НОВЫЕ
ОГНЕУПОРЫ
ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

УЧРЕДИТЕЛЬ
ФГАОУ ВО «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

ИЗДАТЕЛЬ
ООО «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ»

Основан в апреле 2002 г.

№ 12 ДЕКАБРЬ 2016

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

БЕЛЕНЬКИЙ А. М.
БЕЛЯКОВ А. В.
ВЕРЕЩАГИН В. И.
ВИСЛОГУЗОВА Э. А.
ВОРОНИНА О. Б.
ГОРБАНЕНКО В. М.
ГОРОХОВСКИЙ А. В.
ГОРОХОВСКИЙ А. М.
ГРИШПУН Е. М.
ДАВЫДОВ С. Я.
ДОРОГАНОВ В. А.
КАЛЕНДА А. В.
КРАСОВИЦКИЙ Ю. В.
КУЗНЕЦОВ Д. В.
КУРУНОВ И. Ф.
ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.
ЛУКИН Е. С.
МОЖЖЕРИН В. А.
ОДЕГОВ С. Ю.
ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.
ПИВИНСКИЙ Ю. Е.
ПЫРИКОВ А. Н.
СМИРНОВ Л. А.
СОКОВ В. Н.
СОКОЛОВ В. А.
СОСКОВЕЦ О. Н.
СТОЛИН А. М.
СУВОРОВ С. А.
СУЗДАЛЬЦЕВ Е. И.
ТАРАСОВСКИЙ В. П.
ФИЛОНОВ М. Р.
ФОМИЧЕВ М. С.
ШЕВЧИК А. П.
ШЕШУКОВ О. Ю.
ШУБИН В. И.
ЮРКОВ А. В.

ANEZIRIS CHRISTOS G. (ГЕРМАНИЯ)
GARTEN VICTORIA (ГЕРМАНИЯ)
MARTYNENKO VALERY (УКРАИНА)
SEMCHENKO GALINA (УКРАИНА)
STONYS RIMVYDAS (ЛИТВА)
WOHRMEYER CHRISTOPH (ГЕРМАНИЯ)

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

Springer

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

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

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

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

Подписано в печать 16.12.16. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,50.
Заказ

© ООО «Функциональные наноматериалы», «Новые огнеупоры», 2016 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Зубащенко Р. В. Термостойкие высокотемпературные теплоизоляционные изделия на основе алюмосиликатного волокна.....3

ТЕПЛОТЕХНИКА

Заболотский А. В., Аксельрод Л. М., Донич Р. А., Поспелова Е. И., Марченко Д. А. Математическое моделирование движения влаги в огнеупорных бетонах и торкретмассах во время сушки.....6

Нижегородов А. И. Пути и пределы повышения энергоэффективности электрических модульно-спусковых печей для обжига вермикулита. Переход к новой концепции.....13

* * *

Памяти **Галины Дмитриевны Семченко**.....19

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Бубненков И. А., Кошелев Ю. И., Швецов А. А., Бардин Н. Г., Макаров Н. А., Насибулин А. В. Влияние изменения структурных параметров пекового кокса при термообработке на процесс взаимодействия с расплавом кремния.....20

Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Колобов А. Ю. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 8. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных на основе смешанных ВКВС состава: боксит, кварцевое стекло, реактивный глинозем.....26

Хмелёв А. В. Получение муллит—TiC—ZrC-керамических материалов плазменно-искровым способом и их свойства.....36

Борис Р., Антонович В., Керене Я., Стонис Р., Куджма А., Зданявичус П. Исследование щелочной стойкости огнеупорных материалов, используемых в котлах, работающих на древесном топливе.....42

Берш А. В., Беляков А. В., Мазалов Д. Ю., Соловьёв С. А., Судник Л. В., Федотов А. В. Формование и спекание нанопорошков бёмита и оксида алюминия.....46

Ермоленко А. В., Шевелев А. А., Викулова М. А., Ковалева Д. С., Костин К. Б., Яковлев Е. А., Бурмистров И. Н. Керамические материалы на основе титаната свинца, ослабляющие гамма-излучение.....53

КАЧЕСТВО И СЕРТИФИКАЦИЯ

Коновалов А. М., Кугушев В. И., Яковлев А. Ю. Использование собственных колебаний при дефектоскопии теплонапряженного оборудования.....57

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

Андреева Т. В., Ефимова И. Н. VII Научно-практическая конференция «Актуальные проблемы огнеупорного производства».....61

XIV Международный конгресс сталеплавильщиков и производителей металла.....64

Статьи, опубликованные в журнале «Новые огнеупоры» в 2016 г. 65

Abstracts.....75

CONTENTS

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Zubashchenko R. V. Thermal-resistant high-temperature heat-insulating alumina-silicate fiber products.....3

HEAT ENGINEERING

Zabolotskii A. V., Aksel'rod L. M., Donich R. A., Pospelova E. I., Marchenko D. A. The moisture motion's mathematical modeling for the refractory concretes and gun mixtures in the course of drying.....6

Nizhegorodov A. I. The improving practices and the energy efficiency ceiling of the electric module releasing furnaces for the vermiculite firing. Switch in the conception.....13

* * *

In memory of **Galina Dmitrievna Semchenko**.....19

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Bubnenkov I. A., Koshelev Yu. I., Shvetsov A. A., Bardin N. G., Makarov N. A., Nasibulin A. V. The influence of the pitch coke's structural parameters change under the heat treatment on the melt silicon interaction.....20

Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. The investigation of shaped and non-shaped refractories formation on base of high-alumina HCBS. Part 8. The influence of the firing temperature on the properties of the mixed HCBS materials which have bauxite, quartz glass, and reactive alumina.....26

Hmelov A. V. The plasma-spark production of the mullite—TiC—ZrC ceramic materials and investigation of their properties.....36

Boris R., Antonovich V., Kerene Ya., Stonis R., Kudzhma A., Zdanyavichus P. Alkaline resistivity investigation for refractory materials used in the fire-wood boilers.....42

Bersh A. V., Belyakov A. V., Mazalov D. Yu., Soloviev S. A., Sudnik L. V., Fedotov A. V. Boehmite and aluminum oxide nanopowders formation and sintering.....46

Ermolenko A. V., Shevelev A. A., Vikulova M. A., Kovaleva D. S., Kostin K. B., Yakovlev E. A., Burmistrov I. N. Lead titanate ceramic materials attenuating the gamma rays.....53

QUALITY AND SERTIFICATION

Konovalov A. M., Kugushev V. I., Yakovlev A. Yu. The self-oscillations using for the flaw detection of the heat-stressed equipment.....57

INFORMATION

Andreeva T. V., Efimova I. N. VII Research and Training Conference «Current problems of refractory engineering».....61

XIV International Steelmakers and Metal Producers Congress.....64

Guide index of the articles published in the journal «Novye ogneupory» in 2016.....65

Abstracts.....75

К. т. н. **Р. В. Зубащенко** (✉)
ЗАО «ПКФ «НК», г. Старый Оскол, Россия

УДК 666.762.1-436.1

ТЕРМОСТОЙКИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ИЗДЕЛИЯ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО ВОЛОКНА

Представлен ассортимент высокотемпературных теплоизоляционных изделий, выпускаемых в ЗАО «ПКФ «НК». Показаны свойства и применение производимых термостойких теплоизоляционных изделий в высокотемпературном тепловом агрегате.

Ключевые слова: *высокотемпературная теплоизоляция, футеровка, тепловой агрегат, термостойкость, корундовые и алюмосиликатные теплоизоляционные изделия.*

В настоящее время экономия энергии является одной из актуальных задач большинства стран мира. Сокращение запасов невосполнимых источников энергии, а также ухудшение экологической ситуации в мире привело к тому, что решение данной проблемы ведется на государственном уровне. Очевидно, что важная роль в решении проблемы энергосбережения и экономии тепловой энергии принадлежит высокоэффективной тепловой изоляции, и в том числе высокотемпературной.

За последние годы ЗАО «ПКФ «НК» освоило производство целого ряда алюмосиликатных и корундовых теплоизоляционных изделий. Разработанные теплоизоляционные изделия имеют низкую и длительно не меняющуюся теплопроводность, достаточную механическую прочность, необходимую огнеупорность. Свойства не изменяются при высоких температурах. К наиболее высокотемпературным можно отнести изделия марок КТ-1,1 и КТ-1,3 (ГОСТ 52803). Свойства производимой высокотемпературной теплоизоляции представлены в таблице.

Известно, что в качестве выгорающей добавки при производстве корундовых теплоизоляционных изделий используют опилки и пенополистирол [1]. В ЗАО «ПКФ «НК» освоен метод выгорающих добавок с применением пенополистирола (рис. 1). Корундовые теплоизоляционные изделия поставляются в течение нескольких лет для футеровки арматурного слоя вакуум-камер и установок металлизации цеха окомкования и металлизации ОАО «Оскольский электрометаллургический комбинат». В ОАО «Металлургический завод «Электросталь» этими изделиями футерована безмуфельная электрическая печь (рис. 2).

Важным показателем для теплоизоляционных изделий является термическая стойкость. Известно, что термостойкость — свойство, значительно влияющее на величину износа огнеупор-

✉
Р. В. Зубащенко
E-mail: zroman7777@mail.ru

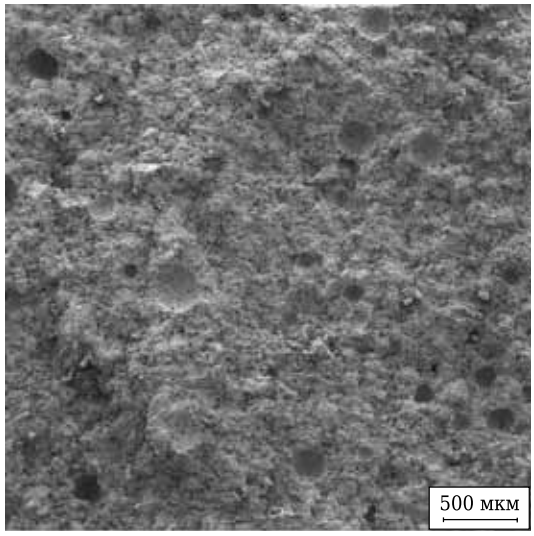


Рис. 1. Микроструктура изделия марки КТ-1,3

Рис. 2. Футеровка безмуфельной электрической печи ОАО «Металлургический завод «Электросталь»

ных изделий в процессе их службы, в частности в рабочем слое печей периодического действия. Огнеупорная футеровка таких тепловых агрегатов в процессе службы подвергается попеременному нагреву и охлаждению. В результате между поверхностью и внутренней частью материала возникает перепад температур, который может привести к разрушению изделия.

Можно указать четыре основных фактора, из которых каждый в отдельности обеспечивает огнеупорным изделиям высокую термическую стойкость:

– низкий модуль упругости;

– малый температурный коэффициент линейного расширения;

– высокая теплопроводность огнеупорной основы;

– рациональный состав связки, цементирующей зернистую основную огнеупорную массу изделия.

Связка — существенный фактор, определяющий термическую стойкость огнеупорных изделий. Так, например, согласно [2] магнезитовые изделия на форстеритовой связке не термостойки. Магнезитовые изделия на шпинельной связке обладают заметно большей термостойкостью. Известно также, что введение в хрупкие зернистые керамические изделия волокнистых материалов позволяет существенно увеличить их термостойкость. Такие изделия имеют достаточно низкую теплопроводность и значительно большее сопротивление тепловому удару, чем ячеистая керамика.

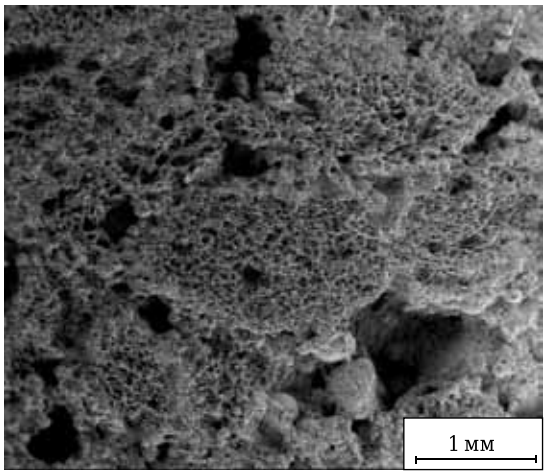


Рис. 3. Микроструктура изделия марки NK-29

Рис. 4. Результат испытания на термостойкость изделий КТ-1,3 (*а*) и NK-29 (*б*)

Наибольшее практическое применение для огнеупорной промышленности имеют волокна системы Al_2O_3–SiO_2. Исходя из этого, технология теплоизоляционных изделий с повышенной термической стойкостью разрабатывалась на основе алюмосиликатного волокна. В результате проведенных исследований было освоено промышленное производство изделий NK-29 с требуемой термостойкостью.

Изделие представляет собой пористый материал, сформованный из хаотично расположенных волокон системы Al_2O_3–SiO_2 и заполнителя малой плотности (рис. 3). Основными кристаллическими соединениями являются корунд (*d*/*n* равно 3,48, 2,55, 2,085, 1,601 Å), муллит (*d*/*n* равно 5,39, 3,43, 3,39, 2,54 Å) и α-кристобалит (*d*/*n* равно 4,11, 2,52 Å). Отличительная особенность полученного материала — высокий предел прочности при сжатии, составляющий не менее 7,0 МПа. Максимальная температура эксплуатации составляет 1500 °С (см. таблицу). Технология позволяет получать крупногабаритные изделия. Изделия имеют низкие предельные отклонения размеров, что достигается механической обработкой полуфабриката.

Для сравнительной оценки были проведены испытания термостойкости NK-29 и корундового теплоизоляционного изделия КТ-1,3. Испытания проводили в условиях 1300 °С – воздух. Образцы при термоциклировании на воздухе охлаждали до комнатной температуры. На рис. 4 представлены результаты испытания образцов после 7 воздушных теплосмен. Видно, что изделие NK-29 не претерпело практически никаких изменений, в то время как изделие КТ-1,3 полностью разрушилось.

Исследования фазового состава показали, что в волокнах изделий образуется муллит и α-кристобалит. В результате кристаллизации этих фаз при термообработке аморфные алюмосиликатные волокнистые материалы приобретают хрупкость [3]. Как показал эксперимент, термостойкость разработанных изделий при этом имеет достаточно высокое значение.

Было показано, что изделия NK-29 состоят из высокоглиноземистого заполнителя малой плотности, сцепленного круглыми тонкими извилистыми алюмосиликатными волокнами, контактирующими в отдельных точках между собой и с зернами заполнителя (см. рис. 3). Присутствие волокон в составе огнеупора обеспечивает его устойчивость к резким температурным изменениям.

Кроме того, благодаря такой структуре доля теплового потока, передающаяся кондукцией

Физико-химические свойства высокотемпературных теплоизоляционных изделий производства ЗАО «ПКФ «НК»*

Изделие	Массовая доля, %		Кажущаяся плотность, г/см^3, не более	Предел прочности при сжатии, МПа, не менее	Теплопроводность при средней температуре 650±25 °С, Вт/(м·К), не более
	Al_2O_3, не менее	Fe_2O_3, не более			
NK-29	63	1,0	1,35	7,0	0,45
КТ-1,1	90	1,0	1,1	2,5	0,55
КТ-1,3	95	0,3	1,3	3,5	0,80

* Максимальная температура применения 1500 °С.

по волокнам и заполнителю изделий, невелика. Это является следствием значительного теплового сопротивления образующихся таким образом точечных контактов. В данном случае основной вклад в общий поток тепла вносит молекулярный, конвективный и лучистый перенос тепла в пространстве между волокнами и заполнителем. Последняя составляющая доминирует при высоких температурах эксплуатации изоляции [4].

Известно, что особенно велик вклад излучения в эффективную теплопроводность крупнопористой огнеупорной теплоизоляции в связи с малым поглощением его в порах. Вкладом излучения, например, объясняется то, что шамотные изделия с крупными порами при высокой температуре более теплопроводны, чем изделия с мелкими порами при одинаковой пористости [5]. Из таблицы видно, что разработанные изделия NK-29, имеющие достаточно развитую поровую структуру, характеризуются сравнительно невысоким значением теплопроводности при высоких температурах. Один из примеров эксплуатации NK-29 показан на рис. 5. Представленная печь построена в ОАО «Речицкий фарфоровый завод».

Применение термостойких высокотемпературных теплоизоляционных изделий производства ЗАО «ПКФ «НК» не ограничивается

Рис. 5. Футеровка высокотемпературной печи ОАО «Речицкий фарфоровый завод»

приведенным выше примером. Оно постоянно расширяется, а используемые технологии непрерывно совершенствуются. Предприятие планирует и в дальнейшем уделять особое внимание освоению новых видов теплоизоляционных материалов и приглашает к сотрудничеству по промышленному применению выпускаемой продукции.

Библиографический список

1. ***Стрелов, К. К.*** Технология огнеупоров / *К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев, П. С. Мамыкин*. — М. : Металлургия, 1988. — 528 с.

2. ***Мамыкин, П. С.*** Огнеупорные изделия (свойства, технология, изготовление и служба в промышленных печах) / *П. С. Мамыкин*. — Свердловск : Металлургиздат, 1955. — 487 с.

3. ***Алленштейн, Й.*** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. / *Й. Алленштейн* и др. — М. : Интермет Инжиниринг, 2010. — 392 с.

4. ***Кац, С. М.*** Высокотемпературные теплоизоляционные материалы / *С. М. Кац*. — М. : Металлургия, 1981. — 274 с.

5. ***Стрелов, К. К.*** Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / *К. К. Стрелов*. — М. : Металлургия, 1985. — 480 с. ■

Получено 16.08.16
© Р. В. Зубащенко, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

К. т. н. **А. В. Заболотский**[1] (✉), к. т. н. **Л. М. Аксельрод**[2], **Р. А. Донич**[3], **Е. И. Поспелова**[3], **Д. А. Марченко**[3]

[1] *ООО «Группа «Магнезит», Санкт-Петербург, Россия*

[2] *ООО «Группа «Магнезит», Москва, Россия*

[3] *ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия*

УДК 666.974.2:66.047.3

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ ВЛАГИ В ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНАХ И ТОРКРЕТ-МАССАХ ВО ВРЕМЯ СУШКИ

Построена математическая модель движения влаги в огнеупорных водозатворяемых материалах различной плотности при наличии внешнего температурного поля. Для решения задачи использованы уравнения теплопроводности Фурье, уравнение диффузии Фика и метод конечных элементов. Коэффициенты диффузии воды в исследованных материалах определены путем лабораторных испытаний по потере массы в процессе сушки образцов. В результате последующего вычислительного эксперимента определены особенности движения влаги в огнеупорных бетонах для случаев нанесения на холодную и горячую поверхности на примерах заливного дна сталеразливочного ковша и торкретирования промежуточного ковша.

Ключевые слова: *бетоны, диффузия, метод конечных элементов.*

ВВЕДЕНИЕ

В металлургии распространено применение неформованных материалов, таких как торкрет-массы и огнеупорные бетоны, которые требуют предварительного смешивания с водой. Эти материалы часто применяются в рабочем слое футеровки агрегатов в непосредственном контакте с расплавленным металлом. Очевидно, что перед использованием из них необходимо удалять воду, т. е. высушивать. Сушка, как правило, проводится при 400–600 °С, режим сушки является компромиссным, учитываются рекомендации производителя огнеупоров и требования потребителя о сокращении времени подготовки агрегата к работе. При этом невозможно быть уверенным, что при существующей практике происходит полное или даже достаточное удаление воды, поскольку изредка наблюдается взрывное разрушение футеровки при первой плавке и достаточно часто присутствуют признаки выделения воды из футеровки при первых плавках, например повышенное содержание водорода в готовом продукте.

В связи с этим возникает необходимость разработки метода определения минимального времени и оптимального режима термообработки перед применением неформованных огнеупорных материалов для достаточного удаления влаги. Метод должен учитывать наряду со свойствами бетона или торкрет-массы (таким, например, как скорость диффузии воды в материале) особенности расположения материала в футеровке, а также метод нагрева. Как правило, это односторонний нагрев с возможностью испарения воды только через нагреваемую поверхность.

✉
А. В. Заболотский
E-mail: azabolotsky@magnezit.com

Движущей силой диффузии воды в неравномерно нагретом твердом теле является перепад давления паров воды в его полостях, возникающий из-за разницы равновесного давления при разных температурах. На начальном этапе сушки водяные пары в равной мере выделяются из тонкого наружного слоя в атмосферу и выдавливаются в более глубокие слои футеровки. С течением времени наружный слой полностью высушивается, и влага из более глубоких слоев под действием перепада температур проникает все глубже, частично диффундирует к поверхности и испаряется. Таким образом, на определенном этапе, на котором зачастую процесс предварительного нагрева завершают, рабочая поверхность выглядит сухой и при лабораторных испытаниях также содержит незначительное количество влаги. Глубинные слои при этом могут иметь значительную влажность. При заливе металла в ковш рабочий слой футеровки быстро прогревается, в глубинных (влажных) слоях футеровки возникает значительное давление водяных паров, которое, с одной стороны, вызывает ускоренную диффузию к рабочей поверхности, а с другой — при неблагоприятных условиях может вызывать механическое разрушение футеровки.

