шлифовании образцов Y-TZP-керамики существенно влияет на морфологию обработанной поверхности и структуру поверхностного слоя, что связано с изменением уровня силовых и тепловых нагрузок, генерируемых в зоне контакта алмазного круга с заготовкой, под действием которых происходит формирование поверхности керамики.

Морфология обработанной поверхности характеризуется совокупностью впадин и выступов, причем на поверхности выступов образуются «чешуйчатые» наплывы, углубления и продольные риски. Параметры режима шлифования существенно влияют на размеры и число этих элементов морфологии поверхности Y-TZP-керамики: при интенсификации режима шлифования увеличиваются ширина и глубина впадин и выступов, а также число и длина продольных и поперечных трещин, размеры «чешуйчатых» наплывов и углублений.

После шлифования на образцах Y-TZP-керамики образуется поверхностный слой, структура которого состоит из пластически деформированного слоя толщиной до 1,5 мкм и модифицированного слоя толщиной до 6 мкм, причем интенсификация режима шлифования

приводит к увеличению их толщин. На границе модифицированного слоя и исходной керамики образуются трещины, на которых «замыкаются» продольные и поперечные трещины, что приводит к скалыванию локальных фрагментов керамики на поверхностных выступах с образованием углублений наибольших размеров. При шлифовании при интенсивных режимах эти углубления образуют цепочки, располагаемые вдоль шлифования.

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

Библиографический список

1. **Ramesh, S.** Sintering behaviour and properties of graphene oxide-doped Y-TZP ceramics / S. Ramesh, M. Mohaymen Khan, H. C. Alexander Chee [et al.] // *Ceramics International*. — 2016. — Vol. 42, № 15. — P. 1762–1765.
2. **Gui, J.** Phase transformation and slow crack growth study of Y-TZP dental ceramic / J. Gui, Zh. Xie // *Materials Science and Engineering: A*. — 2016. — Vol. 676. — P. 531–535.
3. **Pereira, G. K. R.** Mechanical behavior of a Y-TZP ceramic for monolithic restorations: effect of grinding and low-temperature aging / G. K. R. Pereira, T. Silvestri, R. Camargo [et al.] // *Materials Science and Engineering: C*. — 2016. — Vol. 63. — P. 70–77.
4. **Holthausa grosse, M.** Micromachining of ceramic surfaces: hydroxyapatite and zirconia / M. Holthausa grosse, S. Twardy, J. Stolle [et al.] // *Journal of Materials Processing Technology*. — 2012. — Vol. 212. — P. 614–624.
5. **Kuzin, V.** Surface modification of zirconia (Y-TZP) ceramics induced by pulsed laser machining / V. Kuzin, S. Grigoriev, M. Fedorov [et al.] // *Applied Mechanics and Materials*. — 2015. — Vols. 752/753. — P. 481–484.
6. **Anand, P. S. P.** Grinding behavior of yttrium partially stabilized zirconia using diamond grinding wheel / P. S. P. Anand, N. Arunachalam, L. Vijayaraghavan // *Advanced Materials Research*. — 2016. — Vol. 1136. — P. 15–20.
7. **Pereira, G. K. R.** Effect of grinding with diamond-disc and -bur on the mechanical behavior of a Y-TZP ceramic / G. K. R. Pereira, M. Amaral, R. Simoneti [et al.] // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. — 2014. — Vol. 37. — P. 133–140.
8. **Canneto, J.-J.** Grinding damage assessment on four high-strength ceramics / J.-J. Canneto, M. Cattani-Lorente, S. Durual [et al.] // *Dental Materials*. — 2016. — Vol. 32, № 2. — P. 171–182.
9. **Ban, S.** Surface properties of dental zirconia after clinical grinding and polishing / S. Ban, T. Sakakibara, K. Yoshihara [et al.] // *Key Engineering Materials*. — 2013. — Vols. 529/530. — P. 501–506.
10. **Кузин, В. В.** Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности Al_2O_3 -керамики / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров // *Новые огнеупоры*. — 2016. — № 7. — С. 65–70.
11. **Кузин, В. В.** Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности Al_2O_3 -TiC-керамики / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров // *Новые огнеупоры*. — 2016. — № 9. — С. 63–68.
12. **Kuzin, V.** A model of forming the surface layer of ceramic parts based on silicon nitride in the grinding process / V. Kuzin // *Key Engineering Materials*. — 2012. — Vol. 496. *Precision Machining*. — P. 127–131.
13. **Кузин, В. В.** Повышение эксплуатационной стабильности режущих инструментов из нитридной керамики за счет оптимизации условий их заточки / В. В. Кузин // *Вестник машиностроения*. — 2003. — № 12. — С. 41–45.
14. **Kuzin, V.** Designing of details taking 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.
15. **Кузин, В. В.** Технология механической обработки деталей из высокоогнеупорной керамики на основе нитрида кремния / В. В. Кузин // *Новые огнеупоры*. — 2006. — № 8. — С. 19–24.
16. **Kuzin, V. V.** Technology for machining high-refractory ceramic parts based on silicon nitride / V. V. Kuzin // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2006. — Vol. 47, № 4. — P. 204–208.
17. **Kuzin, V.** Surface defects formation in grinding of silicon nitride ceramics / V. Kuzin, S. Grigoriev, S. Fedorov, M. Fedorov // *Applied Mechanics and Materials*. — 2015. — Vols. 752/753. — P. 402–406.
18. **Кузин, В. В.** Технологические особенности алмазного шлифования деталей из нитридной керамики / В. В. Кузин // *Вестник машиностроения*. — 2004. — № 1. — С. 37–41.
19. **Kuzin, V. V.** Technological aspects of diamond grinding of the nitride ceramics / V. V. Kuzin // *Russian Engineering Research*. — 2004. — Vol. 24, № 1. — P. 23–28. ■