В процессе сушки бетонов и торкрет-масс последовательно достигаются критические интервалы температуры. Во-первых, температура, при которой равновесное давление паров воды (в

данном случае в процессе участвует химически не связанная вода) становится равным механической прочности материала. Необходимо отметить, что при температуре выше 100 °С равновесное давление водяного пара нарастает стремительно и около 180 °С достигает 1 МПа (около 10 ат). Зависимость равновесного давления водяного пара от температуры показана на рис. 1. Для разрушения бетонного изделия внутренним давлением водяного пара в зависимости от его микроструктуры и условий твердения достаточно давления пара от 0,5 до 2 МПа [2–5], температура при этом составляет 150–215 °С. Во-вторых, в интервале 150–550 °С происходит интенсивное разложение гидратов связующего с выделением химически связанной воды, причем положение пика этого разложения

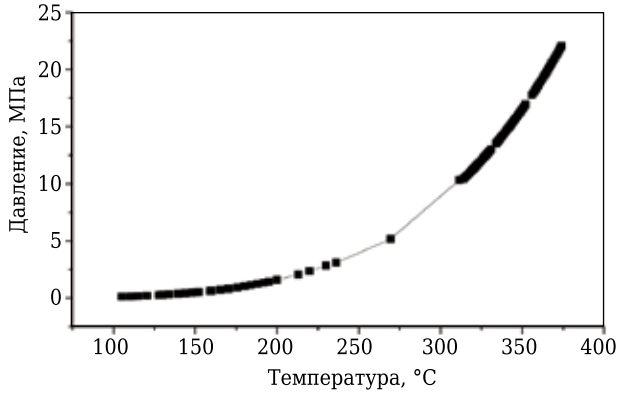


Рис. 1. Давление насыщенных паров воды в зависимости от температуры [1]

зависит от вида связующего, но в большинстве случаев приходится на 230–260 °С [6, 7].

Задача моделирования процесса сушки складывается из совместного решения задачи нагрева тела и задачи диффузии влаги в твердом теле. В предлагаемом исследовании эти задачи решались с применением разработанного авторами программного обеспечения, алгоритм которого основан на методе конечных элементов (FEM) [8]. При этом учитывалось, что в процессе сушки основные характеристики материалов (теплопроводность и теплоемкость) изменяются не только в соответствии с известными температурными зависимостями, но и за счет потери массы вследствие выделения паров воды, а также при изменении агрегатного состояния — переходе воды из жидкого состояния в газообразное.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Теплообмен в твердом теле описывается следующим уравнением:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{\lambda}{c\rho}\nabla^2 t + \frac{1}{c\rho}W, \qquad (1)$$

где t — температура; τ — время; λ — теплопроводность; c — теплоемкость; ρ — плотность; W — мощность внутренних источников (стоков) тепла (в рассматриваемом случае — теплота химических реакций разложения гидратов вяжущего и тепловой эффект изменения агрегатного состояния воды), ∇^2 — оператор Лапласа:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},\ x, y, z \text{ — декартовы координаты.} \qquad (2)$$

В общем случае данное уравнение не имеет аналитического решения. В частных случаях такие решения получены для некоторых вариантов теплообмена, как правило для абстракций (бесконечное полупространство, бесконечный цилиндр и др.) или тел простой геометрической формы конечных размеров [9, 10]. Для реальных объектов это уравнение может быть решено одним из распространенных численных методов — от простых итерационных [11] до применения профессиональных программных пакетов, например ANSYS, ABAQUS и других, являющихся реализацией метода FEM.

Диффузия влаги в твердом теле в общем случае описывается уравнением Фика:

$$\frac{\partial p(\vec{R},\tau,t)}{\partial \vec{R}} = (\nabla, D\nabla p(\vec{R},\tau,t)) + f(\vec{R},\tau), \qquad (3)$$

где p — давление водяного пара; $\vec{R}$ — направление; τ — время; t — температура; D — коэффициент диффузии; $f(\vec{R},\tau)$ — функция, описывающая внутренние источники, связанные с разложением гидратов вяжущего, или стоки, связанные с удалением водяного пара за пределы твердого тела массы; ∇ — оператор Гамильтона: $\nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$.

Таким образом, моделирование сушки бетона может быть осуществлено совместным решением уравнений (1) и (3). При решении необходимо учитывать, что в процессе сушки непрерывно изменяется температурное поле (нестационарный режим) и поле влажности изделия, что, в свою очередь, приводит к изменению теплопроводности, теплоемкости, плотности и давления водяных паров в различных зонах объекта. Это, в свою очередь, также оказывает влияние на температурное поле и влажность.

Дополнительную сложность вызывает определение коэффициента диффузии воды в материале. В настоящем исследовании этот параметр был определен экспериментальным путем. Было проведено исследование потерь массы образцами бетона при определенных температурах с последующим компьютерным моделированием сушки этих образцов, в ходе которого путем последовательных приближений вычисляли коэффициент диффузии. Работа была выполнена в лаборатории ООО «Группа «Магнезит» (г. Сатка Челябинской области).

В общем случае диффузия влаги при сушке бетонов происходит путем нескольких механизмов: сорбции – десорбции влаги компонентами связующего, движением влаги в порах (трещинах) под действием капиллярных явлений и сво-

бодного испарения в крупных порах, имеющих выход на поверхность изделия. Для точного моделирования требуется учитывать вклад всех этих процессов в перемещение влаги в изделии. Однако такая модель требует детального исследования микроструктуры материала и ее изменения в процессе эксплуатации футеровки, что затруднительно в условиях реального производства. Поэтому для расчетов применяли некий усредненный коэффициент, вычисленный в ходе эксперимента, в котором одновременно реализуются все перечисленные механизмы диффузии.

При выполнении расчетов можно также оценить вероятность разрушения изделия под действием либо термомеханических напряжений, вызываемых термическим расширением материала объекта, либо давления водяного пара во внутренних полостях изделия. При моделировании разрушения под давлением водяного пара необходимо использовать в качестве критерия прочность на раскалывание образца [3]. К сожалению, данное испытание не является стандартным для

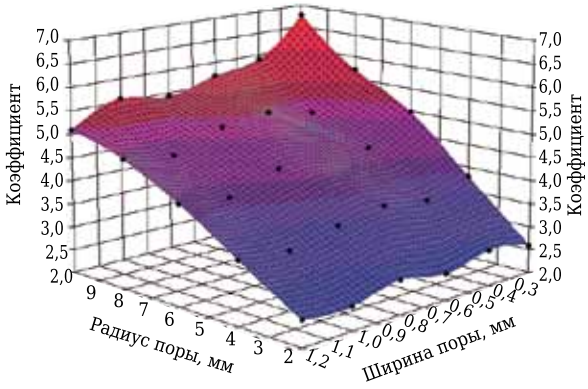


Рис. 2. Зависимость коэффициента усиления напряжений для щелевых пор от геометрии щелевой поры

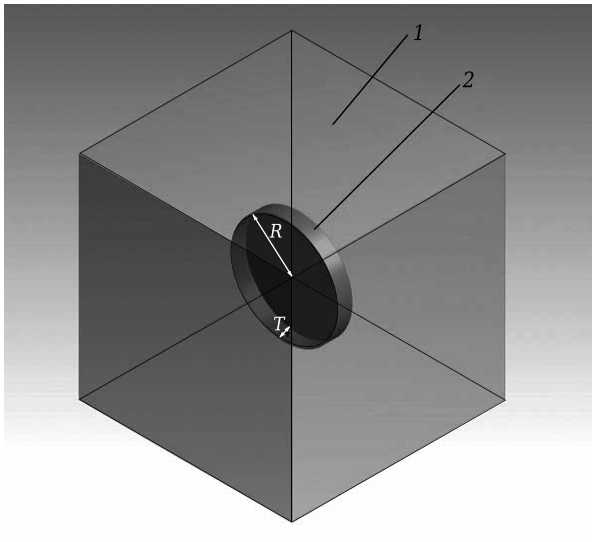


Рис. 3. Схема щелевой поры в материале, применявшаяся для расчетов: *1* — твердая матрица; *2* — пора

огнеупорных бетонов, поэтому в рамках исследования было проведено моделирование усиления напряжений на порах различных геометрической формы и размеров с целью дальнейшего использования в расчетах результатов измерения предела прочности материала при изгибе.

Исследование проводили путем расчетов при помощи программного обеспечения ANSYS 15R, лицензией на использование которого обладает ООО «Группа «Магнезит». В результате вычислительного эксперимента установили, что поры правильной сферической формы независимо от диаметра приводят к усилению напряжений ориентировочно в 1,5 раза, а часто встречающиеся в бетонах щелевые поры длиной в несколько миллиметров и шириной в несколько десятков микрометров могут усиливать напряжения более чем в 7 раз. На рис. 2 показана поверхность коэффициента усиления напряжений в зависимости от геометрии щелевой поры, полученная в результате проведенного исследования. При этом принималось, что пора имеет форму диска. На рис. 3 приведена схема щелевой поры.

Результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными других исследователей. Типичная величина предела прочности при изгибе огнеупорных бетонных изделий, полученная лабораторией «Группы «Магнезит», около 10 МПа, что соответствует предельно допустимому механическому напряжению для тонких щелевых пор 0,5–2,0 МПа, при этом в литературе встречаются данные о прочности при раскалывании на уровне 1–2 МПа [3].

Для решения задачи был выбран метод конечных элементов (FEM), реализованный авторским коллективом в виде компьютерной программы, алгоритм работы которой кратко может быть выражен в виде последовательности действий:

1. Расчет нестационарного температурного поля объекта начиная с момента начала нагрева с постоянным приращением по времени.

2. Определение равновесного давления водяного пара для всех областей объекта.

3. Проверка возможности образования трещины. Данный пункт алгоритма критичен, поскольку моделирование движения влаги имеет практический смысл, только если изделие не разрушается.

4. Расчет движения влаги в объекте в соответствии с выражением (3).

5. Уточнение теплопроводности, теплоемкости и влажности всех участков объекта.

6. Возврат к пункту 1 алгоритма.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент проводили в два этапа. На первом (лабораторном) этапе был определен коэффициент диффузии в бетонах и торкрет-массах. На втором (вычислительном) этапе моделировалось

движение влаги в бетонном изделии в температурном поле, соответствующем реальным условиям сушки.

При определении коэффициента диффузии исследовали неформованные огнеупоры — торкрет-массы и бетоны плотностью от 1,6 до 3,4 г/см^3. Полученные результаты представлены на рис. 4 в виде зависимости коэффициента диффузии воды в материале от его плотности. Для расчета коэффициента диффузии применяли разработанную авторским коллективом оригинальную методику, основанную на статистической обработке данных о потере массы образцами бетона в процессе сушки при постоянной температуре в печи с последующим математическим моделированием для подбора коэффициентов диффузии.

Данная зависимость является справочной, поскольку скорость диффузии зависит не только от плотности, но, в частности, и от химической природы материала. В общем случае материалы одинаковой плотности, но различной природы могут иметь разные коэффициенты диффузии. В настоящем исследовании в качестве образцов использовали корундовые и магнезиальные бетоны плотностью более 2,9 г/см^3 и магнезиальные торкрет-массы плотностью 1,6–1,8 г/см^3.

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными, в которых результаты измерения коэффициента диффузии воды в бетонах приводятся на уровне 10^{-10}–10^{-9} м^2/с [12]. Полученные значения коэффициентов диффузии были использованы для моделирования движения влаги в реальных футеровках при одностороннем нагреве.

В эксперименте определяли также максимальные потери массы, которые происходят при выдержке образцов при постоянных температурах в интервале 120–600 °С. Эту информацию впоследствии использовали при моделировании источников влаги за счет разложения гидратов вяжущего. В отдельных случаях с этой же целью применяли результаты дифференциально-термического анализа.

В общем случае огнеупорная футеровка представляет собой многослойную стенку, состоящую из материалов различной плотности, химической стойкости и теплопроводности. В совокупности материалы футеровки обеспечивают максимальную стойкость рабочей поверхности агрегата, а также минимальную температуру на поверхности кожуха и наиболее низкую стоимость всей футеровки. Как правило, стенка агрегата состоит из 3–5 слоев: рабочего, имеющего непосредственный контакт с обрабатываемой средой (металлом, шлаком); буферного в виде засыпки из огнеупорного порошка, выполняемого для компенсации термического расширения окружающих изделий; арматурного, выполненного из огнеупорного бетона или шамотного кирпича; теплоизоляционного и непосредственно металлического кожуха агрегата. Неформованные огнеупоры (бетоны) обычно применяют в рабочем слое, вследствие чего для сушки материала можно использовать только одну свободную поверхность, т. е. применяется односторонний нагрев. В редких случаях из бетонов изготавливают крупные блоки, которые могут быть высушены в специальных сушилах с применением всестороннего нагрева.

В настоящем исследовании в качестве объектов моделирования для вычислительного эксперимента были выбраны дно сталеразливочного ковша и футеровка промежуточного ковша.

Дно сталеразливочного ковша, представляющее собой трехслойную стенку: рабочий слой из огнеупорного бетона толщиной 300 мм, арматурный слой толщиной 100 мм и металлический кожух. Коэффициент диффузии воды в бетоне рабочего слоя плотностью 2,9 г/см^3 составляет $7{,}7\cdot10^{-10}$ м^2/с, в арматурном слое — $4{,}8\cdot10^{-10}$ м^2/с. Количество воды затворения для бетона 5,5 мас. %. Металлический кожух непроницаем для воды, но в нем имеются выпарные отверстия для удаления влаги. Кроме того, влага может скапливаться в пространстве между арматурным слоем и кожухом. В ходе эксперимента вычисляли суммарное количество влаги, удаляемой через выпарные отверстия и накапливающейся вблизи кожуха.

Футеровка промежуточного ковша, состоящая из торкрет-массы (в рабочем слое толщиной 100 мм) плотностью 1,9 г/см^3 (коэффициент диффузии $9{,}1\cdot10^{-9}$ м^2/с), а также арматурного слоя толщиной 100 мм и волокнистой теплоизоляции, диффузию воды в которой не определяли, так как считалось, что вода, проникающая через арматурную футеровку, накапливалась в теплоизолирующем слое. Исходная влажность торкрет-массы принималась равной 20 мас. %.

На рис. 5 приведены графики сушки для огнеупорного бетона. Согласно полученным результатам при одностороннем нагреве вода частично выделяется через горячую поверхность

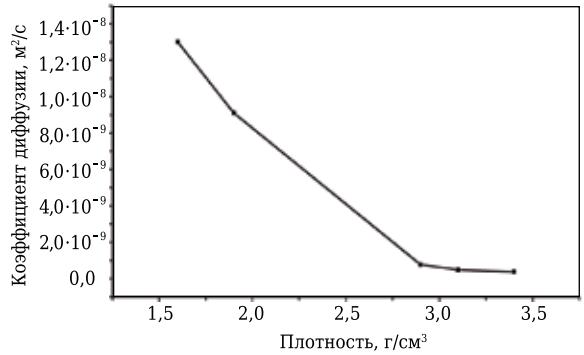


Рис. 4. Экспериментальная зависимость коэффициента диффузии воды от плотности бетона

футеровки, а частично диффундирует внутрь материала. Механизм диффузии можно представить следующим образом: при нагреве вместе с температурой возрастает равновесное давление воды в поверхностном (рабочем) слое бетона, влага, соответственно, перемещается под действием этого давления во всех направлениях. Однако перемещение влаги внутрь футеровки и вдоль слоя с одинаковым давлением (параллельно рабочей поверхности футеровки) затруднено, поскольку противодействует давление влаги в этих направлениях перемещения. Таким образом, преимущественным является направление движения влаги к горячей поверхности, где давление минимально. Возможно также выдавливание влаги в арматурную футеровку, где нет влаги для создания существенного давления. На рис. 5, *а* можно наблюдать, что по границе сухого и влажного материала образуется тонкий слой, влажность которого превышает первоначальную. При этом толщина слоя сухого материала увеличивается.

На границе с арматурным слоем происходит диффузия влаги из рабочего слоя в арматурный. На рис. 5, *в* представлен график количества воды, прошедшей через арматурный слой за время сушки бетона. При первоначальном общем содержании влаги в рабочей футеровке толщиной 300 мм около 30 кг/м^2, сквозь арматурный слой за 29 ч проходит около 12 кг/м^2. На рис. 5, *б* показано изменение содержания влаги в арматурном слое с течением времени. В отдельные моменты содержание влаги в арматурном слое может достигать 1 мас. %. При этом существенный рост количества влаги, прошедшей сквозь арматурный слой, начинается после 10–15 ч термообработки, что соответствует времени диффузии влаги в арматурном слое. Режим нагрева футеровки, для которого построены графики рис. 5, показан на рис. 6.

Рис. 6. Режим нагрева бетонной футеровки

В случае сушки торкрет-массы наблюдается несколько иная картина движения влаги в футеровке. Различие вызвано двумя основными причинами — более низкой плотностью торкрет-массы по сравнению с плотностью бетона, что обусловливает более высокое значение коэффициента диффузии, а также тем, что торкрет-массу наносят на горячий арматурный слой, температура поверхности которого, как правило, на момент торкретирования составляет около 80 °С.

На рис. 7 приведены графики движения влаги при сушке торкрет-массы. Аналогично сушке огнеупорного бетона на границе между сухим и влажным материалом образуется тонкий слой, в котором влажность материала превышает первоначальную. Иначе, чем в бетоне, происходит движение влаги на границе торкрет-массы и арматурного слоя. На начальном этапе сушки, пока температура торкрет-массы не превысит температуру арматурного слоя (2,5–3,0 ч), движение влаги в арматурный слой незначительно, поскольку равновесное давление водяного пара в поверхностном слое арматуры превышает давление в пограничном слое торкрет-массы. В результате образуется препятствие движению влаги, причем влага, попадающая в арматурный слой, сравнительно быстро проникает сквозь него за счет разности температур внутри арматуры (рис. 7, *в*).

Когда температура пограничного слоя торкрет-массы превысит температуру поверхно-

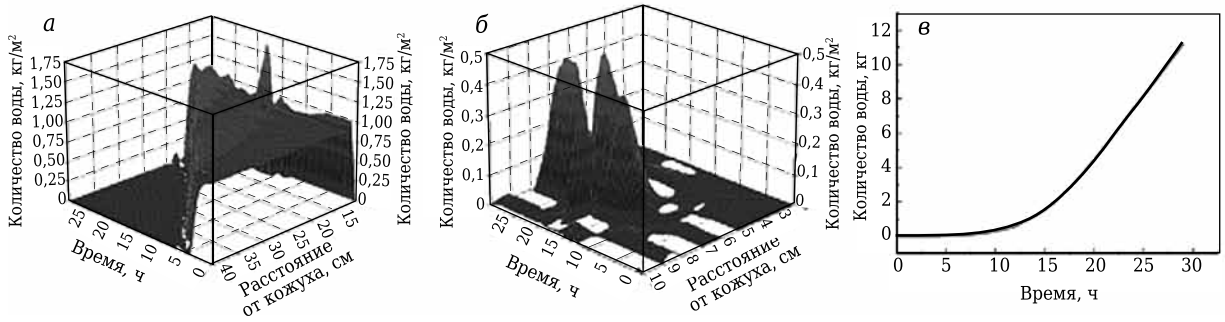


Рис. 5. Движение влаги при сушке огнеупорного бетона (*а*) и арматурной футеровки (*б*): *а* — изменение влагосодержания в бетоне (вертикальная ось отградуирована в массовом количестве воды, содержащейся в слое футеровки толщиной 1 см площадью 1 м^2), слой бетона начинается с расстояния 10 см; *б* — изменение влагосодержания в арматурном слое; *в* — выделение воды за пределы арматурной футеровки (в пересчете на 1 м^2)

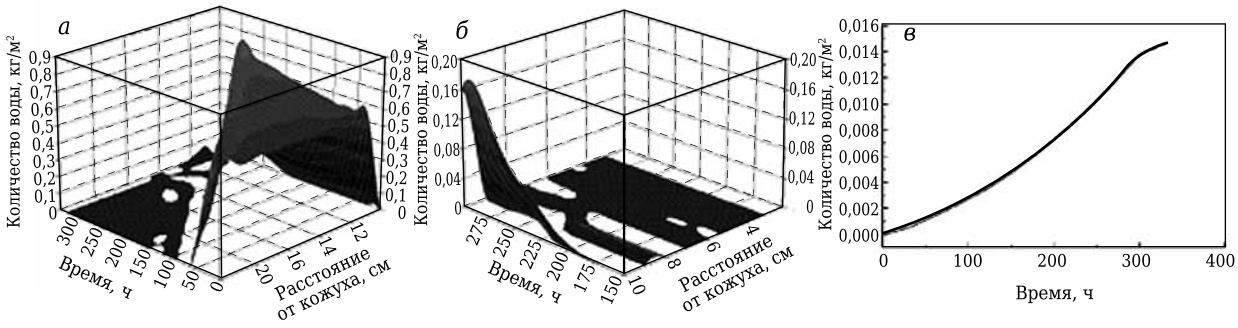


Рис. 7. Движение влаги при сушке торкрет-массы. Обозначения те же, что на рис. 5

сти арматуры, движение воды становится более интенсивным (рис. 7, *б*). Однако количество проникающей в арматурный слой воды значительно меньше, чем в случае с плотным бетоном. Это вызвано разностью коэффициентов диффузии воды в рабочем и арматурном слоях: у плотного огнеупорного бетона коэффициент диффузии воды близок по величине к коэффициенту диффузии в арматурном слое, а в торкрет-массе он значительно выше. Соответственно, диффузия в арматурном слое существенно затруднена по сравнению с диффузией в торкрет-массе. Также за счет более высокого коэффициента диффузии время сушки торкрет-массы составляет около 5 ч против 29 ч для бетона, а температура сушки торкрет-массы 130 °С против 250–300 °С для бетона. Все эти факторы приводят к тому, что за время сушки сквозь арматурный слой при сушке бетона проникает около 12 кг/м^2 воды, при сушке торкрет-массы всего лишь около 0,015 кг/м^2, т. е. на 3 порядка меньше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Во время сушки неформованных огнеупоров вследствие геометрических особенностей оборудования в большинстве случаев применяется односторонний нагрев футеровки. В результате проведенного математического моделирования процесса установлено, что влажность материала при этом изменяется резко неравномерно — образуется пограничный слой между влажным и полностью просушенным материалом, влажность которого незначительно превышает этот показатель исходного материала. Движение влаги в футеровке в основном происходит в направлении нагреваемой поверхности, поскольку движущей силой процесса является равновесное давление водяного пара, затрудняющее перемещение влаги в направлении влажных областей футеровки.

Скорость сушки материала определяется коэффициентом диффузии в нем воды, который может быть определен экспериментально. В рассмотренных модельных случаях плотного огнеупорного бетона и торкрет-массы коэффициенты диффузии различались приблизительно на порядок, величины расчетного времени сушки, необходимые для удаления воды из рабочего слоя футеровки, — в 5–7 раз. При этом коэффициент диффузии в арматурном слое был одного порядка с коэффициентом диффузии плотного бетона и, соответственно, существенно превышал этот коэффициент для торкрет-массы. Как следствие, в процессе сушки бетона значительная часть воды (около 40 % от общего количества) проникала в арматурный слой. При сушке торкрет массы сквозь арматурный слой проникало всего около 0,2 % общего количества воды.

Через некоторое время после начала сушки нагреваемая поверхность материала выглядит сухой, прекращается видимое выделение водяного пара. Однако глубинные слои футеровки при этом содержат значительное количество влаги, которое может быть определено в том числе математическими методами. В случае начала эксплуатации оборудования в такой момент времени может развиться аварийная ситуация вследствие возникновения давления водяного пара во внутренних полостях (порах) материала. При превышении давлением механической прочности материала происходит взрывное разрушение футеровки. Другой причиной аварийной ситуации (или снижения качества металла за счет повышения содержания водорода) может оказаться выделение паров воды в расплав металла вследствие продолжающейся диффузии влаги в направлении горячей поверхности футеровки.

Библиографический список

1. ***Волков, А. И.*** Большой химический справочник / *А. И. Волков, И. М. Жарский*. — Минск : Современная школа, 2005. — 608 с.

2. ***Ramal Jr., F. T.*** Water content and its effect on the drying behavior of refractory castables / *F. T. Ramal Jr., R. Salomao, V. C. Pandolfelli* // Refractories Applications and News. — 2005. — Vol. 10, № 3. — P. 10–13.

3. ***Salomao, R.*** The particle size distribution effect on the drying efficiency of polymeric fibers containing

castables / *R. Salomao, V. C. Pandolfelli* // Ceramics International. — 2008. — № 34. — P. 173–180.

4. ***Cardoso, F. A***. Effect of curing time on the properties of CAC bonded refractory castables / *F. A. Cardoso, M. D. M. Innocentini, M. M. Akyioshi, V. C. Pandolfelli* // J. Europ. Ceram. Soc. — 2004. — № 24. — P. 2073–2078.

5. ***Bell, D. A.*** First heat up of ladle linings / *D. A. Bell* // Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR'99), 1999, Berlin, Germany. — P. 292–294.

6. ***Шевченко, В. А.*** Технология и применение специальных бетонов : уч. пособие / *В. А. Шевченко.* — Новосибирск : Сибирский федеральный университет, 2015. — 115 с.

7. ***Баженов, Ю. М***. Технология бетона : учебник / *Ю. М. Баженов.* — М. : АСВ, 2003. — 500 с.

8. ***Сегерлинд, Л.*** Применение метода конечных элементов / *Л. Сегерлинд.* — М. : Мир, 1979. — 392 с.

9. ***Карслоу, Г.*** Теплопроводность твердых тел / *Г. Карслоу, Д. Егер.* — М. : Наука, 1964. — 488 с.

10. ***Лыков, А. В.*** Теория теплопроводности : уч. пособие / *А. В. Лыков.* — М. : Высшая школа, 1967. — 600 с.

11. ***Заболотский, А. В.*** Математическое моделирование термостойкости оксида магния / *А. В. Заболотский* // Новые огнеупоры. — 2011. — № 6. — С. 90–98.

12. ***Кравцова, О. Н.*** Влагоперенос в бетонах с различным содержанием противоморозной добавки / *О. Н. Кравцова, Е. Г. Старостин, А. М. Тимофеев* // Известия Самарского научного центра РАН. — 2012. — Т. 14, № 4 (5). — С. 1250–1252. ■

Получено 11.05.16
© А. В. Заболотский, Л. М. Аксельрод, Р. А. Донич, Е. И. Поспелова, Д. А. Марченко, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

HI-TECH

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 их 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 Степанычева
Тел./факс: +7 (812) 320-80-94
E-mail: port@restec.ru

Д. т. н. **А. И. Нижегородов** (✉)

ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИРНИТУ)», г. Иркутск, Россия

УДК 666.7:[66.041.3-65:691.365

ПУТИ И ПРЕДЕЛЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЬНО-СПУСКОВЫХ ПЕЧЕЙ ДЛЯ ОБЖИГА ВЕРМИКУЛИТА. ПЕРЕХОД К НОВОЙ КОНЦЕПЦИИ

Проведен анализ путей повышения энергоэффективности и надежности электрических модульно-спусковых печей для обжига вермикулита, определены пределы и причины пределов их совершенствования, сформулированы основные положения концепции агрегатов нового поколения — электрических печей с вибрационной подовой платформой.

Ключевые слова: *электрическая модульно-спусковая печь, концентрация вермикулита, «нулевой» неэлектрический модуль, «скрытая» эксергия вермикулита, электрическая печь с вибрационной подовой платформой.*

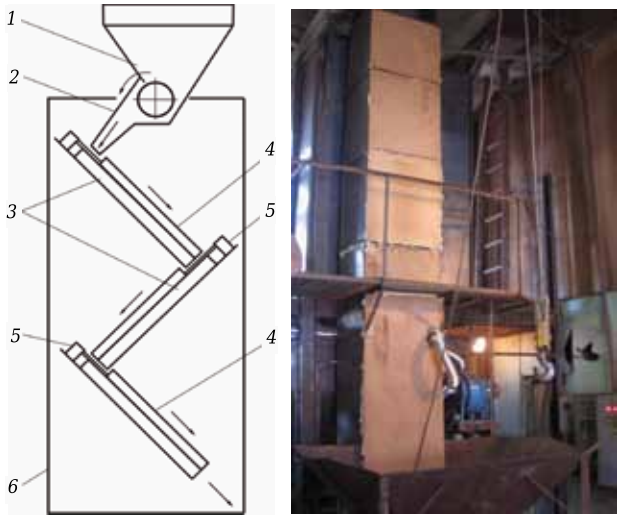
Вспученный вермикулит — востребованный сырьевой ресурс для производства огнеупорных, огнезащитных, тепло- и термоизоляционных материалов [1–3]. Однако получение вспученного вермикулита является энергоемким процессом, хотя с появлением электрических модульно-спусковых печей удельную энергоемкость его обжига удалось существенно снизить [4–6].

Цель работы, основные аспекты которой приводятся в статье, — анализ путей повышения энергоэффективности рассматриваемых электрических печей, определение пределов их совершенствования и формулировка базовых критериев для энерготехнологических агрегатов новой концепции, лишенных прежних недостатков и ограничений.

Первые электрические модульно-спусковые печи для обжига вермикулита были построены в 2003–2008 гг. в г. Иркутске ООО «Квалитет». Печи имели значительные габариты и рабочие огнеупорные поверхности модулей обжига (длина 0,91–0,92 и ширина 0,92–0,126 м) и были слишком велики. Поэтому в нижних частях модулей из-за ускоренного движения вспучивающихся зерен вермикулита резко снижалась их концентрация и потоки мощности теплового излучения с поверхностей электрических нагревателей не столько падали на зерна, сколько рассеивались в плоском и незамкнутом пространстве обжига. Удельная энергоемкость процесса обжига второй опытно-промышленной печи, показанной на рис. 1, составляла в среднем для различных размерных групп вермикулитовых концентратов 250,1 мДж/м^3 [4, 5].

Низкая энергоэффективность печей потребовала структурно-конструктивной трансформации: была создана шестимодульная печь с короткими модулями длиной 0,297 м, что несколько повысило концентрацию материала и снизило среднюю удельную энергоемкость обжига до 235,4 мДж/м^3 [6], всего на 6,2 %. Но важно другое. Указанная трехмодульная печь при средней продолжительности обжига t = 2,84 с и производительности $П_V$ = 1,75 м^3/ч имела размеры модуля в плане: ширину B = 0,96 м и длину его рабочего участка 0,89 м. В пересчете на вспученный материал можно найти суммарный

✉
А. И. Нижегородов
E-mail: nastromo_irkutsk@mail.ru



а *б*

Рис. 1. Принципиальная схема трехмодульной печи (*а*) и вторая опытно-промышленная печь (*б*) ООО «Квалитет» (г. Иркутск, 2005 г.)

объем всех зерен, одновременно находящихся на трех модулях печи:

$$V_{\Sigma} = \frac{П_V}{3600} \cdot t \cdot (1 - 0,365),$$

где 0,365 — коэффициент пористости массива вспученного вермикулита [4].

Значение V_{Σ} составляет $876600 \cdot 10^{-9}$ м^3, одно вспученное зерно, полученное из концентрата КВК-4 Ковдорского месторождения, при среднем условном диаметре 4 мм имеет объем $33,5 \cdot 10^{-9}$ м^3. Тогда можно найти количество зерен m, одновременно находящихся в печи: m = 876600 / 33,5 = = 26167 шт., на одном модуле будет располагаться 8722 зерна при среднем шаге их расположения δ = 0,0107 м и зазоре между ними 0,0067 м. Концентрация вермикулита в среднем на одном модуле трехмодульной печи $к_{3м}$ = 8722 / (0,96×0,89) = = 10208 шт./м^2.

Шестимодульная печь с параметрами t = = 2,74 с и $П_V$ = 1,28 м^3/ч имела размеры модуля 0,92×0,297 м. Объем вспученного материала здесь равен $618600 \cdot 10^{-9}$ м^3, количество зерен одновременно находящихся в печи, m = 618600 / 33,5 = = 18465 шт., количество зерен на одном модуле 3077 шт.

Концентрация вермикулита в среднем на одном модуле шестимодульной печи $к_{6м}$ = 3077 / / (0,92×0,297) = 11261 шт./м^2.

Возьмем отношение концентраций вермикулита на модулях шестимодульной и трехмодульной печей:

$к_{6м} / к_{3м}$ = 11261 / 10208 = 1,103.

Имеет место увеличение концентрации на 10,3 %, что соответствует снижению средней удельной энергоемкости обжига на 6,2 %. Однако дальнейшее повышение концентрации за счет модульности печи невозможно, так как модуль короче 0,250 м конструктивно не реализуем.

Это главный, неустранимый недостаток электрических модульно-спусковых печей, и обусловлен он тем, что заложено в самом принципе их действия: движение вермикулита происходит под действием силы тяжести, им невозможно управлять и, следовательно, невозможно управлять важнейшим параметром — концентрацией материала $к_м$ на поверхности модуля.

Однако совершенствование печей продолжалось другим способом. Анализ трехмодульной печи показал [4, 6], что на верхнем модуле 1 кВт мощности обеспечивает снижение кажущейся плотности на 10,27 кг/м^3, на втором и третьем — только на 0,79 и 0,198 кг/м^3 соответственно. Очевидно, что процессы теплоусвоения и структурообразования вермикулита наиболее интенсивны на начальном этапе обжига, энергетически эффективным является только верхний модуль, а КПД модулей уменьшаются от верхнего к нижнему. Например, для шестимодульной печи КПД распределяется так [4]:

η_1 = 0,25; η_2 = 0,052; η_3 = 0,234; η_4 = 0,0124; η_5 = 0,034; η_6 = 0,0012.

Вторая структурная трансформация — изменение порядка сопряжения модулей дала более радикальный результат [7, 8]. Изменение конструктивной структуры путем переноса нижнего модуля из цепи последовательных сопряжений в параллельное сопряжение с первым (верхним) модулем [4, 7] существенно изменило показатели энергетической эффективности. Печь с последовательно-параллельным сопряжением модулей, представленная на рис. 2 (ППС-печь), показала существенное снижение удельной энергоемкости обжига до 196,8 мДж/м^3. По сравнению со второй опытно-промышленной печью ее энергоемкость снизилась на 21,3 % [4].

Средняя удельная энергоемкость, мДж/м^3, обжига в печах различной модификации приведена ниже:

Трехмодульная	250,1
Шестимодульная	235,4
Шестимодульная ППС	196,8
Трехмодульная с «нулевым» модулем	173–175

Несмотря на неплохой результат, дальнейшее повышение энергетической эффективности электрических модульно-спусковых печей стало невозможным из-за самого принципа модульности таких энерготехнологических агрегатов. Это второй и тоже непреодолимый недостаток.

Результаты исследований, проведенных в работе [4], показали, что полный КПД даже у ППС-печи составляет всего 0,43, а это значит, что 57 % тепловой энергии, излучаемой электрическими нагревателями, несмотря на эффективную термоизоляцию модулей, теряется безвозвратно в окружающую среду.

Это обстоятельство привело к новому техническому решению [9] — конструкции энергосберегающей печи с добавочным неэлектрифицированным «нулевым» модулем (рис. 3), использующим «скрытую» эксергию вермикулитовых зерен при пониженном потреблении электроэнергии основными модулями.

Эксергия — качественная энергия, способная к преобразованию без существенных потерь, в частности к совершению механической работы [10]. В нашем случае накопленная в вермикулите тепловая энергия вследствие кондуктивного переноса теплоты по пластинкам его зерен переносится внутрь, завершает дегидратацию и механическую работу — структурообразование глубинных слоев вермикулита, так как около 45 % тепловой энергии, накопленной вермикулитом в процессе теплоусвоения, остается во вспученном и нагретом до 730–750 °С материале. Без «нулевого» модуля эта энергия

полностью рассеивалась в окружающую среду после выхода вспученного материала из печи. Если дегидратацию оставить частично не завершенной и перенести ее окончание в «нулевой» модуль, то можно сэкономить электроэнергию, настроив печь на пониженный температурный режим.

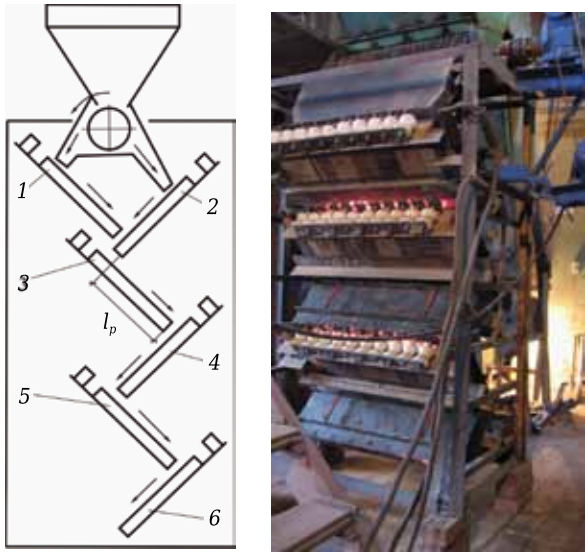
Такая печь показана на рис. 3. Она содержит дозатор *1* с лотком *2*. В ее корпусе *3* размещены электрифицированные модули *4* с рекуператорами энергии *5*, соединенные трубами *6* с «нулевым» модулем *7* через патрубки *8*. Трубопроводы *9* отводят из тепловых камер «нулевого» модуля горячий воздух. Модули *4* установлены на рамах *10*, закрыты крышками *11*, под которыми расположены электрические нагреватели, закрепленные на специальных головках *12*. Перфорированные отверстиями всасыватели *13* вытягивают горячий воздух из торцов модулей *4*. В «нулевом» модуле между верхними и нижними тепловыми камерами расположены полости, заполненные термоизоляционным материалом, а между полостями находится пространство обжига. Камеры не связаны с процессом довспучивания, а лишь минимизируют потери тепла из пространства обжига.

Вермикулитовый концентрат, пересыпаясь по модулям *4*, начинает дегидратироваться под действием лучистой энергии, потоки которой, падающие на сыпучую среду с поверхностей нагревателей и отраженные от оснований и крышек, усваиваются вермикулитовыми зернами внутри их пространств обжига. Однако из-за пониженного температурного режима теплоусвоение и сопутствующие процессы не успевают закончиться до выхода из нижнего модуля *4*. При этом зерна вермикулита, оставаясь частично недовспученными, поступают в плоское пространство обжига «нулевого» модуля, в котором теплоусвоение вермикулита завершается окончательно.

Снаружи «нулевой» модуль дополнительно изолирован термоизоляционным материалом, что практически сводит к нулю теплообмен между зернами вермикулита, находящимися в пространстве обжига «нулевого» модуля, и окружающей средой.

Предварительный анализ модели теплоусвоения вермикулита с учетом «скрытой» эксергии, проведенный в работах [11, 12], показал, что применение «нулевых» модулей может повысить КПД электрических модульно-спусковых печей примерно на 12 % при соответствующем снижении удельной энергоемкости обжига.

ППС-печи с дополнительными неэлектрифицированными модулями могут иметь различные варианты выполнения. Один из них показан на рис. 4. В таких печах наибольшее значение КПД имеют верхние модули (η_1 = 0,25; η_2 = 0,052), поэтому по два электрифицированных модуля соединены последовательно с Г-образным «нулевым» модулем в едином блоке, электрифицированные блоки сопряжены параллельно. После них два параллельных потока вспучивае-



а *б*

Рис. 2. Принципиальная схема шестимодульной печи с последовательно-параллельным сопряжением модулей (*а*) и опытно-промышленная ППС-печь (*б*) ООО «Квалитет» (г. Иркутск, 2009 г.)