Получено 16.10.16

© В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров,
С. Н. Григорьев, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

41st INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXPOSITION ON

ADVANCED CERAMICS AND COMPOSITES

January 22 – 27, 2017

Hilton Daytona Beach Resort and Ocean Center | Daytona Beach, Florida, USA

ceramics.org/icacc2017





БОГДАНОВИЧСКОЕ ОАО
«ОГНЕУПОРЫ»

НОВАЯ ФИЛОСОФИЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Россия, 623530, Свердловская обл.,
г. Богданович, ул. Гагарина, 2
тел./факс: (34376) 4-77-45, 4-72-14, 2-26-73
тел.: (34376) 2-21-07, 2-14-60
e-mail: general@ogneupory.ru

www.ogneupory.ru

РЕКЛАМА



УДК 666.76.001.8

Е. А. Кондратьев, В. В. Горбунов (✉)

Богдановичское ОАО «Огнеупоры», г. Богданович Свердловской обл., Россия

В 2016 г. **Богдановичское ОАО «Огнеупоры»** отметило свое 78-летие. История предприятия неотрывно связана с историей становления и развития огнеупорной отрасли всей страны. За этот период был пройден путь от начала освоения Троицко-Байновского месторождения огнеупорных глин и выпуска рядового шамота до одного из самых мощных в России производителей огнеупорной продукции.

Предприятие производит огнеупорные материалы для сталелитейной промышленности, цветной металлургии, цементной и стекольной промышленности, производства извести, химической и нефтехимической промышленности, энергетики во всех регионах РФ и СНГ. Ассортимент продукции насчитывает более 200 наименований и более 2000 типоразмеров изделий для различных отраслей промышленности. Номенклатура выпускаемой продукции включает производство формованных огнеупоров и неформованных огнеупорных материалов. Основными потребителями продукции Богдановичского ОАО «Огнеупоры» являются: предприятия, входящие в «Евразхолдинг», ПАО «Мечел», ОАО ММК, АО ВТЗ, АО «АрселорМиттал Темиртау», ПАО «Мечел», АО НСММЗ, АО «Ижсталь», АО «ТяжПромАрматура», ООО «Омсктехуглерод» и многие другие.

В организационной структуре предприятия ключевая роль отводится трем взаимосвязанным между собой дирекциям: технической, производственной и маркетинговой, которые отвечают за разработку, создание и реализацию готовой продукции. Техническая служба предприятия занимается разработкой, отладкой, внедрением и контролем качества готового продукта, производственная дирекция отвечает за выпуск продукции от добычи глины до готового к реализации продукта, в маркетинговую дирекцию входят отдел продаж, отдел сбыта и отдел внешнеэкономической деятельности.