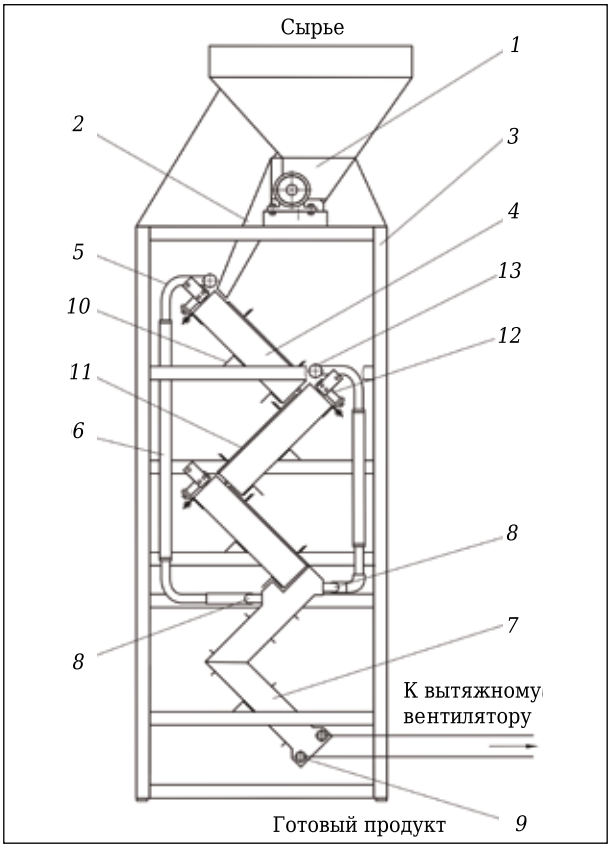


Рис. 3. Схема энергосберегающей электрической модульно-спусковой печи с Г-образным «нулевым» модулем

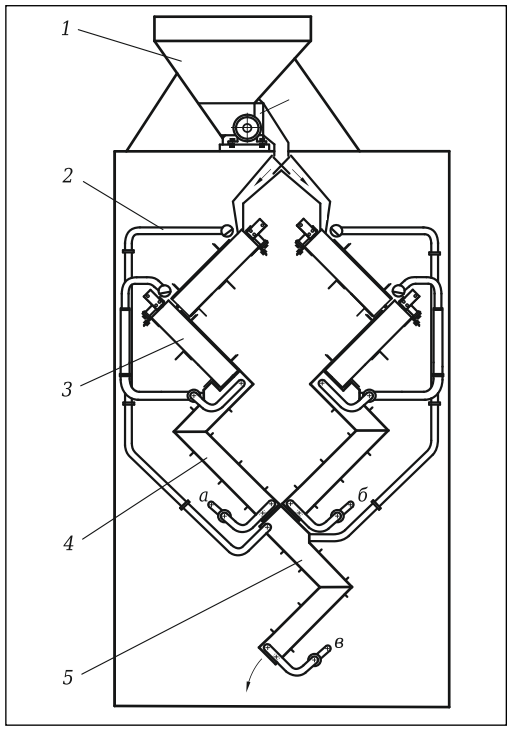


Рис. 4. ППС-печь с «нулевыми» модулями: *1* — дозатор; *2* — рекуператор; *3* — электрический модуль; *4* — «нулевой» модуль; *5* — суммирующий модуль; *а*, *б* и *в* — точки подключения к вытяжному вентилятору

мого вермикулита встречаются в суммирующем неэлектрифицированном модуле, где концентрация материала увеличивается вдвое, обмен тепловой эксергией между зернами интенсифицируется, вермикулит окончательно дегидратируется и вспучивается.

Возможны и другие, более сложные комбинации электрифицированных и «нулевых» модулей, однако все эти технические решения могут увеличить КПД еще на 5–8 %. Но они одновременно приводят к усложнению конструкции. Таким образом, и этот путь, основанный на использовании в дополнительных модулях «скрытой» эксергии вермикулита при сниженном потреблении электроэнергии, дает хороший, но ограниченный эффект: удельная энергоемкость может достигнуть значений 173–175 мДж/м^3 и ниже.

Имеется еще ряд факторов, которые следует рассматривать как недостатки, заложенные в новую некогда концепцию электрических модульно-спусковых печей.

Как механическая система модульно-спусковая печь представляет собой гравитационный спуск для перемещения сыпучих материалов [13]. Особенность таких систем состоит в невозможности управления скоростью движения материала, которая определяется силами тяготения и трения частиц. Применительно к печи это означает, что управление скоростью вермикулитового потока и, следовательно, временем обжига невозможно. Выбор оптимального температурно-временного режима может быть достигнут только установкой температуры нагревательных элементов электрифицированных модулей. Этот фактор накладывает существенные ограничения на управление процессом обжига вермикулитовых концентратов различных размерных групп и видов.

Поверхность обжига электрифицированных модулей разделена на продольные рабочие камеры, образованные электрическими нагревателями в виде нихромовых полос, внутри которых происходит движение вермикулита. Нагреватели установлены на ребро, однако занимают некоторую площадь. Так, у модуля шириной B = 0,96 м и длиной рабочего участка l = 0,89 м площадь поверхности 0,8544 м^2, а суммарная площадь поверхности, занимаемой нагревательными элементами (10 шт.) при их толщине t = 0,002 м с учетом, что нагреватели имеют по две полосы, равна:

$$s = 2 \cdot 0{,}002 \cdot 0{,}89 = 0{,}00356 \text{ м}^2,$$

что составляет 0,42 %. Немного, но это приводит к снижению производительности.

Наличие нагревателей на поверхности модулей создает еще один эксплуатационный недостаток. Большинство вермикулитовых зерен в процессе движения время от времени вступают в контакт с электрическими нагревателями. При этом неизбежно налипание мельчайших частиц различных нетугоплавких минералов, входящих в незначительных количествах в состав природного вермикулита и мелкодисперсного шлама, всегда сопутствующего вермикулитовым концентратам. На поверхности нагревателей, особенно при 740–760 °С и выше, постепенно образуется нагар, который приводит к их локальному перегреву, перегоранию, отказу печи, ее вынужденному простою в ремонте.

На рис. 5 показаны фрагменты поверхности электрифицированного модуля. Из-за налипания сначала шламовых частиц, а затем и частично вспучившихся вермикулитовых зерен (см. рис. 5, *а*) из-за неконтролируемого нагрева нихромовых полос за несколько секунд произошло образование «вермикулитовой пробки» (см. рис. 5, *б*), что привело к локальной термоизоляции нагревателей, их быстрому нагреву до температуры плавления нихрома (~1460 °С) и отказу печного агрегата.

И последний фактор, определяющий еще один существенный недостаток — неравномерное распределение температур по ширине электрифицированных модулей. Экспериментальное исследование температуры поверхностей нагревателей и огнеупорной поверхности внутри продольных камер, образованных ими, показало [4], что в пристеночных зонах модуля обжига существенно «холоднее», чем в центре,

поэтому вермикулит на выходе из печи по краям остается немного недовспученным. Разность насыпной плотности вермикулита, выходящего по краям и в центре нижнего модуля печи, достигает 3–5 %. Для устранения этого недостатка ширину продольных камер в пристеночных зонах приходилось делать несколько меньше, чем в средней зоне, т. е. нагреватели по поверхности модуля распределяли с переменным шагом *r*. При этом необходимо было, чтобы самые узкие камеры удовлетворяли условию:

$r_{min} \approx (9 \div 15)\, D$,

где D — средний условный диаметр частиц исходного вермикулитового концентрата, определяющий его размерную группу [4] (меньшее значение — для крупных фракций, большее — для мелких), при котором в них исключается образование заторов вермикулита.

Итак, концепция электрических модульно-спусковых печей исчерпала возможности эволюции. Однако принцип локализации теплового поля в ограниченном щелевидном пространстве обжига доказал свое преимущество [4]. Если в огневой печи перепад температуры в ее рабочем пространстве ~1200 °С на входе и ~500 °С на выходе, то в электрических модульно-спусковых печах распределение температур по длине рабочих камер практически однородно. В огневых печах тепловое поле создается не непосредственно в сырьевой среде, а в большом пространстве, куда помещается эта среда. В электрической печи локализованное тепловое поле реализуется непосредственно в вермикулитовом потоке.

На принципе локализации базируется новая концепция электрической печи с подвижной подовой платформой, устраняющая недостатки модульно-спусковых печей и обеспечивающая:

– устранение фактора модульности, ограничивающего повышение энергетической эффективности;

– однородную и высокую концентрацию вспучиваемого вермикулита на поверхности подовой платформы;

– постоянство средней скорости движения вермикулита в тепловом поле и возможность настройки печи на время обжига;

– возможность регулирования скорости движения вермикулита;

– исключение контакта вермикулита с электрическими нагревателями;

– равномерное распределение температур по ширине подовой платформы;

– простоту конструкции.

На рис. 6 представлена схема, поясняющая работу электрической печи новой концепции. Подовая платформа является подвижным основанием для размещения вермикулита. С помощью управляемого вибрационного механизма (на рис. 6 не показан) создаются однонаправленные несимметричные колебания платформы, чем обеспечивается перемещение вермикулитовых зерен в одном направлении без возвратных движений. Этому способствует возможный небольшой наклон платформы в сторону движения вермикулита. Концентрат подается барабанным дозатором так, чтобы во вспученном состоянии

Рис. 5. Налипание частиц вермикулита на электрические нагреватели (*а*) и последствия образования «вермикулитовой пробки» (*б*) при перегреве нихрома (T ~880 °С)

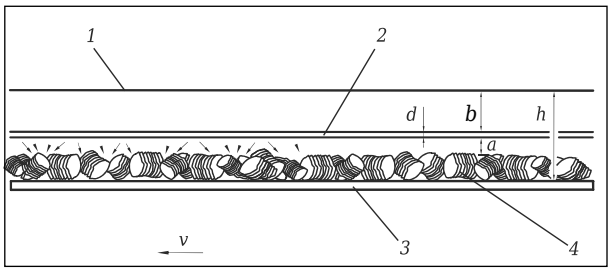


Рис. 6. Принцип действия печи: *1* — внутренняя поверхность крышки; *2* — электрические нагреватели; *3* — основание подвижного пода; *4* — вспучиваемый вермикулит

интервалы между зернами были близки к нулю, а их концентрация максимальна.

Движение материала происходит под натянутыми электрическими проволочными нагревателями диаметром *d*, расположенными над вермикулитом на минимальном расстоянии *a* с зазором *b* относительно термокрышки. Общий размер щелевидного пространства обжига *h*, как и параметры *a* и *b*, может регулироваться при переходе от одного вида и размера сырья к другому.

Зерна вермикулита, если они располагаются на платформе со средним шагом $\delta = D$ и нулевым зазором, т. е. условно вспученные, образуют сплошное покрытие основания. Непокрытыми остаются межзеренные пустоты, занимающие 25–40 % общей площади в зависимости от гранулометрического состава и структуры взаиморасположения зерен: шахматная или порядная регулярная структура. Поэтому до 60 % энергии эффективных (с учетом отраженных) потоков теплового излучения поглощается вермикулитом (см. рис. 6). Отраженные от основания платформы потоки лучистой энергии, хотя и менее мощные, но исходящие от близлежащей к вермикулиту поверхности, также поглощаются его зернами. В этом состоит еще одно достоинство пространства обжига печи новой концепции, поскольку основание плаформы и внутренняя поверхность термокрышки, выполненные из жаростойкой отполированной стали, обладают высокой отражательной способностью. В печах не используется огнеупорный кирпич и муллитокремнеземистый войлок.

Итак, анализ недостатков электрических модульно-спусковых печей и определение пределов их совершенствования позволили разработать альтернативную концепцию энерготехнологических агрегатов для обжига вермикулита — электрических печей с подвижной подовой платформой и управляемым температурно-временны́м режимом обжига вермикулитовых концентратов.

* * *

При поддержке грантом ФГБУ «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» (заявка С1-11374, приказ № 22-39 от 04.03.2016).

Библиографический список

1. ***Ахтямов, Р. Я.*** Вермикулит — сырье для производства огнеупорных теплоизоляционных материалов / *Р. Я. Ахтямов* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 1/2. — С. 59–64.

2. ***Арутюнов, В. В.*** Конъюнктура минерального сырья. Вермикулит / *В. В. Арутюнов, Б. М. Чайков*. — М. : ВИЭМС, 1992. — 112 с.

3. НПП «Укрвермикулит» [Электронный ресурс]. — Режим доступа : http://www.vermiculite.com.ua (31.10.2013).

4. ***Нижегородов, А. И.*** Энерготехнологические агрегаты для переработки вермикулитовых концентратов / *А. И. Нижегородов, А. В. Звездин*. — Иркутск : Изд-во ИРНИТУ, 2015. — 250 с.

5. ***Нижегородов, А. И.*** Альтернативная концепция энерготехнологических агрегатов для обжига вермикулита на базе электрических модульно-спусковых печей / *А. И. Нижегородов* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2014. — № 1/2. — С. 36–44.

6. ***Нижегородов, А. И.*** Теория и опыт применения электрических модульно-спусковых печей для обжига вемикулита / *А. И. Нижегородов* // Новые огнеупоры. — 2015. — № 8. — С. 34–38.

Nizhegorodov, A. I. Theory and practical use of modular-pouring electric furnaces for firing vermiculite / *A. I. Nizhegorodov* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 361–365.

7. **Пат. 85993 РФ, МПК F 27 B 15/00.** Печь для обжига вермикулита (варианты) / Нижегородов А. И. ; заявитель и патентообладатель А. И. Нижегородов. — № 2009114125 ; заявл. 14.04.09 ; опубл. 20.08.2009, Бюл. № 23.

8. ***Нижегородов, А. И.*** Развитие концепции модульно-спусковых электрических печей для обжига вермикулитовых концентратов / *А. И. Нижегородов* // Строительные и дорожные машины. — 2009. — № 10. — С. 24–27.

9. **Пат. 154263 РФ, МПК F 27 B 9/06.** Электрическая печь для обжига вермикулитовых концентратов / Нижегородов А. И., Звездин А. В. ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО ИРНИТУ, г. Иркутск. — № 2015112982/02 ; заявл. 08.04.2015 ; опубл. 20.08.2015, Бюл. № 23.

10. ***Эткин В. А.*** Эксергия и анергия [Электронный ресурс]. — Режим доступа : http://www.ntpo.com/physics/studies/25/3.shtml.

11. ***Нижегородов, А. И.*** Анализ возможности повышения к. п. д. энергосберегающих печей для обжига вермикулитовых концентратов, использующих «скрытую» эксергию вспучиваемого материала / *А. И. Нижегородов* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2015. — № 9. — С. 45–50.

12. ***Nizhegorodov, A. I.*** Using and assessing energy efficiency of electrical ovens with unit-type releasing intended for thermal energization of sungulite-vermiculite conglomerates / *A. I. Nizhegorodov* // IOP Conf. Series: materials science and engineering. — 2016. — Vol. 110, article number 012014. DOI 10.1088/1757-899X/110/1/012014

13. ***Вайнсон, А. А.*** Подъемно-транспортные машины / *А. А. Вайнсон* : 3-е изд. — М. : Машиностроение, 1974. — 431 с. ■

Получено 28.04.16
© А. И. Нижегородов, 2016 г.

ПАМЯТИ ГАЛИНЫ ДМИТРИЕВНЫ СЕМЧЕНКО

27 ноября 2016 г. безвременно ушла из жизни **Галина Дмитриевна Семченко**, доктор технических наук, профессор.

Галина Дмитриевна родилась 12 февраля 1942 г. в г. Соль-Илецке Оренбургской области. На Украину бабушка и мама вместе с маленькой Галочкой вернулись из эвакуации в 1943 г. В 1959 г. она с золотой медалью закончила среднюю школу в г. Харькове. С 1959 по 1964 г. училась в Харьковском политехническом институте, который закончила с красным дипломом, получив специальность инженер-технолог. Г. Д. Семченко всегда была активным членом общества: в 1965 г. поступила в аспирантуру, в 1970 г. с успехом защитила кандидатскую диссертацию, в 1980 г. получила аттестат старшего научного сотрудника по специальности «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов», в 1997 г. защитила докторскую диссертацию.

Галина Дмитриевна — известный ученый в области керамического материаловедения, она основатель научного направления по низкотемпературному синтезу тугоплавких соединений и ультрадисперсных порошков и созданию высокоэффективных конструкционных и композиционных материалов с использованием золь-гель процесса. Настойчивость и упорство в работе, богатый опыт совершенствования и мудрости познания в области физической химии силикатов и субсолидусного строения диаграмм состояния многокомпонентных систем позволили ей занять свою нишу в науке. Круг научных интересов Г. Д. Семченко был огромен: керамическое материаловедение, химия твердого тела, композиционные, конструкционные и высокопрочные огнеупорные материалы, золь-гель процесс, механохимия и наноматериалы.

Более 55 лет жизнь Галины Дмитриевны протекала в стенах любимого Политеха. За эти годы пройден большой путь становления специалиста с большой буквы: от студентки до уважаемого и известного не только на Украине, но и за рубежом ученого.

Научные труды Г. Д. Семченко широко известны специалистам во всем мире, она автор более 1000 статей, 200 авторских свидетельств и патентов, более 25 учебных пособий и монографий.

Галина Дмитриевна член редколлегии 8 журналов и сборников трудов по технологии силикатов, химии и физики твердого тела, материаловедению и керамологии, в том числе двух иностранных журналов; член секции «Техническая керамика» Государственного комитета по науке и технике СССР (1983–1991 гг.); сооснователь Украинского керамического общества (УКО), председатель научного совета УКО (1998–2015 гг.); член бюро Украинского общества материаловедения (УМО) с 2008 г.; председатель секции «Техническая керамика» Украинского национального конгресса керамологов (с 2015 г.); председатель и член оргкомитетов международных научно-технических конференций, семинаров, школ и т. д.

Большой багаж теоретических знаний и практических навыков она с любовью передавала студентам, аспирантам и докторантам. Под ее руководством подготовлено и защищено 2 докторские и 13 кандидатских диссертаций.

Галина Дмитриевна — человек с большим сердцем и широкой душой, скромный, любящий и творческий. Кредо ее жизни — Госпожа Наука, которой она посвятила всю свою жизнь.

Светлую память о Галине Дмитриевне Семченко сберегут все, кто общался и работал с ней все эти долгие годы.

Д. т. н. **И. А. Бубненков**[1], д. т. н. **Ю. И. Кошелев**[1], **А. А. Швецов**[2], **Н. Г. Бардин**[2] (✉), д. т. н. **Н. А. Макаров**[2], **А. В. Насибулин**[2]

[1] *АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», г. Москва, Россия*

[2] *ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева», г. Москва, Россия*

УДК 662.613.13:669.782.9

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПЕКОВОГО КОКСА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ НА ПРОЦЕСС ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С РАСПЛАВОМ КРЕМНИЯ

Рассмотрено влияние структурных параметров изотропного и анизотропного пековых коксов, изменяющихся с повышением температуры графитации, на реакционную способность по отношению к расплаву кремния. Для обоих коксов определена температура графитации, при которой силицированный материал пропитывается полностью и содержит максимальное количество карбида кремния.

Ключевые слова: *коэффициент микродеформации, степень графитации, область когерентного рассеяния, призматическая и базисная плоскости.*

ВВЕДЕНИЕ

При получении силицированных графитов, а также силицированных углерод-углеродных композитов, в качестве углеродного материала для силицирования может быть использован графит, получаемый при высокотемпературной обработке (графитации) изотропных и анизотропных пековых коксов. С технологической точки зрения важным является подбор оптимальной температуры графитации пекового кокса, обеспечивающей такие параметры кристаллической структуры, при которых отношение скорости растекания расплава кремния по поверхности углеродного материала к скорости взаимодействия между ними будет оптимальным. Анализ литературных данных [1–3] показал, что увеличение степени совершенства кристаллической структуры углеродного заполнителя приводит к повышению его реакционной способности по отношению к кремнию и улучшению растекания расплава кремния по его поверхности.

С другой стороны, углеродные материалы с неупорядоченной структурой также обладают высокой активностью по отношению к кремнию, но меньшей способностью к растеканию, что может приводить к быстрому перекрытию капилляров и не всегда обеспечивать хорошую смачивающую способность.

Цель исследования — изучение влияния структурных параметров углеродных материалов, меняющихся в процессе высокотемпературной обработки, на реакционную способность по отношению к расплаву кремния.

✉
Н. Г. Бардин
E-mail: nikbardin@mail.ru

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе в качестве объектов исследования были выбраны изотропный и анизотропный пековые коксы с различной балльностью микроструктуры и температурой обработки от 1200 до 2800 °С с шагом 200 °С. После высокотемпературной обработки и определения рентгеноструктурных параметров на дифрактометре ДРОН-4 было проведено силицирование образцов из исследуемых коксов методом «дождевания», заключающимся в орошении поверхности углеродной заготовки расплавом кремния через поры в тигле при температурах выше 1800 °С. Дефектность силицированных образцов определяли с помощью рентгеновской дефектоскопии при высоких энергиях излучения, позволяющей обнаружить непропитанные кремнием области, трещины и отслоения. Фазовый состав образцов после силицирования определяли гравиметрическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурными параметрами, характеризующими степень совершенства кристаллической структуры углеродного материала, являются d_{002} — межплоскостное расстояние, нм; γ — степень графитации, отн. ед.; L_c, L_a — средние размеры кристаллитов, или областей когерентного рассеяния (ОКР), нм.

Межплоскостные расстояния пековых коксов, обработанных при разных температурах, определяли с помощью формулы

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}, \quad (1)$$

где λ — длина волны излучения, нм; θ — угол, соответствующий максимуму интенсивности линии (002).

Угол 2θ находят по формуле

$$2\theta = 2\theta_{обр.изм} + (2\theta_{эт.теор} - 2\theta_{эт.изм}) = 2\theta_{обр.изм} + \Delta(2\theta), \quad (2)$$

где $2\theta_{обр.изм}$ — угол, соответствующий максимуму интенсивности линии для образца; $2\theta_{эт.теор}$ — теоретический угол наклона; $2\theta_{эт.изм}$ — измеренный угол эталона.

Для используемого в качестве эталона порошка природного графита d_{002} = 0,33538 нм. Кривые изменения межплоскостного расстояния в зависимости от температуры обработки изотропного и анизотропного пековых коксов представлены на рис. 1, *а*, *б* соответственно.

Из представленных выше данных видно, что имеется общая тенденция уменьшения межплоскостного расстояния для обоих пековых коксов до температур 2400 °С. Дальнейшее повышение температуры оказывается несущественным. Для изотропного пекового кокса наблюдается незначительное увеличение межплоскостного расстояния при 1600 °С, что свидетельствует, вероятно, о некотором разупорядочении кристаллической структуры перед процессом графитации, поскольку без этого невозможен поворот слоев в азимутальной плоскости для перестройки структуры в трехмерную.

По значениям межплоскостного расстояния, полученным в ходе рентгеноструктурного анализа, проводили расчет степени графитации γ углеродных материалов по следующей формуле:

$$\gamma = \frac{0{,}344 - d_{002}}{0{,}344 - 0{,}33538}, \quad (3)$$

где d_{002} — межплоскостное расстояние, нм; 0,344 — межплоскостное расстояние для турбостратного углерода, нм; 0,3354 — межплоскостное расстояние для трехмерно-упорядоченного углерода, нм.

Графики зависимости степени графитации от температуры обработки для изотропного и анизотропного пековых коксов представлены на рис. 2, *а*, *б*.

По численным значениям степени графитации можно сделать вывод, что данные углеродные материалы имеют примерно одинаковую способность к трехмерному упорядочению. Температура окончания трехмерного упорядочения, при достижении которой не наблюдается значительного изменения структурных параметров углеродного материала, для обоих коксов одинакова и равна 2400 °С. Температура начала графитации для изотропного пекового кокса 1800 °С, для анизотропного 2000 °С. Дополнительным подтверждением этому служит появление на рент-

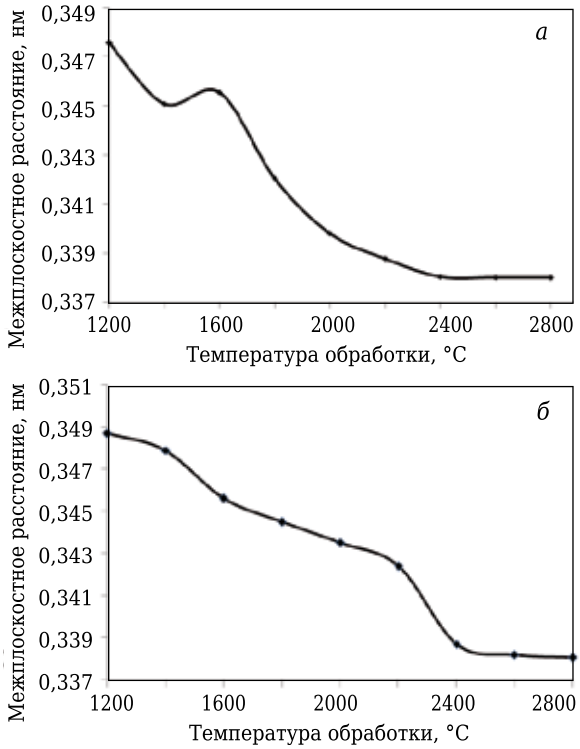


Рис. 1. Изменение межплоскостного расстояния в изотропном (*а*) и анизотропном (*б*) пековых коксах в зависимости от температуры обработки

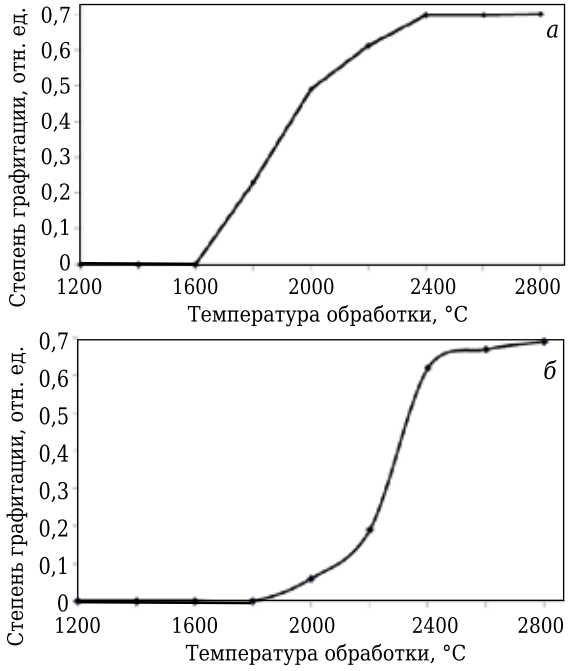


Рис. 2. Изменение степени графитации изотропного (*а*) и анизотропного (*б*) пековых коксов в зависимости от температуры обработки

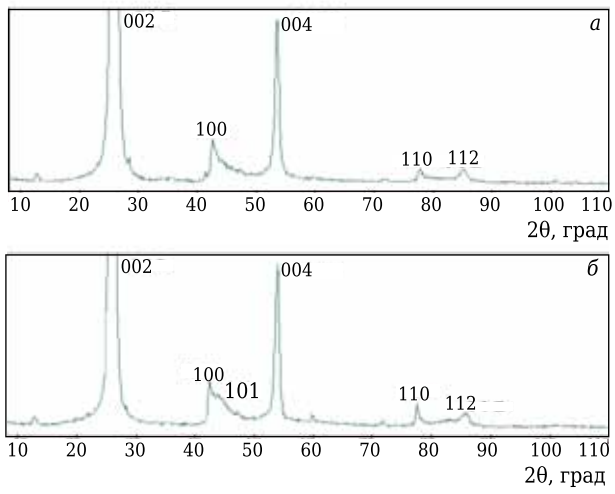


Рис. 3. Рентгенограмма изотропного пекового кокса, обработанного при разных температурах: *а* — 1600 °С; *б* — 1800 °С

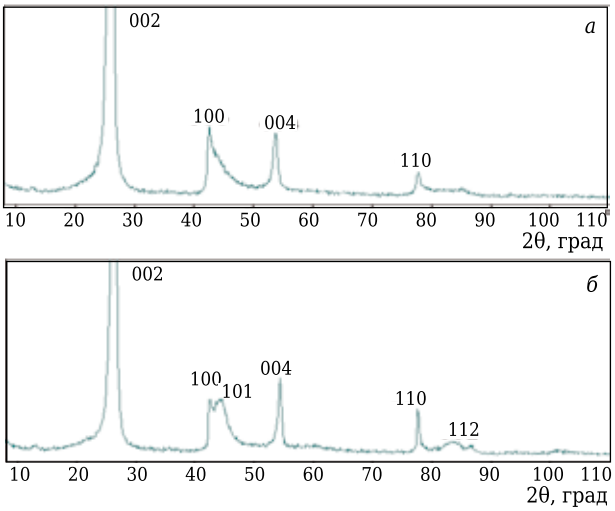


Рис. 4. Рентгенограмма анизотропного пекового кокса, обработанного при разных температурах: *а* — 1800 °С; *б* — 2000 °С

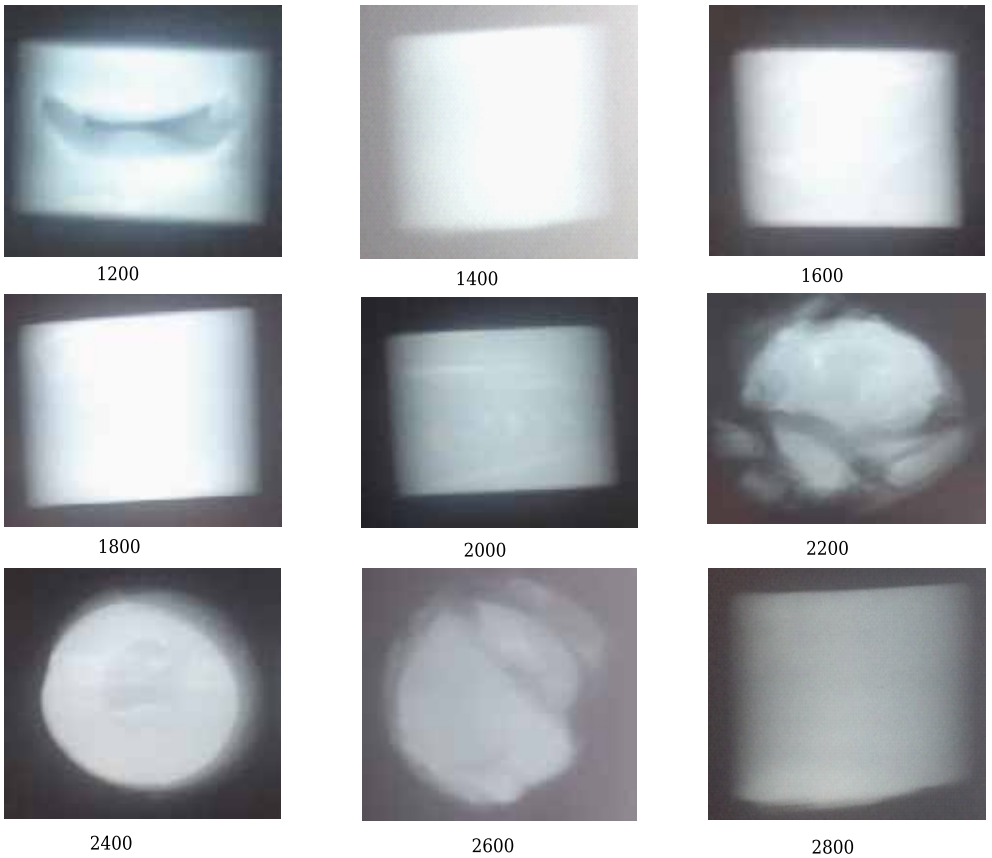


Рис. 5. Рентгеновские снимки образцов из силицированного материала при разных температурах (показаны на рисунке, °С) обработки углеродной основы из изотропного пекового кокса

генограммах пиков трехмерного отражения (101) и (112), как показано на рис. 3 и 4.

Результаты рентгеновской дефектоскопии образцов после силицирования показали, что изотропный пековый кокс, термообработанный при 1200 °С, пропитывался частично (рис. 5), в интервале 2200–2800 °С углеродная основа в процессе силицирования разрушалась.

Разрушение углеродного каркаса в процессе силицирования связано, предположительно, с очень активным взаимодействием углерода с расплавом кремния. Микротекстурный анализ пекового кокса (рис. 6) показал, что в интервале температур 2200–2800 °С происходит резкое изменение микротекстурного параметра $\sin^2\theta$. В свою очередь, анизотропный пековый кокс, как

показано на рис. 7, пропитывался расплавом кремния полностью, начиная с температуры обработки 1800 °С. Изменение содержания карбида кремния в силицированных пековых коксах показано на рис. 8, *а*, *б*.

Представленные данные показали, что пековые коксы могут иметь приблизительно одинаковую реакционную способность по отношению к кремнию, о чем свидетельствуют максимальные значения содержания SiC: 85,56 мас. % для изотропного кокса и 82 мас. % для анизотропного. Однако максимумы концентрации карбида кремния в изотропном и анизотропном коксах соответствуют разным температурам обработки: 1600 и 2200 °С. Для выяснения причин различия был проведен анализ изменения уровня микродеформаций, а также высоты и диаметра ОКР в зависимости от температуры обработки. Кривые изменения уровня микродеформаций представлены на рис. 9, *а*, *б* для обоих коксов.

На основании представленных данных было выдвинуто предположение, что появление непропитанных областей в образцах углеродной основы связано с повышенным уровнем микродеформаций в материале. Высокий уровень напряжений в структуре пекового кокса, вероятно, способствует активному взаимодействию углерода с кремнием, что приводит к перекрытию транспортных пор карбидом кремния, препятствующим дальнейшему проникновению расплава кремния вглубь образца.

Максимумы содержания карбида кремния в обоих пековых коксах связаны, по-видимому, с отношением площадей призматических и базисных плоскостей $\frac{S_{призм}}{S_{баз}}$, расчет которого проводили по формуле

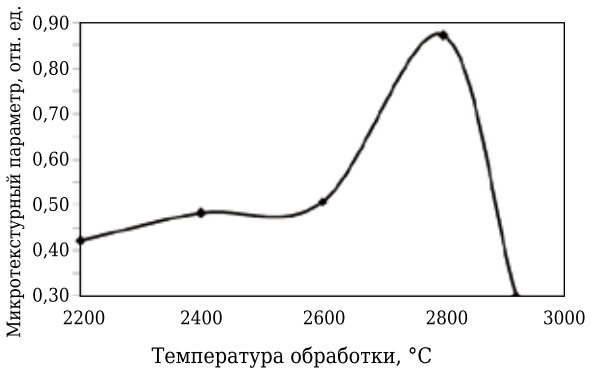


Рис. 6. Изменение микротекстурного параметра в интервале 2200–2920 °С

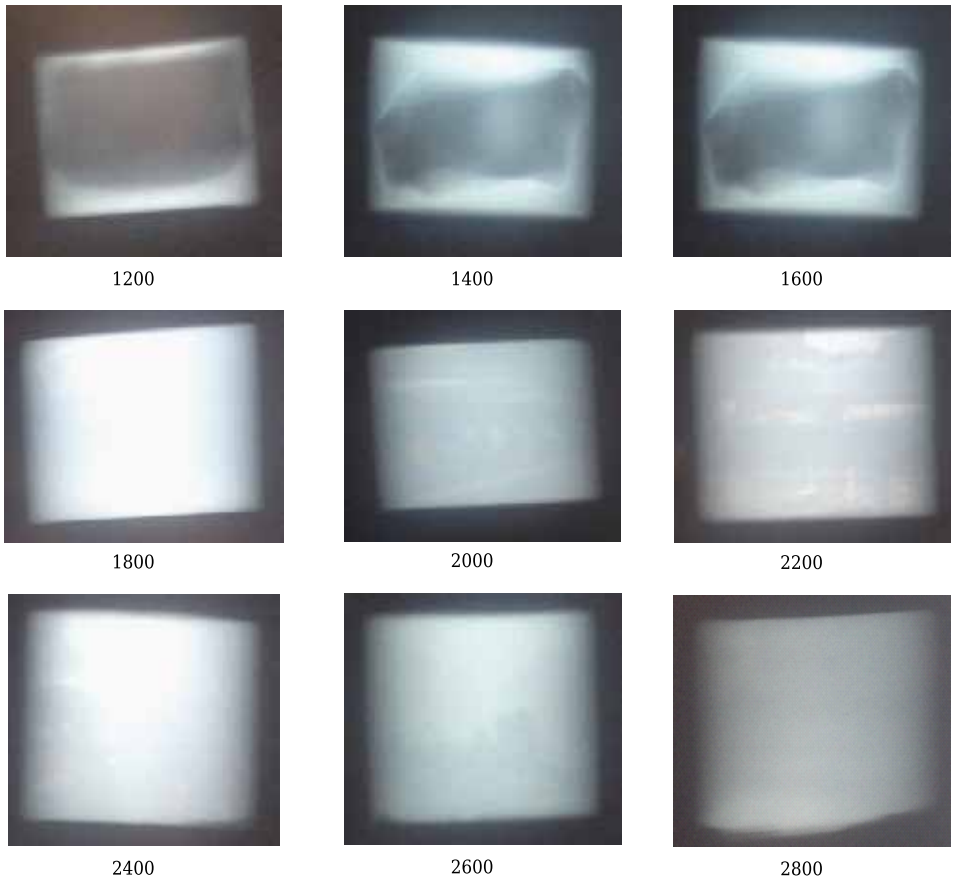


Рис. 7. Рентгеновские снимки образцов из силицированного материала при разных температурах (показаны на рисунке, °С) обработки углеродной основы из анизотропного пекового кокса

$$\frac{S_{призм}}{S_{баз}} = \frac{2L_c}{L_a}, \quad (4)$$

где L_c — высота ОКР, нм; L_a — диаметр ОКР, нм.

Размеры кристаллитов L_c и L_a рассчитывали по формуле Селякова – Шеррера:

$$L = A \cdot \frac{\lambda}{\beta\cos[\theta]}, \quad (5)$$

где β — ширина линий на половине высоты максимума, град; A — постоянная, зависящая от формы частиц (0,89 для L_c и 1,84 для L_a); λ — длина волны рентгеновского излучения; θ — угол дифракции, град.

По рефлексу 002 оценивается размер ОКР вдоль оси c (L_c), по рефлексу 110 — ОКР вдоль оси a (L_a).

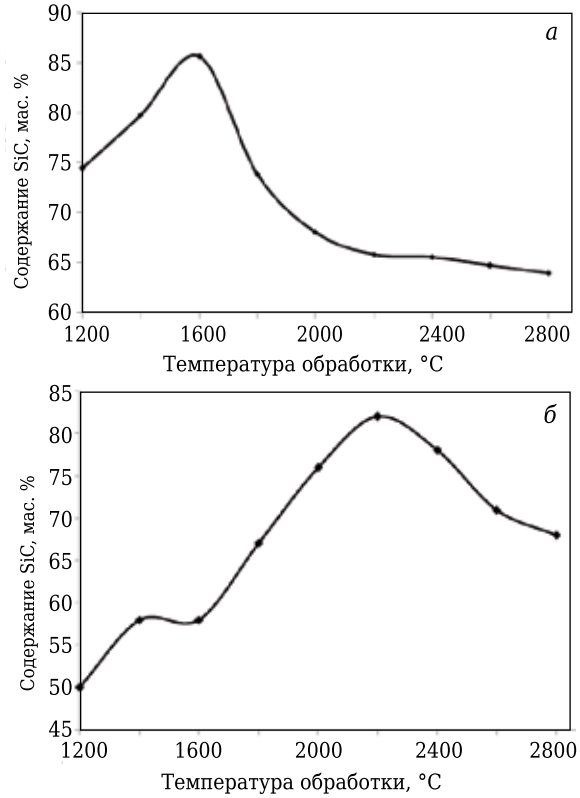


Рис. 8. Изменение содержания карбида кремния в силицированном изотропном (*а*) и анизотропном (*б*) пековых коксах в зависимости от температуры обработки

Диаметр кристаллитов L_a рассчитывали по ширине линии ($hk0$) при A = 1,84, высоту кристаллитов L_c — по ширине линии ($00l$) при A = 0,89. Диаметр кристаллитов L_a для углеродных материалов, полученных при низких температурах, определяли по смещению максимума отражения (hk), который сдвинут в сторону больших углов относительно трехмерного максимума ($hk0$).

Значения рассмотренных параметров представлены в таблице. Реакционная способность углерода по отношению к кремнию в значительной степени определяется отношением площадей призматических и базисных плоскостей. Таким образом, увеличение количества призматических плоскостей ОКР, выходящих на поверхность взаимодействия, вероятно, приводит к более оптимальному соотношению скоростей растекания расплава кремния по поверхности углеродного материала и взаимодействия между ними.

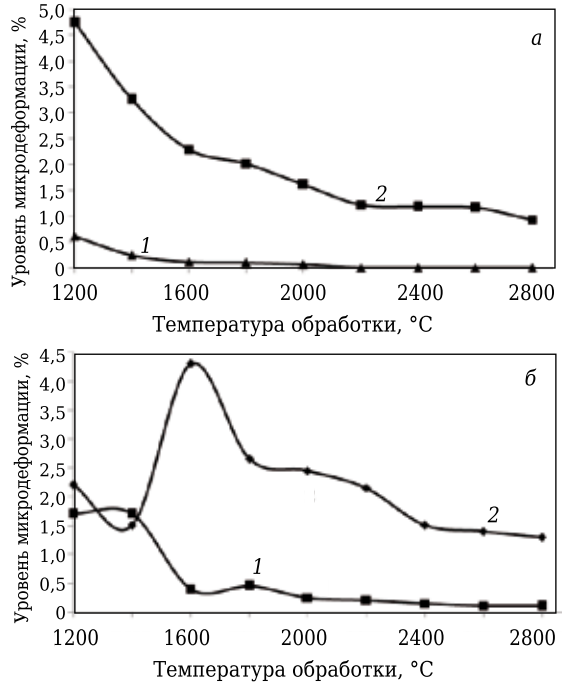


Рис. 9. Изменение уровня микродеформаций изотропного (*а*) и анизотропного (*б*) пековых коксов в зависимости от температуры обработки: *1* — однородная деформация, *2* — хаотическая

Высота L_c и диаметр L_a ОКР, отношение площадей призматических и базисных плоскостей $S_{призм}/S_{баз}$, содержание карбида кремния SiC при разных температурах обработки пековых коксов

Температура обработки, °С	Изотропный пековый кокс				Анизотропный пековый кокс			
	L_a, нм	L_c, нм	$S_{призм}/S_{баз}$	SiC, мас. %	L_a, нм	L_c, нм	$S_{призм}/S_{баз}$	SiC, мас. %
1200	8,90	10,1	1,76	74,40	9,10	9,2	2,02	50,2
1400	20,1	16,3	2,46	79,75	10,2	9,3	1,82	58,3
1600	30,8	19,5	3,16	85,56	9,10	10,4	2,29	58,5
1800	35,3	24,3	2,91	73,78	14,5	17,2	2,37	67,3
2000	45,2	42,0	2,15	68,00	17,4	20,5	2,36	76,1
2200	52,4	49,3	2,13	65,80	22,1	27,0	2,44	82,4
2400	52,6	56,1	1,88	65,53	35,5	42,4	2,39	78,3
2600	52,7	56,2	1,88	64,69	52,2	58,6	2,24	71,6
2800	53,4	56,5	1,89	63,91	55,3	60,1	2,17	68,1

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрено влияние структурных параметров пековых коксов с различной балльностью микроструктуры, термообработанных в интервале 1200–2800 °С, на их силицируемость. Установлено, что основными параметрами кристаллической структуры углеродного материала, оказывающими влияние на реакционную способность по отношению к расплаву кремния, являются отношение площадей призматических и базисных плоскостей, определяемое высотой и диаметром ОКР, уровень микродеформаций в структуре углеродного материала, а также микротекстурный параметр. Определены температуры графитации, при которых образцы углеродной основы пропитывались расплавом кремния полностью, а содержание карбида кремния в силицированных образцах было максимальным: для изотропного пекового кокса оптимальная температура обработки 1600 °С, для анизотропного 2200 °С.