Чтобы своевременно выполнять жесткие требования потребителя, быть постоянно востребованным на рынке огнеупорной продукции, Богдановичское ОАО «Огнеупоры» непрерывно проводит исследование, разработку и внедрение новых видов огнеупорной продукции, ориентируясь не только на изменения, происходящие у потребителя, но и на новые направления развития науки, техники

и производства. Для накопления мирового опыта и реализации его в новые технологии персонал предприятия постоянно участвует в научно-технических конференциях, производственных конгрессах и конкурсах в различных отраслях промышленности.

Компания видит будущее не только в постоянном обновлении продукции, способной быстро и полностью удовлетворять потребности клиентов, но и с учетом конъюнктуры современного рынка огнеупоров в разработке дизайн-проекта, поставке опытной огнеупорной продукции, шеф-монтаже футеровочных работ всех типов тепловых агрегатов с последующим постоянным мониторингом их состояния в процессе эксплуатации. Предприятие нацелено также на наращивание объема перспективных видов огнеупорной продукции, позволяющих конкурировать на равных не только с отечественными производителями, но и с зарубежными. Одними из таких продуктов являются тонкостенные керамические изделия, успешно используемые в литниковой системе литейного производства, и новая линейка теплоизоляционных легковесных формованных огнеупоров, производимых по технологии выгорающих добавок.

На предприятии постоянно внедряются новые технологии производства корундографитовых изделий для металлопроводки МНЛЗ для регулирования потока стали. Из трех отдельно работающих производственных участков по производству вибролитых изделий создан новый цех по выпуску неформованных огнеупорных материалов. В основной ассортимент продукции цеха входит производство огнеупорного бетона различного состава и назначения на основе шамота, муллита, боксита, андалузита и корунда. Основным преимуществом таких бетонов является высокая стойкость футеровки тепловых агрегатов и изделий при низких трудозатратах. В самое ближайшее время в новом цехе будет размещен участок по изготовлению карбидкремниевых бетонов для доменного производства. Увеличение объема производства желобных бетонов в основном обусловлено их качественными характеристиками и успешными результатами опытно-промышленного применения на ряде предприятий. Большой потенциал для дальнейшего развития сферы деятельности компании и принципиального

расширения новых видов продукции заключается в ее сотрудничестве с зарубежными партнерами, в частности с Японией.

Помимо отработки инновационных направлений компания производит также традиционную алюмосиликатную продукцию. При этом происходит постоянное обновление ассортимента — так, расширены комплекты мертелей от шамотного до корундового состава, разработаны новые модификации набивных масс, внедряются усовершенствованные формованные огнеупоры для цементной и алюминиевой промышленности. Отрабатываются технологии производства магнезиальных и корундовых плавящихся материалов.

Одним из самых важных направлений деятельности, заданных маркетинговой стратегией Богдановичского ОАО «Огнеупоры», является обеспечение постоянного роста объема продаж продукции. Основные направления включают: оптимальный и дифференцированный подход к ценообразованию продукции; создание торгово-технических представительств; расширение географии дистрибьюторской сети; диверсификация производства по отраслям промышленности и регионам. В целом менеджментом компании обозначена основная стратегическая цель развития Богдановичского ОАО «Огнеупоры» — увеличение доли предприятия на рынках огнеупорной продукции и услуг России и стран ближнего и дальнего зарубежья.

Современное оборудование, передовые технологии и методы управления предприятием, мощный потенциал профессиональных специалистов, а также богатые трудовые традиции коллектива позволяют решать самые сложные задачи. Успех предприятия объясняется целостной и сбалансированной стратегией развития, основанной прежде всего на высоком качестве выпускаемой продукции и быстром реагировании на спрос потребителя огнеупоров. Богатый научно-производственный потенциал предприятия, развитая система контроля качества и его мощная производственная база — залог успеха Богдановичского ОАО «Огнеупоры» в течение многих лет.

Получено 17.10.16

**© Е. А. Кондратьев,
В. В. Горбунов, 2016 г.**

(✉) LPrajzhnikova@ogneupory.ru

11-я международная специализированная выставка «ТЕРМООБРАБОТКА-2016»

**Выставка «Термообработка-2016» проходила:
13–15 сентября 2016 г. в Москве, в ЦВК «Экспоцентр».**

Основные разделы выставки:

- Электропечи и печи с газовым нагревом, индукционное оборудование
- Агрегаты для закалки, отпуска и ХТО
- Лабораторные печи, сушильные шкафы
- Жаропрочная оснастка и печная арматура, специальные стали и сплавы
- Радиационные трубы
- Системы нагрева и горелки
- Оборудование для исследования свойств материалов, неразрушающий контроль
- Огнеупоры, теплоизоляция и футеровка тепловых агрегатов
- Изделия из карбида кремния, графита и углерод-углеродных композитов



В этом году выставка прошла под девизом: «Не сдавая позиций!». Ведущие мировые производители возвращаются на российский рынок. В выставке приняли участие помимо отечественных представители из Беларуси, Германии, Австрии, Словении, Италии, Франции, Швейцарии, Чехии, Польши, Израиля, Китая. Традиционно в выставке принимали участие ведущие мировые и отечественные производители оборудования и материалов: Ipsen, Накал, Tenova-Schmetz, ГКМП, TAV, МИУС, ALD Vacuum Technologies, Череповецкий литейно-механический завод, Sandvik, ПАО «Электромеханика», BMI, ЛОИП, SOLO Swiss Group, Теплохиммонтаж, Electrotherm, Гжельский завод «Электроизолятор», Seco Warwick, НПО Ахтуба, Keratech и т. д.

В 2016 г. 10-я конференция «Инновационные технологии в термообработке», проходившая в течение двух дней, собрала широкую аудиторию специалистов, что подтверждает ее значимость и востребованность. Вниманию слушателей были представлены следующие доклады: «Новая технология вакуумной закалки в электропечах торговой марки «НИТТИН» (ООО НПП «НИТТИН»), «Комплексный подход при техническом перевооружении и реконструкции термического производства» (Технический центр «Финвал Инжиниринг»), «Проблемы контроля температуры в металлургии» (НИТУ МИСиС), «Диагностика термического оборудования» (ООО ОТК), «Профессиональный менеджмент интеллектуальной собственности» (Оргкомитет национального консорциума ПМИС), «Термическая обработка металлов по кооперации. Преимущества и сложности» (ООО «Термомет»), «Контактная термометрия и термопреобразователи производства компании ОВЕН» (Компания ОВЕН), «Термодат. Промышленные решения» (Системы контроля), «Инженерия поверхности деталей методами ХТО» (ОАО «ЦНИИТМАШ»).

По данным службы гостевых выставок ЦВК «Экспоцентр», за весь период работы выставки ее посетили 2780 уникальных специалистов. Среди



них — руководители и специалисты ведущих производственных предприятий металлургической, авиационно-космической, машиностроительной, оборонной отраслей, а также других промышленных предприятий, исследовательских и образовательных учреждений.

Подробную информацию о прошедших и готовящейся выставке «Термообработка-2017» можно найти на сайте: www.htexporus.ru

ABSTRACTS

UDC 666.762.452:669.531.5].017:620.169.1

The wear of the chrome-periclase refractories in the reaction zone of the zinc-producing Waelz-kiln's

Aksel'rod L. M., Yarushina T. V., Maryasev I. G., Privalov I. V., Andreevskikh A. L. // *New Refractories*. — 2016. — No 11. — P. 5–11.

The modern methods are discussed for the chrome-periclase refractories structure improvement, which are based on the corrosion effect analysis of the reactive Waelz kiln feed. It was established that in service refractory wearing takes place front-forward through several serial microstructure transformations. Based on the research of the fayalitic slag refractory corrosion the production technology was elaborated for the chrome-periclase refractories with enhanced stability against the reactive materials processed in the Waelz kilns. Ill. 3. Ref. 15. Tab. 4.

Key words: chrome-periclase refractories, zinc-producing Waelz kiln, scull building up, slag resistance.

UDC 549.61:666.046.4]:666.942

The investigation of possibility to use the roasted Chistogorovsk's pyrophyllite product as the addition to the Portland cement

Kramar L. Ya., Chernykh T. N., Orlov A. A. // *New Refractories*. — 2016. — No 11. — P. 12–15.

The chemical and mineral compositions of the Chistogorovsk's pyrophyllites were regarded in the article, the considerable amount of quartz impurities was found. The processes taking place in the materials when roasting were described, and the possibility was regarded to obtain the amorphizing roasted products with the pozzolanic activity. It was shown that the investigated raw materials were not fit for producing the effective active mineral additions to the Portland cement. Ill. 2. Ref. 11. Tab. 1.

Key words: Chistogorovsk's pyrophyllites, quartz-pyrophyllite shale, pozzolanic addition, meta-pyrophyllite.