Библиографический список

1. ***Костиков, В. И.*** Сверхвысокотемпературные композиционные материалы / *В. И. Костиков, А. Н. Варенков.* — М. : Интермет Инжиниринг, 2003. — 560 с.

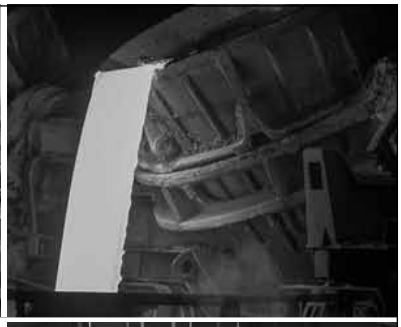
2. ***Сухоруков, И. Ф.*** Влияние свойств исходного сырья на силицируемость искусственного графита / *И. Ф. Сухоруков, А. М. Павловский, О. Н. Тиняков* [и др.] ; под ред. И. Н. Францевича // Карбид кремния. — Киев : Наукова думка, 1966. — С. 147–150.

3. ***Костиков, В. И.*** Влияние вида углеродных материалов на характер взаимодействия с жидким кремнием / *В. И. Костиков, Ю. И. Кошелев, Р. Н. Понкратова* // Сб. Разработка и исследование конструкционных углеродных материалов. — М. : Металлургия, 1988. — С. 64–72. ■

Получено 05.04.16

© И. А. Бубненков, Ю. И. Кошелев, А. А. Швецов, Н. Г. Бардин, Н. А. Макаров, А. В. Насибулин, 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 магнезитового сырья
- Тенденции и анализ рынка
- Проекты в стадии разработки
- Новейшие технические инновации
- Решения по логистике
- Дальнейшие процессы развития

www.imformed.com

Д. т. н. **Ю. Е. Пивинский**[1] (✉), **П. В. Дякин**[2], **А. Ю. Колобов**[3]

[1] *ООО НВФ «Керамбет-Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия*
[2] *ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия*
[3] *ОАО «Динур», г. Первоуральск, Россия*

УДК 666.762.11.046.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМОВАННЫХ И НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ВКВС. Часть 8. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных на основе смешанных ВКВС состава: боксит, кварцевое стекло, реактивный глинозем*

На образцах, полученных из ВКВС боксита, а также на дополнительно содержащих реактивный глинозем СТС–30, изучено влияние температуры обжига на показатели усадки или роста, пористости и предела прочности при изгибе. Для материалов всех составов характерны интервалы температур преимущественного спекания (900–1200 °С), преобладающей муллитизации, сопровождаемой ростом (1200–1400 °С), спекания или усадки замуллитизированного материала (1400–1600 °С).

Ключевые слова: *ВКВС, боксит, реактивный глинозем, кварцевое стекло, спекание, муллитизация, неизотермический нагрев, усадка, рост, предел прочности при изгибе.*

Применительно к технологии высокоглиноземистых или корундовых керамобетонов различного назначения материал их матричной системы может характеризоваться различным содержанием Al_2O_3. Поэтому перспективными могут оказаться не только хорошо изученные ВКВС боксита с добавкой высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС) [1–4], но и ВКВС, полученные на основе высокочистых видов реактивного глинозема [4], а также бинарные системы, полученные на основе этих ВКВС [5–7]. При этом следует отметить, что один из возможных резервов развития технологии высокоглиноземистых ВКВС и керамобетонов состоит в следующем. До последнего времени в технологии керамобетонов преимущественно использовали рядовые сырьевые материалы, характеризующиеся значительным содержанием примесей. Это ведет к неизбежному ухудшению ряда их характеристик (например, к понижению высокотемпературной прочности). Поэтому применение для производства керамобетонов высокочистых и синтетических сырьевых материалов, которые являются обычными для производства огнеупорных бетонов, позволит повысить уровень показателей свойств керамобетонов до значений, превышающих показатели самых совершенных низкоцементных бетонов [1, с. 650].

В частности, о перспективности создания муллитокорундовых керамобетонов свидетельствуют результаты наших предварительных исследований, проведенных с использованием достаточно чистого муллита, который в опытном порядке был синтезирован на Первоуральском динасовом заводе. На основе чистого муллита были получены ВКВС с объемной концентрацией C_V = 0,75. Процессы вибропрессования и вибролитья керамобетонов с корундовым заполнителем осуществляли при влажности 3,2 и 4,5 % [8].

В настоящей работе изучено влияние температур нагрева и изотермического обжига на свойства образцов, как полученных на основе обожженного китайского боксита с содержанием 11 % ВДКС, так и содержащих дополнительно 10 и 30 % высокочистого (99,9 %) реактивного глинозема марки СТС-30 (производство фирмы Almatis).

ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОБРАЗЦОВ

В отличие от предшествующих работ этой серии публикаций [9–16], где в качестве исходно-

* Продолжение. Части 1–3 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 8, 10, 12 за 2015 г.,части 4–7 — в № 2, 4, 6 и 10 за 2016 г.

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

го использовали китайский бокситовый шамот, обожженный во вращающейся печи (марка RotaHD), в настоящей работе ВКВС были получены на основе аналогичного шамота MID, обожженного в шахтных печах. Как показано в статье [9], между этими разновидностями боксита существует разница в плотности (пористости) и химическом составе. По сравнению с бокситом марки RotaHD шамот марки MID характеризуется несколько меньшим содержанием Al_2O_3 и большим SiO_2 [9].

Исходный для получения ВКВС шамот марки MID содержал 88 % Al_2O_3 и 6 % SiO_2. Мокрое измельчение суспензий смешанного состава (89 % боксита + 11 % ВДКС) осуществлялось в промышленной шаровой мельнице в щелочной области pH. Полученную ВКВС стабилизировали посредством гравитационного механического перемешивания [12], а перед отливкой образцов дополнительно разжижали введением 0,05 % FL30. Исходная ВКВС характеризовалась плотностью 2,73 г/см^3, C_V = 0,70, влажностью 11,5 % и условной вязкостью 7 °Е.

Реологические свойства исходной ВКВС и ее же после дополнительного разжижения представлены на рис. 1.

Кривые *1* и *2* рис. 1 показывают тиксотропно-дилатантный характер течения, характеризуемый примерно трехкратным падением эффективной вязкости при повышении скорости сдвига до 9 (кривая *1*) и 30 с$^{-1}$ (кривая *2*) соответственно. При дальнейшем увеличении скорости сдвига $\dot{\varepsilon}$ отмечается существенный рост вязкости, обусловленный дилатансией [1, 17]. Для ВКВС после введения добавки FL30 характерно не только заметное понижение вязкости в области средних значений скорости сдвига (10–50 с$^{-1}$), но и более резкое — в области ее высоких значений. Так, при $\dot{\varepsilon}$ = 145 с$^{-1}$ вязкость для кривой *2* в 6,5 раза ниже, чем для кривой *1*. Из приведенных данных следует, что дополнительное разжижение не только расширяет интервал минимальных значений вязкости, но и резко уменьшает дилатансию ВКВС. Благодаря высокой исходной концентрации ВКВС, сочетающейся с низкой ее вязкостью, кажущаяся пористость отливок, полученных шликерным литьем, находилась в пределах 15–16 %.

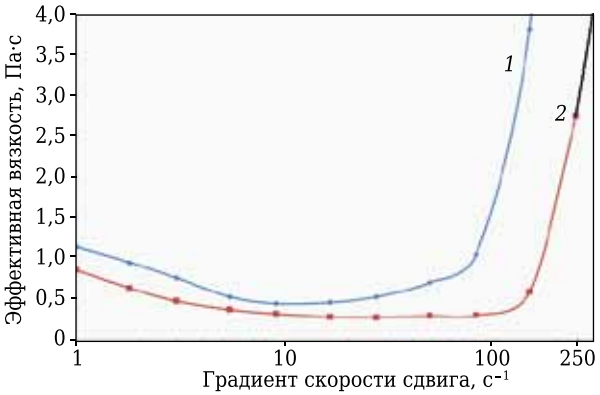


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости от градиента скорости сдвига исходной ВКВС на основе боксита марки MID (*1*) и после ее дополнительного разжижения (*2*)

Дисперсность и зерновое распределение частиц твердой фазы рассмотренной ВКВС боксита, содержащей 11 % ВДКС, показаны на рис. 2.

Данные об интегральном и дифференциальном распределениях частиц получены с использованием лазерного анализатора «ShimadzuSALD–2300». Очевиден полидисперсный состав частиц твердой фазы — от коллоидных (6 % менее 0,5 мкм) до зернистых (2 % крупнее 50 мкм) при значении медианного диаметра частиц d_m = 7,6 мкм. Содержание частиц менее 1, 5 и 10 мкм составляет 15, 41 и 56 % соответственно. Коэффициент полидисперсности $K_п$, характеризующийся соотношением K_{80}/K_{20} [1, 2], равен 17, что оптимально для получения полуфабриката с высокой плотностью упаковки частиц.

Дополнительный компонент ВКВС смешанного состава — глинозем марки СТС–30 характеризуется [2, 5, 7] значительно более высокой степенью дисперсности по сравнению с представленной на рис. 2 для ВКВС боксита. Так, содержание частиц менее 1, 5 и 10 мкм в порошке глинозема СТС–30 составляет 30, 75 и 95 % соответственно, значение d_m = 1,6 мкм, т. е. почти в 5 раз меньше, чем в базовой ВКВС (см. рис. 2). Высокая степень дисперсности глинозема этого вида в существенной степени определяет реотехнологические свойства суспензий на его основе. В работах [5, 18] было изучено влияние диспергирующих (дефлокулирующих) глиноземов, производимых фирмой «Almatis», на реологические свойства суспензий на основе глинозема СТС–30. Исходные суспензии (без введения добавок) влажностью 20,5–32,0 % имеют тиксотропный характер течения, а после введения оптимального количества дисперган-

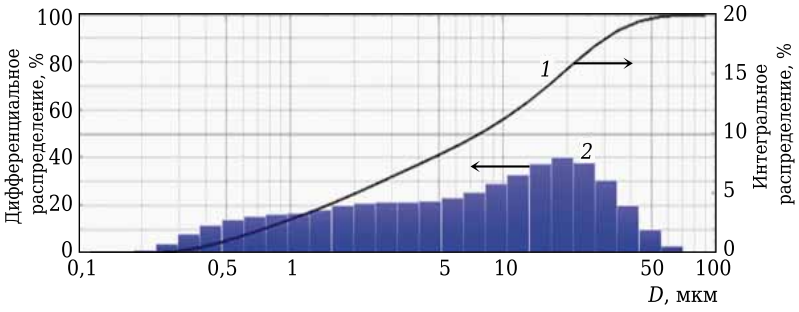


Рис. 2. Интегральное (*1*) и дифференциальное (*2*) распределение по размерам частиц ВКВС на основе боксита марки MID

та ADS 3 при пониженной влажности проявляется тиксотропно–дилатантный характер течения. Если при повышении $\dot{\varepsilon}$ от 3 до 50 $с^{-1}$ наблюдается уменьшение η (примерно в 4 раза), как в обычных тиксотропных системах, то в дальнейшем отмечается ее заметный рост. При повышении влажности тиксотропный характер течения выражен менее заметно, чем в исходной суспензии сопоставимой влажности. Показатели η дефлокулированной суспензии при низких значениях $\dot{\varepsilon}$ при этом в 8–10 раз ниже, чем характерные для исходной. Введение диспергента позволяет повысить C_V от 0,50 до 0,65. Следует отметить, что для этих суспензий с высокодисперсным зерновым составом твердой фазы значение C_V = = 0,65 является высоким и сопоставимым с показателем для ВКВС.

Порошок глинозема СТС–30 в состав базовой ВКВС боксита* в количестве 10 и 30 % от общей массы по твердому вводили в увлажненном состоянии с последующим смешиванием, затем отливали образцы. При содержании глинозема 10 и 30 % показатели C_V смешанной ВКВС понижались до 0,68 и 0,65 по сравнению с исходным C_V = 0,70. Если для ВКВС с 10 % глинозема характер течения был близок к представленному на рис. 1, то для ВКВС с 30 % преобладал тиксотропный характер течения. Вследствие этого показатели пористости составили 17,5 и 21 % для отливок с 10 и 30 % глинозема соответственно.

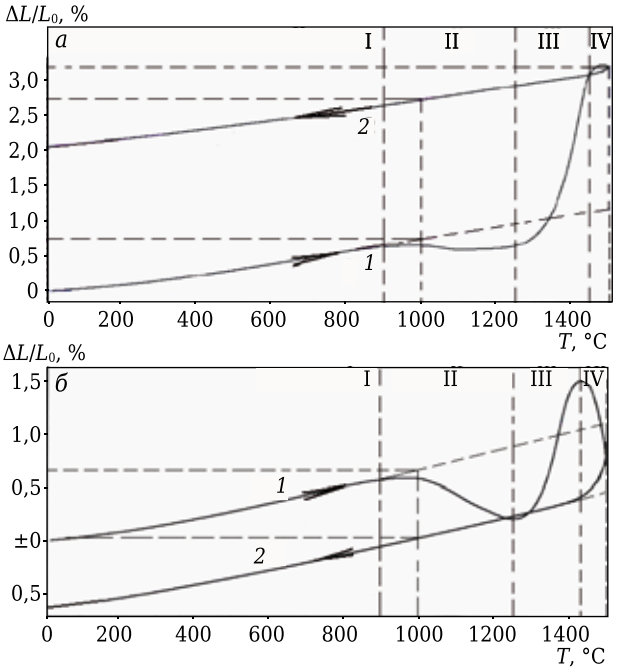


Рис. 3. Зависимость относительного изменения линейных размеров $\Delta L/L_o$ образцов на основе ВКВС боксита марки MID от температуры нагрева (*а*) и образцов, содержащих 30 % глинозема СТС-30 (*б*), в дилатометре при скорости ее повышения 5 °С/мин (*1*) и последующего произвольного охлаждения (*2*) (указано стрелками). Области температур: I — линейного расширения; II — преобладающей усадки; III — преобладающего роста; IV — спекания и усадки замуллитизированного материала

Если содержание Al_2O_3 и SiO_2 в исходной ВКВС боксита составляет 78,3 и 16,3 %, то в ВКВС с добавкой 10 и 30 % глинозема содержание Al_2O_3 повышается до 80,5 и 84,7, а SiO_2 понижается до 14,6 и 11,4 % соответственно. В соответствии с этим содержанием муллитообразующих оксидов Al_2O_3 и SiO_2 показатель кремнеземистого модуля (Al_2O_3/SiO_2) для исходной ВКВС боксита равен 4,8, а для ВКВС с 10 и 30 % дополнительного Al_2O_3 — 5,5 и 7,43 соответственно. Молярное соотношение Al_2O_3/SiO_2 для муллита 2,55 [9], поэтому из приведенных данных очевиден вывод о том, что в случае конечной муллитизации материалов его доля в них будет заметно различаться и ориентировочно составит 53, 46 и 34 %.

Следовательно, в конечном замуллитизированном материале на основе ВКВС боксита преобладающей фазой будет муллит, а при 30 %-ном содержании СТС-30 — корунд.

Введение высокодисперсного глинозема СТС-30 в ВКВС сопровождается существенным увеличением в их составе высокодисперсных частиц, что должно способствовать ускорению процесса спекания, а возможно, и муллитообразования. Из ориентировочного расчета следует, что в отливках с 30 % глинозема СТС-30 содержание частиц менее 1, 5 и 10 мкм составляет 19,5, 51 и 68 %, что на 20–25 % больше, чем в исходных отливках на основе ВКВС боксита.

СПЕКАНИЕ И МУЛЛИТИЗАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ В РЕЖИМЕ ИХ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАГРЕВА

В предшествующих статьях [14, 15] настоящей серии публикаций было показано, что эффективным методом изучения процессов спекания и вторичного муллитообразования является определение линейных изменений образцов в процессе их неизотермического нагрева при помощи высокотемпературного дилатометра системы «NetzschDil 402» (Германия). При этом во всем интервале температур (до 1500 °С) скорость нагрева принимается постоянной и составляет 5 °С/мин, или 300 °С/ч.

На рис. 3 представлена зависимость относительного изменения линейных размеров образцов на основе ВКВС боксита марки MID в процессе их нагрева до 1500 °С (кривые *1*) и последующего охлаждения (кривые *2*) и образцов, содержащих 30 % глинозема СТС-30.

Из рис. 3 следует, что относительно характера изменений линейных размеров образца в процессе нагрева до 1500 °С можно выделить четыре области температур. В первой из них

* В дальнейшем отливки и материалы без добавки глинозема будут обозначаться как состоящие из ВКВС боксита, хотя все они содержат 11 % ВДКС.

(I) до 900 °С отмечается линейное увеличение размеров, определяемое показателем теплового расширения материала. Во втором интервале температур (II) от 900 до 1300 °С протекает процесс спекания, сопровождаемый усадкой образца. Третий интервал температур (III) соответствует значительному росту образца, определяемому процессом муллитизации материала. Эффект увеличения размеров образца в процессе муллитизации преимущественно обусловлен уменьшением истинной плотности материала. На заключительном этапе повышения температуры в интервале от 1450 (*а*) или 1430 (*б*) до 1500 °С отмечается процесс спекания замуллитизированного материала.

С учетом практически прямолинейной зависимости коэффициента термического расширения высокоглиноземистых материалов от температуры количественно оценивать как усадку, так и рост образцов в процессе нагрева предложено [14, 15] при помощи экстраполированной прямой теплового расширения материала после 900 °С. Разница между экстраполированной прямой и кривой *1* показывает, что при неизотермическом нагреве образца (см. рис. 3, *а*) до 1000, 1100 и 1200 °С усадка в процессе спекания, протекающего в этом интервале температур, составляет 0,075, 0,2 и 0,3 % соответственно. При нагреве до 1300 °С начинает проявляться процесс муллитизации, что обусловливает некоторое уменьшение усадки (до 0,2 %). При повышении температуры до 1350 °С рост образца по сравнению с максимальной усадкой (при 1200 °С) составляет 0,3 %. Аналогичные показатели роста при достижении температуры 1400 и 1450 °С увеличиваются до 1,20 и 2,5 % соответственно. Однако по отношению к размеру исходного образца показатель роста заметно ниже. Это следует из обратного хода зависимости его линейных размеров в процессе охлаждения (кривая *2*), что обусловлено компенсацией предшествующей усадки.

Из рис. 3, *б* следует, что для образца, содержащего 30 % глинозема СТС-30, данные по усадке и росту (кривая *1*) существенно отличаются от аналогичных значений, представленных на рис. 3, *а*. Так, показатели усадки при температурах 1000, 1100, 1200 и 1300 °С составляют 0,10, 0,30, 0,55 и 0,59 % соответственно. Максимальное значение усадки при этом достигается после нагрева до 1250 °С и составляет 0,64 %, что в 2 раза превышает аналогичный показатель рис. 3, *а*.