UDC 549.61:666.774

The influence of the alumina-contained nano-technogenic raw materials and pyrophyllite on the glass phase mullitization in the composite acid-resistant ware

Abdrakhimova E. S. // *New Refractories*. — 2016. — No 11. — P. 16–20.

The electron microscope and the local X-Ray analysis were applied to define the quality and quantity compositions of the mullitized glass which is the main structure ceramic element enables the strength of the finished products, provided that the pyrophyllite and alumina-containing nano-technogenic raw materials are used in the ceramic mixtures. Ill. 2. Ref. 30. Tab. 4.

Key words: composite materials, acid-resistant wares, nano-technogenic raw materials, pyrophyllite, mullitization, local analysis.

UDC 666.762.11:621.3.453].007.24

The design calculation of the tabular caisson with rammed refractory and water cooling intended to work in the silicate melt

Sborshchikov G. S., Terekhova A. Yu. // *New Refractories*. — 2016. — No 11. — P. 21–23.

The furnace guard fences can be of different constructions. In respect to the highly accelerated melting facilities it is mostly relevant to use the cooled metal caissons with rammed refractories over the projected pins on the working side. The design calculation for such caisson is presented in the article in relation to the glass melting furnace of the future. Ill. 1. Ref. 2.

Key words: tubular caisson, glass melting furnace, rammed refractory, water cooling, silicate melt.

UDC 546.26-494:666.762.61-486

The application of the discrete carbon fibers in the refractory materials

Podkopaev S. A., Korsukov E. B., Balakhonov Yu. A., Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G., Pomortsev S. A. // *New Refractories*. — 2016. — No 11. — P. 24–27.

The possibility is regarded for the discrete carbon fibers application as the reinforcing element in the carbon-containing refractory structure. The results are given for the laboratory and experimental-industrial tests. Ill. 2. Ref. 23. Tab. 2.

Key words: the discrete carbon fibers, reinforcing, periclase-carbon refractories, strength.

UDC 622.271.6:666.76.002.33

The hydraulic extraction of minerals application for the expansion the refractory production raw material source

Valiev N. G., Davydov S. Ya., Apakashev R. A., Simisinov D. I. // *New Refractories*. — 2016. — No 11. — P. 28–32.

The problem is regarded for the including of the hydraulic extracted minerals (quartz rocks, sandstones, refractory clay, kaolin, bauxites, sillimanite, serpentinite, bishofite and others) into the material supplies base of the basic refractory production. It is noticed that the specific character of the hydraulic extraction determines both the possibility of the natural raw materials parts integrated utilization and the technology simplification of its preliminary preparation for refractory production. The installation for the hydro-mechanized extraction of the minerals is proposed which is effective for the enriching and classification of the sand-clay mixtures on the water-bearing sand and sand-and-gravel deposits. Ill. 2. Ref. 9. Tab. 1.

Key words: refractories, expansion of the raw material source, useful minerals, integrated utilization, hydraulic borehole mining (HBM), the installation for hydraulic borehole mining.

UDC 666.3-127:546'28'171].001.5

The investigation of the porous silicon nitride ceramics obtained by 3D-printing technology

Rabinskii L. N., Ripetskii A. V., Pogodin V. A., Sitnikov S. A., Solyaev Yu. O. // *New Refractories*. — 2016. — No 11. — P. 33–37.

The investigating results are presented for the microstructure, composition and mechanical properties of the silicon nitride ceramics obtained by means of the 3D-printing and reactive sintering technology. To obtain the preforms out of the silicon powder the developed experimental 3D-printing installation was used which was working on the binder injection technology. The synthesized samples have high porosity and consist mainly of α -Si₃N₄ filaments. Ill. 5. Ref. 12. Tab. 1.

Key words: silicon nitride ceramics, 3D-printing, binder injection, reactive sintering.

UDC 665.94:666.368

Oxidation-resistance nanoreinforced periclase-carbonaceous (PC) refractories based on the modified phenol-formaldehyde resin. Part 2. The phenol-formaldehyde resin modification by the silicon alkoxide sols

Semchenko G. D., Borisenko O. N., Povshuk V. V., Brazhnik D. A., Angolenko L. A., Permyakov Yu. V., Vasyuk O. A. // *New Refractories*. — 2016. — No 11. — P. 38–42.

The phenol-formaldehyde resin (PFR) modification by the silicon alkoxide sols leads to the carbon bonds creation when PFR carbonization, the carbon bonds having various structures and their cavities filled with the inserted sols, this depending on the structures of the substances synthesized when the silicon alkoxide hydrolysis. The using of the PFR modified by silicon alkoxide sols promotes the improvement of the physical and mechanical properties. The using of the sols with the stoichiometric amount of water for the silicon alkoxide hydrolysis is more effective. Ill. 3. Ref. 15. Tab. 1.

Key words: phenol-formaldehyde resin (PFR), modification, silicon alkoxide sols, rezite structure.

UDC 666.3-127:549.517.1]:666.368

The porcelain addition's influence on the electrofused corundum porous ceramics

Belyakov A. V., Zo E. Mo U., Popova N. A., Ie Aung Min // *New Refractories*. — 2016. — No 11. — P. 43–47.

The porous ceramics was obtained out of the porcelain doped electrofused corundum (EFC) with the dispersion of 0,5 millimeters. The compositions with different ration EFC/porcelain: 99/1, 97/3, 95/5, 93/7 и 90/10. The rectangular shaped samples 40×7×6,5 mm were produced by means of uniaxial semidry pressing of 25 and 50 MPa, followed by the burning at 1350 and 1450 °C. The opened porosity varied from 22 to 33 %, the ultimate bending strength varied from 1,1 to 9,3 MPa. The porous ceramics is promising for using in filters and the bottom layers of ceramic membranes. Ill. 3. Ref. 11.

Key words: porous ceramics, electrofused corundum (EFC), porcelain, filtering elements.

UDC 666.017.11.017:621.762.4

Physical and chemical behavior and methods of the heat-resistant electric insulating materials producing for the mining trucks BelAZ

Shmuradko V. T., Panteleenko F. I., Reut O. A., Stepkin M. O., Panteleenko A. F. // *New Refractories*. — 2016. — No 11. — P. 48–51.

Some aspects of the physical and chemical behavior and the structural engineering mechanisms are regarded in the article from the point of view of both material science and the production methods for heat-resistant electric insulating materials and items, which can work stable amid the vibro-mechanical, thermal and electrical loads in the mining trucks BelAZ's electric transmission lines. Ill. 1. Ref. 10.

Key words: heat-resistant electric insulating materials, mining truck BelAZ, structure engineering, dissipative structure elements (DSE), activated highly concentrated ceramic bonding suspensions (AHCBS), ultra-fine structure (UFS), fragment structure.

UDC 621.921.34.001.5

Diamond tools segments with combined structure for the hard brittle materials processing is the way to the «smart segments» development

Tserman S. I., Belyakov A. V. // *New Refractories*. — 2016. — No 11. — P. 52–58.

The certain principles are regarded in the article on the designing of diamond constituents for the segments of cutting and polishing tools intended for the hard brittle materials processing, the refractories including. The design examples for the segments of the specific designation tools are given. The principles are mentioned for the design of the combined «smart segments» which besides the cutting can have additional effect on the cutting zone and can adjust the cutting conditions to the tools. The examples are given for the processing different materials which show the versatility and effectiveness of the segments proposed. Ill. 10. Ref. 9. Tab. 1.

Key words: diamond tool, cutting zone, «smart segments», «fragment segment».

UDC 666.3:546.831-31]:[621.923.4:621.921.34

The correlation of the diamond grinding parameters with the ZrO₂-ceramics surface condition

Kuzin V. V., Fedorov S. Yu., Grigoriev S. N. // *New Refractories*. — 2016. — No 11. — P. 60–65.

The investigating results are given on the influence of the diamond wheels flat grinding parameters on the surface condition of the tetragonal polycrystalline zirconium dioxide partially stabilized by yttrium oxide (Y-TZP). The correlation was established between the grinding depth, longitudinal and cross traverses and the waviness, morphology of the processed surface and surface layer structure of the zirconium dioxide ceramics. Ill. 5. Ref. 17.

Key words: grinding, Y-TZP-ceramics, roughness, waviness, ceramics surface layer morphology.

2017



**ПОЛУЧИТЕ
ПРОФЕССИОНАЛЬНУЮ
ИНФОРМАЦИЮ!**

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

- Цена одного номера журнала без учета пересылки 900 руб
- Заявку на подписку отправлять по e-mail: ognemet@mis.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)



кералит

115093, Россия, Москва,
ул. Люсиновская, д. 36, стр. 1
телефон: +7 (495) 789-65-31
email: info@keralit.com
сайт: www.keralit.com