В интервале температур от 1250 до 1430 °С отмечается рост образца, обусловленный его муллитизацией. По отношению к точке максимальной усадки (при 1250 °С) рост при 1430 °С составляет 1,3 %. Однако с учетом того, что при этом компенсируется предшествующая значительная усадка по отношению к экстраполированной прямой теплового расширения, рост уменьшается до 0,5 %. Отмеченные показатели роста существенно ниже, чем представленные на рис. 3, *а*. Значительная разница отмечается также в показателях температур интервала IV, соответствующего спеканию замуллитизированного материала. При этом значительная усадка (около 0,6 %) отмечается не только при повышении температуры нагрева с 1430 до 1500 °С, но и при понижении в процессе охлаждения в интервале 1500–1400 °С (0,3 %). Вследствие этого измеряемая усадка образца в процессе неизотермического нагрева до 1500 °С и последующего охлаждения составляет 0,62 %, что следует из разницы, соответствующей кривым *1* и *2* в области температур ниже 800 °С.

Следует отметить, что в процессе неизотермического нагрева до 1500 °С достигается практически полное образование вторичного муллита [8, 13–15].

Из данных, представленных на рис. 3, *а*, следует, что с учетом скорости нагрева 5 °С/мин (или 300 °С/ч) продолжительность пребывания образца в интервале II, соответствующем первичному спеканию (или усадке) составляет 1 ч, а в интервале III (муллитизации) — 30–35 мин. Косвенным доказательством того, что за этот период (30 мин) в интервале температур III (см. рис. 3, *а*) достигается практически полная муллитизация материала, являются данные о влиянии повторного изотермического нагрева того же, что и на рис. 3, *а*, образца до 1500 °С на показатели изменения линейных размеров (рис. 4).

Из последнего следует, что в процессе нагрева до 1400 °С отмечается практически прямолинейная зависимость теплового расширения образца без каких-либо признаков усадки или роста, соответствующего возможной дополнительной муллитизации. При достижении 1400 °С происходит дополнительное (по сравнению с представленным на рис. 3) спекание, сопровождаемое заметной усадкой. Усадка отмечается как при повышении температуры с 1400 до 1500 °С, так и в процес-

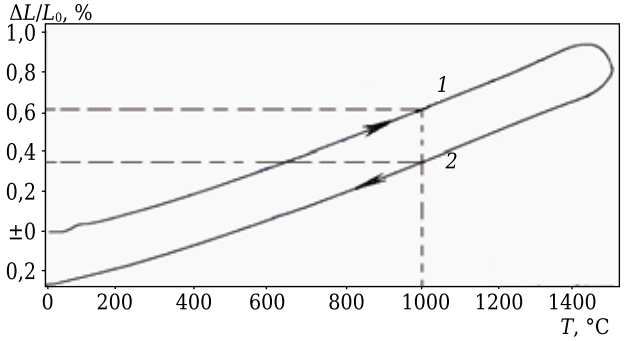


Рис. 4. Зависимость относительного изменения линейных размеров $\Delta L/L_0$ образца на основе ВКВС боксита марки MID от температуры повторного нагрева в дилатометре при скорости ее повышения 5 °С/мин (*1*) и последующего произвольного охлаждения (*2*)

се охлаждения в том же температурном интервале. Дополнительная усадка при повторном неизотермическом нагреве, как это следует из сопоставления прямых 1 (нагрев) и 2 (охлаждение) рис. 4, составляет 0,24 %.

Из сопоставления прямой *2* рис. 3, *а*, а также прямых *1* и *2* рис. 4 следует, что показатель относительного теплового расширения образца в интервале температур от 20 до 1000 °С около 0,65 %. Исходя из предыдущих исследований [14, 15] и приведенных на рис. 3, 4 данных можно предположить, что исследуемый материал как после первичного, так и после вторичного нагрева характеризуется содержанием муллита 50–55 %.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОБЖИГА НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

Опытные образцы в виде отливок размерами 10 × 10 × 80 мм после их сушки подвергали обжигу в интервале 900–1600 °С с изотермической выдержкой 1 ч. После обжига образцов определяли их линейную усадку или рост, открытую пористость и плотность, а также предел прочности при изгибе.

На рис. 5 показана зависимость относительного изменения размеров образцов (усадки *YL* или роста P) образцов на основе ВКВС боксита (*1*) и содержащих 10 (*2*) и 30 % (*3*) реактивного глинозема СТС–30 от температуры обжига 900–1600 °С с изотермической выдержкой 1 ч.

После термообработки при 900 °С зафиксирована незначительная усадка (от 0,04 % для кривой *1* до 0,11 % для кривой *3* рис. 5). Усадка существенно возрастает после обжига при 1000 °С (0,33–0,45 %). В интервале температур обжига 1100–1200 °С для образцов всех составов значения *YL* находятся в относительно узком интервале значений (0,4–0,6 %). Обусловлено это тем, что при 1150–1200 °С, как это отмечено в предшествующих исследованиях [11–15], параллельно со спеканием начинается процесс муллитизации, который в определенной степени тормозит усадку.

Заметный рост образцов всех составов отмечается после их обжига при 1250 °С. Показатель находится в узком интервале (0,30–0,34). Таким образом, в интервале температур 1200–1250 °С за счет роста, обусловленного протеканием муллитизации, общий рост образцов различного состава (с учетом компенсации предшествующей усадки) колеблется от 0,7 до 0,9 %.

Заметная разница в показателях роста образцов отмечается после их обжига при 1300 °С. Если для образца исходного состава (кривая *1*) рост составляет 1,1 %, то для образца, содержащего 30 % глинозема СТС-30, — только 0,46 %. Значительно большая разница между показателями роста образцов, соответствующих кривым *1* и *2* рис. 5, после их обжига при 1400 °С (2,34 и 1,5 % соответственно). Для образца с содержанием 30 % глинозема (см. рис. 5, кривая *3*) при этой температуре обжига отмечается заметная (0,17 %) усадка.

В результате обжига образцов всех составов при 1500 °С происходит заметное спекание уже замуллитизированного материала, в связи с чем показатели роста, соответствующие кривым *1* и *2*, понижаются до 1,58 и 0,22 %, а в соответствии с кривой *3* значение усадки достигает 1,89 %. При максимальной температуре обжига 1600 °С характерно значительное спекание образцов всех составов, вследствие чего усадка образцов, соответствующих кривым *2* и *3* рис. 5, достигает 1,38 и 3,36 %, а у образца исходного состава (кривая *1*) показатель роста уменьшается до 0,4 %.

Как следует из рис. 6, характер зависимости $П_{отк}$ образцов от температуры обжига в значительной мере находится в соответствии с аналогичными показателями усадки или роста образцов соответствующего состава. Исходные образцы (обжиг при 900 °С) характеризуются различными показателями исходной пористости — от 15,9 % (кривая *1*) до 21 % (кривая *3*). Разница в показателях $П_{отк}$ практически сохраняется при повышении температуры обжига до 1200 °С. При этом по сравнению с исходной $П_{отк}$ при 900 °С показатели ее уменьшаются примерно на 1,5 %, что находится в соответствии со значениями линейной усадки (см. рис. 5).

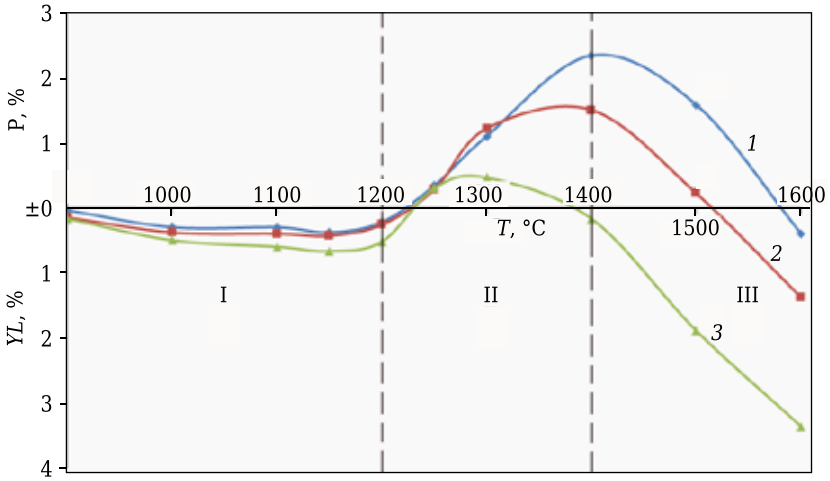


Рис. 5. Влияние температуры обжига на показатели линейных изменений (усадки и роста) образцов на основе боксита марки MID (*1*), а также образцов с содержанием 10 (*2*) и 30 % (*3*) реактивного глинозема СТС-30; I, II, III — интервалы температур преимущественного спекания, преобладающей муллитизации (или роста); спекания (или усадки) замуллитизированного материала

Заметный рост $П_{отк}$ отмечается после обжига образцов при 1250 °С, при повышении температуры обжига до 1300 °С он существенно увеличивается. Максимальные показатели роста $П_{отк}$ для образцов, соответствующих кривым *1* и *2*, достигаются после обжига при 1400 °С, а для соответствующих кривой *3* — при 1300 °С. Характерно, что максимальный рост $П_{отк}$ при указанных температурах обжига отмечен для кривой *1* (4,9 %), а для кривых *2* и *3* он весьма близок (2,1–2,2 %). Это может свидетельствовать о различном содержании образующегося в этих материалах муллита.

Для образцов всех составов существенное спекание отмечается при повышении температуры обжига до 1500 и 1600 °С. Характерно, что в конечном итоге образцы, содержащие 10 и 30 % глинозема, спекаются до значений $П_{отк}$, равных 2,2 и 1,6 %, тогда как для исходного образца (без добавки глинозема) $П_{отк}$ после обжига при 1600 °С понижается только до 7,6 %. Отмеченные данные находятся в соответствии с значениями усадки (см. рис. 5).

Как следует из рис. 6, *б,* кажущаяся плотность образцов после минимальной температуры их термообработки (900 °С) характеризуется достаточно близкими значениями в пределах от 2,86 (кривая *3*) до 2,89 г/см^3 (кривые *1*, *2*). В отличие от существенно большей разницы показателей $П_{отк}$ (см. рис. 4, *а*) в данном случае эффект уменьшения $\rho_{каж}$ объясним существенно большим значением истинной плотности усредненной твердой фазы образцов, содержащих добавки глинозема СТС-30, плотность которого около 3,98 г/см^3. Максимальные значения $\rho_{каж}$ образцов всех составов соответствуют температуре обжига 1100 и 1150 °С. Некоторое снижение $\rho_{каж}$, свидетельствующее о начальной стадии муллитизации, отмечается уже при повышении температуры обжига до 1200 °С.

Резкое падение показателей $\rho_{каж}$ образцов, соответствующих кривым *1* и *2*, наблюдается в интервале температур обжига 1250–1400 °С. Если для них минимальные значения $\rho_{каж}$ соответствуют температуре обжига 1400 °С, то для образцов с содержанием 30 % глинозема (кривая *3*) она понижается до 1300 °С. Минимальные значения $\rho_{каж}$, свидетельствующие об окончательной или преимущественной стадии муллитизации, отмечаются для образцов исходного (без введения глинозема) состава (2,68 г/см^3). Для образцов, содержащих 10 и 30 % СТС-30, эти значения существенно выше и составляют 2,75 и 2,73 г/см^3 соответственно. Если для образцов, соответствующих кривой *3*, резкий рост $\rho_{каж}$ свидетельствует о спекании замуллитизированного материала, отмеченном при 1400 °С, то для образцов, соответствующих кривым *1* и *2*, — при 1500 °С. Максимальные показатели $\rho_{каж}$ образцов всех составов достигаются после их обжига при 1600 °С. При этом между ними отмечается существенно большая разница, чем по показателям $П_{отк}$ (см. рис. 6, *а*). Так, если для образцов исходного состава (кривая *1*) $\rho_{каж}$ составляет 2,91 г/см^3, то для образцов с 10 и 30 % глинозема $\rho_{каж}$ увеличивается до 3,01 и 3,16 г/см^3 соответственно, что обусловлено их различными пористостью, и истинной плотностью.

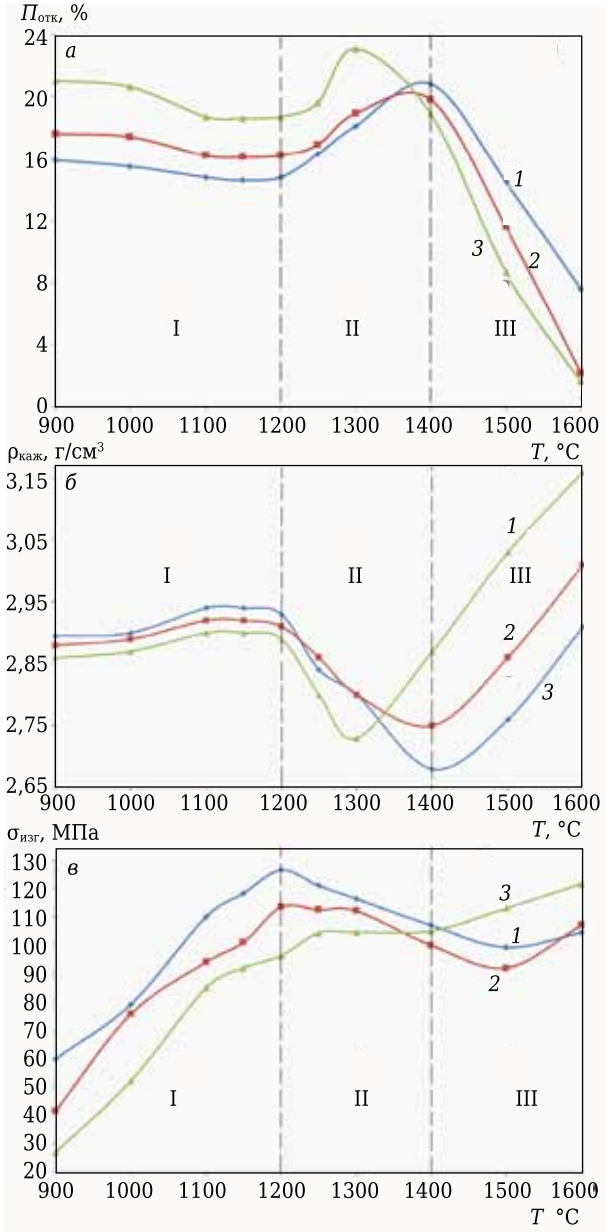


Рис. 6. Влияние температуры обжига T на открытую пористость $П_{отк}$ (*а*), кажущуюся плотность $\rho_{каж}$ (*б*) и предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ (*в*) образцов на основе ВКВС бокситового шамота марки MID (*1*), а также образцов с дополнительным содержанием 10 (*2*) и 30 % (*3*) глинозема СТС-30; I–III — интервалы температур

Данные, характеризующие зависимость предела прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ от температуры обжига образцов из ВКВС на основе бокситового шамота марки MID с содержанием 11 %

ВДКС (см. рис. 6, кривая *1*), а также с дополнительным содержанием 10 и 30 % глинозема марки СТС-30 (см. рис. 6, кривые *2*, *3*), представлены на рис 6, *в*. Максимальная разница (в 2,2 раза) между показателями $\sigma_{изг}$ образцов, соответствующих кривым *1* и *3* рис. 6, отмечается после термообработки при 900 °С, что преимущественно определяется различной исходной пористостью этих материалов. После обжига при 1100 °С эта разница уменьшается до 30 %. Максимальные значения показателей $\sigma_{изг}$ для материалов, соответствующих кривым *1–3* рис. 6, достигаются при температуре обжига 1200, 1200–1300 и 1200–1400 °С соответственно. Заметное падение $\sigma_{изг}$ (см. рис. 6, кривая *1*), обусловленное образованием вторичного муллита, отмечается уже после обжига при 1300 °С, а для образцов, соответствующих кривым *2* и *3* рис. 6, температура аналогичного падения $\sigma_{изг}$ повышается до 1400 °С. Для материала с максимальным содержанием Al_2O_3 (см. рис. 6, кривая *3*) отмеченное для образцов, соответствующих кривым *1* и *2* рис. 6, падение прочности отсутствует. Как следует из данных рис. 5, при температуре обжига 1500 °С наблюдается значительная усадка материалов всех составов, свидетельствующая о спекании предварительно замуллитизированного материала. Однако несмотря на это показатели $\sigma_{изг}$ материалов, соответствующих кривым *1* и *2* рис. 6, понижаются. И только при повышении температуры обжига до 1600 °С, сопровождаемом понижением $П_{отк}$ до 7,5 % (см. рис. 6, кривая *1*) и 2 % (см. рис. 6, кривая *2*), отмечается некоторый рост $\sigma_{изг}$. Однако и эти значения уступают показателям после обжига при более низких (1200–1350 °С) температурах.

Следует отметить, что разница в уровне показателей $\sigma_{изг}$ для материалов всех составов после их обжига в области 1100–1250 °С определяется преимущественно их пористостью, что следует из данных, представленных на рис. 7.

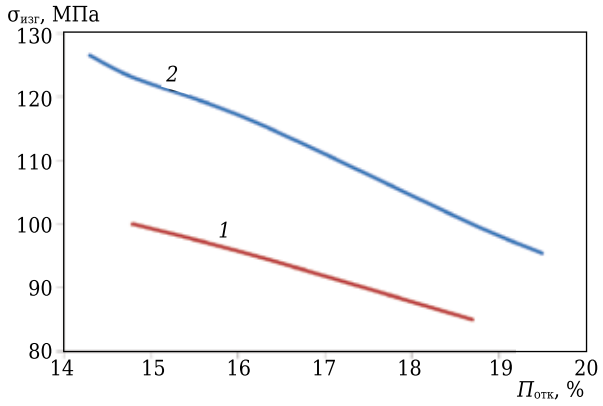


Рис. 7. Влияние открытой пористости $П_{отк}$ образцов различного состава (см. рис. 6) на показатели $\sigma_{изг}$ после изотермического обжига при 1100 (*1*) и 1200 °С (*2*)

СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПЕКАНИЯ И МУЛЛИТИЗАЦИИ В РЕЖИМАХ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАГРЕВА И ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ВЫДЕРЖКИ

Для получения дополнительной информации, касающейся механизма спекания и образования вторичного муллита, а также для определения специфических в этом отношении интервалов температур, как показано в статьях [14, 15], представляются целесообразными сопоставление и анализ уровней линейных изменений образцов (усадки или роста) при сопоставимых температурах в случае неизотермического нагрева (см. рис. 3) и изотермической выдержки при обжиге образцов (см. рис. 5, 6). При этом исходили из того, что скорость подъема температуры в дилатометре, а также в процессе нагрева до заданной температуры изотермической выдержки при обжиге образцов была одной и той же (5 °С/мин, или 300 °С/ч).

В связи с этим вполне обоснованно можно считать, что обожженные образцы перед началом изотермической выдержки характеризовались такими же показателями усадки или роста, как и образцы при нагреве в дилатометре до соответствующей температуры. В соответствии с изложенным сопоставительный анализ показателей усадки (спекания) или роста (муллитизации) проведен применительно к поведению образцов двух составов.

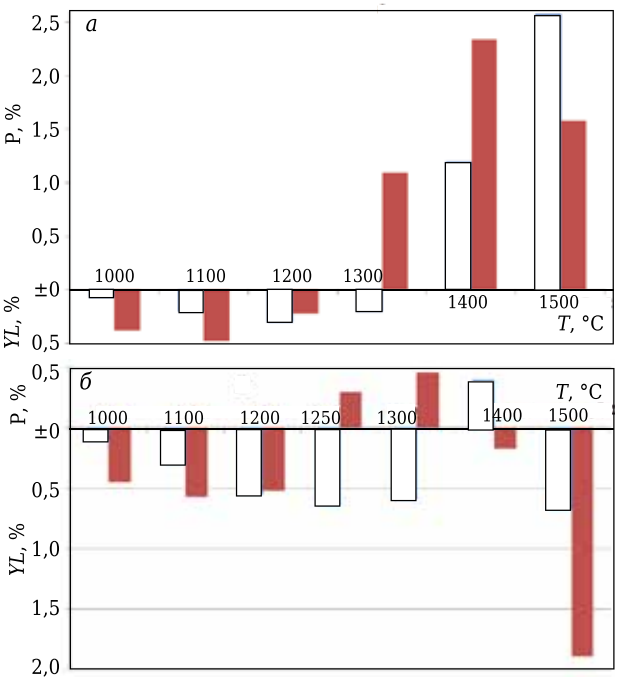


Рис. 8. Влияние температуры неизотермического нагрева (□) и изотермической выдержки на протяжении 1 ч (■) для образцов на основе ВКВС бокситового шамота MID (*а*), а также образцов с дополнительным содержанием 30 % глинозема СТС-30 (*б*)

На рис. 8 представлены сопоставительные данные по показателям усадки *YL* и роста P образцов на основе ВКВС боксита марки MID (рис. 8, *а*) в режиме неизотермического нагрева до заданной температуры согласно дилатометрическим данным (см. рис. 3), а также образцов с содержанием 30 % СТС-30 (рис. 8, *б*) и зависимости тех же показателей от температуры обжига с изотермической выдержкой 1 ч.

Из данных, представленных на рис. 8, *а*, следует, что при температурах неизотермического нагрева до 1000 и 1100 °С показатели усадки существенно ниже, чем при тех же температурах изотермического обжига. При указанных температурах усадка на стадии нагрева 20 и 41 % от показателей на стадии обжига.

По мере повышения температуры эта взаимосвязь меняется. При 1200 °С на стадии нагрева усадка на 35 % превышает аналогичный показатель для образца изотермического обжига. Данное различие объясняется тем, что при этой температуре существенным становится процесс муллитизации. Поэтому за счет эффекта роста уменьшается усадка обожженного материала по сравнению с образцом на стадии его неизотермического нагрева. При неизотермическом нагреве этот процесс в образце отсутствует из-за незначительной продолжительности его пребывания в области «активных» с точки зрения возможного муллитообразования температур (1150–1200 °С). Данный эффект проявляется при нагреве до 1300 °С. Это следует из сопоставления показателей усадки при 1200 и 1300 °С. В последнем случае усадка в 1,5 раза ниже, чем при существенно меньшей (1200 °С) температуре. Из отмеченного различия следует вывод о том, что при скорости нагрева 5 °С/мин, или 300 °С/ч, примерно 30-мин пребывания образца в интервале температур 1150–1300 °С достаточно для заметной муллитизации материала. В процессе последующего обжига при этой температуре на протяжении 1 ч протекает процесс интенсивной муллитизации, сопровождаемый ростом образца на 1,1 %.

При 1400 °С неизотермического нагрева отмечается значительный (1,2 %) рост образца, который существенно увеличивается (до 2,34 %) на стадии изотермического обжига при 1400 °С. Из этих данных следует, что за 50-мин нагрев (с 1150 до 1400 °С) достигается показатель роста (или муллитизации), сопоставимый с таковым при последующем изотермическом обжиге при 1400 °С.

При температуре неизотермического нагрева 1500 °С рост образца достигает максимального значения 2,58 %, что заметно выше не только этого значения образца после изотермического обжига (1,58 %), но и при 1400 °С (2,34 %). Понижение значения роста образца после 1500 °С по сравнению с ростом при 1400 °С обусловлено спеканием замуллитизированного материала, сопровождаемым, как это показано на рис. 6, кривая *1*, существенной усадкой.

Из представленных на рис. 8, *б* аналогичных данных для образцов с содержанием 30 % глинозема СТС-30 очевидно их существенное отличие от результатов исследования образцов на основе ВКВС боксита (рис. 8, *а*). Если при температурах неизотермического нагрева и изотермического обжига 1000 и 1100 °С доля усадки при спекании для образцов неизотермического нагрева составляет 0,2 и 0,52 % по отношению к этому показателю обожженных образцов, то уже при 1200 °С образец после неизотермического нагрева характеризуется несколько большим значением усадки, чем обожженный при этой же температуре.

Кардинальное различие показателей характерно для 1250 °С. Если при неизотермическом нагреве достигается максимальная усадка при спекании (0,64 %), то после изотермического обжига отмечается заметный (0,3 %) рост, свидетельствующий о значительной муллитизации материала, особенно с учетом того, что реальный рост с учетом компенсации предшествующей усадки составляет 0,94 %. При 1300 °С неизотермического нагрева соотношение показателей усадки и роста аналогично таковому при 1250 °С.

При повышении температуры нагрева или обжига до 1400 °С ситуация изменяется на обратную — неизотермический нагрев сопровождается значительным (0,4 %) ростом образца (а с учетом компенсации предшествующей усадки 1,04 %), а изотермический обжиг — его заметным спеканием (усадка 0,2 %).

Значительное спекание материала в процессе неизотермического нагрева отмечается при 1500 °С (уменьшение размера образца после охлаждения по сравнению с исходным на 0,62 %). Измеряемый показатель усадки обожженного при 1500 °С образца составляет 1,9 %.

Учитывая представленные на рис. 8 данные, можно предположить, что при неизотермическом нагреве интенсивный и преобладающий процесс муллитизации материала ограничивается интервалом 1300–1430 °С (продолжительность нагрева в этом интервале 26 мин). При изотермическом обжиге с выдержкой 1 ч интервал температур преобладающей муллитизации образца смещается в область 1200–1300 °С (см. рис. 6).

Таким образом, изучено влияние температуры неизотермического нагрева до 1500 °С и температуры обжига с изотермической выдержкой 1 ч на процессы спекания и муллитизации материалов на основе ВКВС боксита, а также содержащих 10 и 30 % реактивного глинозема СТС-30. Для материалов всех изученных составов характерны интервалы температур преимущественного спекания

(900–1200 °С), преобладающей муллитизации, сопровождаемой ростом образцов (1200–1400 °С), спекания (усадки) замуллитизированного материала (1400–1600 °С). Для материалов, содержащих реактивный глинозем, достигнуты значения открытой пористости около 2 %. Обнаружено, что значительная степень спекания или муллитизации материалов достигается уже на стадии неизотермического нагрева со скоростью 300 °С/ч еще до начала изотермической выдержки при заданной температуре обжига.

(*Продолжение следует*)

Библиографический список

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

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

3. ***Пивинский, Ю. Е.*** Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий в системе боксит – кварцевое стекло / *Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон* // Новые огнеупоры. — 2002. — № 5. — С. 19–26.

4. ***Пивинский, Ю. Е.*** Изучение процессов прессования высокоглиноземистых керамобетонов. 3. Влияние технологических добавок на уплотнение и свойства матричных систем боксит – кварцевое стекло / *Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, Петр В. Дякин* // Новые огнеупоры. — 2006. — № 4. — С. 126–133.

Pivinskii Yu. E. Pressure-molded high alumina ceramic castables. 3. Effect of processing additives on pressure — induced compaction and properties of bauxite-quartz glass matrix systems / *Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, Petr V. Dyakin* // Refractories and Industrial ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 2. — P. 132–138.

5. ***Пивинский, Ю. Е.*** Неформованные огнеупоры. В 2 т. Т. 1. Кн. 1. Общие вопросы технологии / *Ю. Е. Пивинский*. — М. : Теплоэнергетик, 2003. — 448 с.

6. ***Пивинский, Ю. Е.*** Изучение процессов прессования высокоглиноземистых керамобетонов. Часть 1. Уплотнение и свойства матричных систем на основе смешанных ВКВС состава: боксит, кварцевое стекло, технический глинозем / *Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, С. В. Вихман, Петр В. Дякин* // Новые огнеупоры. — 2005. — № 5. — С. 39–44.

Pivinskii, Yu. E. Pressure-molded high alumina ceramic castables. 1. Compaction and Properties of Matrix Systems Based on Mixed HCBS of Composition: Bauxit, QuartzGlass, and Commercial Alumina / *Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, S. V. Vikhman, Petr V. Dyakin* // Refractories and Industrial ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 3. — P. 220–224.

7. ***Пивинский, Ю. Е.*** Изучение процессов прессования высокоглиноземистых керамобетонов. 2. Уплотнение и свойства материалов на основе пластифицированных ВКВС боксита, реактивного глинозема и их бинарных смесей / *Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, С. В. Вихман, Петр В. Дякин* // Новые огнеупоры. — 2005. — № 11. — С. 25–31.

Pivinskii, Yu. E. Pressure-molded high-alumina ceramic castables. 2. Compaction and properties of materials based on plasticized bauxite HCBS, reactive alumina, find their binary mixtures / *Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, S. V. Vichman, Petr V. Dyakin* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 6. — P. 396–402.

8. ***Пивинский, Ю. Е.*** Новые огнеупорные бетоны и вяжущие системы — основополагающее направление в разработке, производстве и применении огнеупоров в XXI веке. Ч. 2. Керамические вяжущие и керамобетоны / *Ю. Е. Пивинский* // Огнеупоры и техническая керамика. — 1998. — № 3. — С. 15–24.

Pivinskii, Yu. E. New refractory concretes and binding systems: Basic trends of development, production, and use of refractories in the 21 st century. 2. Ceramic binders and castables / *Yu. E. Pivinskii* // Refractories and Industrial Ceramics. — 1998. — Vol. 39, № 3. — P. 91–99.

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

Pivinskii, Yu. E. Research in the Field of Preparing Molded and Unmolded Refractories Based on High-Alumina HCBS. Part 1. High-Alumina Bauxite as a Basic Raw Material Component / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, V. A. Perepelitsyn* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 344–350.

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

Pivinskii, Yu. E. Research in the Field of Preparing Molded and Unmolded Refractories Based on High-Alumina HCBS. Part 2. Properties of Starting Components and Castings Based on Composite Composition HCBS. Study of the Initial Stage of Sintering and Mullitization / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 5. — P. 544–550.

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

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

12. ***Пивинский, Ю. Е.*** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 4. Влияние добавок огнеупорной глины на свойства ВКВС композиционного состава, отливок и материалов на их основе / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин* // Новые огнеупоры. — 2016. — № 2. — С. 25–33.

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

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

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 5. Effect of firing temperature on properties of materials prepared from composite HCBS with addition of refractory clay / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 2. — P. 180–184.

14. ***Пивинский, Ю. Е.*** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 6. О процессе муллитизации и тепловом расширении материалов на основе ВКВС композиционного состава / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов* // Новые огнеупоры. — 2016. — № 6. — С. 31–38.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 6. Mullitization and thermal expansion of materials based on compound composition HCBS / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yr. Kolobov* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 297–303.

15. ***Пивинский, Ю. Е.*** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 7. О спекании и вторичном муллитообразовании материалов на основе ВКВС композиционного состава в процессе неизотермического нагрева и изотермического обжига / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин* // Новые огнеупоры. — 2016. — № 10. — С. 42–51.

16. ***Пивинский, Ю. Е***. Реология дилатантных и тиксотропных дисперсных систем / *Ю. Е. Пивинский*. — СПб. : РИО СПбГТИ(ТУ), 2001. — 174 с.

17. ***Пивинский, Ю. Е***. Диспергирующие (дефлокулирующие) глиноземы / *Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, Петр В. Дякин* // Новые огнеупоры. — 2004. — № 3. — С. 29–38.

Pivinskii, Yu. E. Dispersing (deflocculating) aluminas / *Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, Petr V. Dyakin* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2004. — Vol. 45, №. 3. — P. 201–209. ■

Получено 05.04.16
© Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ЕАМС — Европейский конгресс по высокотехнологичным материалам

г. Стокгольм, Швеция 22–24 августа 2017 г.

Темы Конгресса

- Наноматериалы и нанотехнологии
- Биоматериалы и Biodevices
- Энергетика и сбор урожая материалов
- Конструкционные материалы
- Вычислительные материалы
- Композиционные и керамические материалы
- Экологические и Зеленые материалы
- Наука и технологии полимеров
- Оптические, электронные и магнитные материалы
- Конструкционные и инженерные материалы

Параллельные мероприятия

- Глобальный форум по графену
- Биосенсоры и биоэлектроника
- Наногенераторы и Piezotronics

www.vbripress.com/eamc

Д. т. н. **А. В. Хмелёв** (✉)

Институт силикатных материалов Рижского технического университета, г. Рига, Латвия

УДК 666.762.11:666.9.022.6]:66.046.44

ПОЛУЧЕНИЕ МУЛЛИТ–TiC–ZrC-КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВЫМ СПОСОБОМ И ИХ СВОЙСТВА

Приведен фазовый состав синтезированных порошков карбида титана TiC и карбида циркония ZrC, показано развитие кристаллических фаз, микроструктуры, относительной плотности, открытой пористости, линейной усадки, твердости, прочности при сжатии муллит – TiC – ZrC-образцов с различным соотношением TiC и ZrC, спеченных плазменно-искровым способом в диапазоне 1200–1500 °C. Синтезированные порошки TiC и ZrC характеризуются интенсивной кристаллизацией фаз TiC и ZrC, спеченные образцы с различным соотношением TiC и ZrC характеризуются развитой муллитизацией в диапазоне 1200–1500 °C и постепенным развитием фаз TiC и ZrC до 1500 °C. Выше 1500 °C наблюдается развитие фазы TiC или ZrC в зависимости от соотношения TiC и ZrC в спекаемых материалах. Образцы, имеющие большую концентрацию TiC, характеризуются более плотно спеченной микроструктурой по сравнению с образцами, содержащими большее количество ZrC. Это способствует повышению относительной плотности, линейной усадки и снижению открытой пористости, формированию более твердых образцов с равномерным отпечатком вдавливания, не образующим вокруг себя повреждений, и с наибольшими показателями прочности при сжатии.

Ключевые слова: *муллит – TiC – ZrC-керамические материалы, плазменно-искровое спекание, свойства.*

ВВЕДЕНИЕ

Муллитовые и муллит–ZrO_2-керамические образцы, спеченные традиционным способом, хорошо зарекомендовали себя в качестве достаточно плотных, твердых материалов с относительно высокими физико-механическими показателями. Образцы характеризуются развитой кристаллизацией соответствующих фаз, которая достигается только при высоких температурах [1, 2]. Для получения аналогичных показателей свойств при меньших температурах и для повышения их значений с ростом температуры применяется ряд подходов: введение различных искусственных добавок [3] или компонента природного происхождения (глины) [4]; использование мелкодисперсных порошков, полученных помолом [5]; применение современных видов спекания, например плазменно-искрового [6]; регулирование размеров частиц через различные методы синтеза [7, 8].

Одним из современных направлений, позволяющих значительно улучшить физико-механические свойства различного вида оксидной керамики, в частности муллитовой или корундовой, является плазменно-искровое спекание соответствующего порошка оксида с относительно небольшим количеством порошка бескислородного вещества [9–11]. В результате в материале развиваются кристаллические фазы, повышается интенсивность спекания частиц, особенно порошков бескислородных веществ, и улучшаются физико-механические свойства материалов [9, 11]. Это позволяет получать ряд различных оксидно-бескислородных керамических материалов, например корундовый — BN [9], муллитовый — BN [10], муллитовый — TiC [11].

Увеличение концентрации порошка бескислородного вещества, в частности нитрида бора и карбида титана, в смеси с порошком оксида при повышении температуры приводит к снижению относительной плотности, линейной усадки, твердости и прочности при сжатии образцов [9–11]. Уменьшение значений данных физико-механических свойств вызывает также фазовая трансформация, например в нитриде бора с ростом температуры спекания [9, 10].

Цель работы — получение муллит–TiC–ZrC-образцов с различным соотношением карбида титана TiC и карбида циркония ZrC плазменно-искровым методом в диапазоне 1200–1500 °C из приготовленных смесей порошков Al_2O_3, SiO_2, TiC и ZrC, определение состава фаз синтезированных порошков TiC и ZrC, изучение состава кристаллических фаз, микроструктуры, относительной плотности, открытой пористости, линейной усадки, твердости и прочности при сжатии образцов с различным соотношением TiC и ZrC.

✉
А. В. Хмелёв
E-mail: aleksejs_hmelovs@ktf.rtu.lv

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика получения смеси Al_2O_3 и SiO_2, порошков TiC и ZrC

Для приготовления смеси порошков использовали Al_2O_3 (Aldrich, Belgium, чистота 97,5 %) и SiO_2 (Merck, Germany, чистота 97,5 %). Компоненты тщательно взвешивали в весовой пропорции

(см. таблицу), отвечающей стехиометрии муллита, равной 3:2, и перемешивали в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение ~10 мин с получением однородной смеси.

Синтез порошков TiC и ZrC проводили в плазмохимической установке в вакууме при 1600 °С в течение 1 ч с использованием порошков TiO_2 (Aldrich, Belgium, чистота 98,0 %), ZrO_2 (Aldrich, Belgium, чистота 98,5 %) и углерода (Merck, Germany, чистота 97,5 %) по реакциям:

$TiO_2 + 2C \rightarrow TiC + CO_2$ и $ZrO_2 + 2C \rightarrow ZrC + CO_2$.

Порошки TiC и ZrC перемешивали в указанных в таблице весовых пропорциях в планетарной мельнице RETSCH PM 400 в течение ~10 мин с получением однородных смесей. Пропорции компонентов в исходных смесях показаны в таблице.

Полученную смесь порошков Al_2O_3 и SiO_2 перемешивали с приготовленной смесью порошков TiC и ZrC в планетарной мельнице RETSCH PM 400 в течение ~10 мин с получением однородных смесей для их спекания.

Полученные смеси компонентов насыпали в графитовую пресс-форму диаметром 30 мм и спекали плазменно-искровым методом (SPS, Summimoto, model SPS 825. CE, Dr. Sinter, Japan) в вакууме (6 Па), с нагрузкой прессования 30 МПа, выдержкой 2 мин в температурном диапазоне 1200–1500 °С со скоростью нагрева 100 °С/мин.

Методика определения свойств полученных порошков и спеченных образцов

Фазовый состав синтезированных порошков и спеченных образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа (model PANAlytical X'Pert PRO) с Cu K_α-излученим, с интервалом сканирования $2\theta = 10 \div 60°$ и со скоростью вращения гониометра 2 град/мин.

Микроструктуру спеченных образцов определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM, модель JSM-T200, Japan).

Относительную плотность образцов определяли как соотношение кажущейся плотности образцов к их теоретической плотности и рассчитывали по формуле

$$\rho = \rho_{каж} / \rho_{теор} \cdot 100,$$

где ρ — относительная плотность, %; $\rho_{каж}$ — кажущаяся плотность, г/см^3, определяемая гидростатическим взвешиванием (методом Архимеда); $\rho_{теор}$ — теоретическая плотность, г/см^3, теоретическая плотность муллита 3,17 г/см^3, TiC 4,93 г/см^3, ZrC 6,73 г/см^3.

Открытую пористость образцов определяли гидростатическим взвешиванием (методом Архимеда) и рассчитывали по формуле

$$\varphi = m_o - m_1/m_o \cdot 100,$$

где φ — открытая пористость, %; m_o — масса образца, насыщенного водой, г; m_1 — масса сухого образца, г.

Линейную усадку рассчитывали как разницу размеров диаметра образцов до и после спекания и определяли по формуле

$$\Delta l = l_o - l_1/l_o \cdot 100,$$

где Δl — линейная усадка, %; l_o — диаметр образца до плазменно-искрового спекания, мм, l_o = = 30 мм; l_1 — диаметр образца после плазменно-искрового спекания, мм.

Полученные данные об относительной плотности, открытой пористости и линейной усадке для каждого из составов (см. таблицу), спеченных при конкретной температуре, отображались как среднее значение из 5 измерений.

Твердость по Виккерсу определяли вдавливанием в образец алмазной пирамидки правильной квадратной формы с углом между ее гранями 136°, с выдержкой при нагрузке 10–15 с. Для этих целей применяли установку «MicroDuromat 3500», с помощью которой получали фото отпечатков вдавливания при нагрузке. Твердость по Виккерсу рассчитывали по формуле

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

где HV — твердость по Виккерсу, ГПа; P — нагрузка, приложенная к поверхности испытуемого образца, кг/см^2, P = 5 кг/см^2; S — площадь поверхности отпечатка, оставленного после вдавливания пирамидки, мм^2; d — длина диагонали отпечатка, мм.

Площадь поверхности отпечатка рассчитывали следующим образом:

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

Предел прочности при сжатии спеченных образцов определяли с использованием оборудования «TONI Technik TT 0995». Для испытаний использовали образцы цилиндрической формы высотой 3 см и диаметром 30 мм с плоскопараллельными поверхностями. Испытания проводили при нагрузке 0,5 Н/(мм^2·с).

Измерения твердости по Виккерсу и предела прочности при сжатии проводили при 20 ± 2 °С, полученные результаты для каждого из составов (см. таблицу), спеченных при конкретной температуре, отображали как среднее значение из 5 измерений.

Пропорции компонентов в исходных смесях

Составы	Масса компонентов, г, на 100 г смеси			
	$3Al_2O_3$ / $2SiO_2$	20 мол. % TiC / 80 мол. % ZrC	50 мол. % TiC / 50 мол. % ZrC	80 мол. % TiC / 20 мол. % ZrC
M20TiC80ZrC	71,8 / 28,2	12,72 / 87,28	–	–
M50TiC50ZrC	71,8 / 28,2	–	36,90 / 63,10	–
M80TiC20ZrC	71,8 / 28,2	–	–	69,97 / 30,03

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Развитие состава фаз порошков TiC и ZrC, синтезированных плазмохимическим способом, показано на рентгенограммах (рис. 1).

Состав фаз синтезированных порошков TiC и ZrC представлен в основном развитыми дифракционными максимумами TiC и ZrC с незначительным количеством оксикарбида титана и циркония. Данные фазы являются нестехиометрическими составами TiC и ZrC, содержащими определенное количество непрореагировавших порошков TiO_2, ZrO_2 и C.

Состав фаз образцов, спеченных плазменно-искровым методом в диапазоне 1200–1500 °C из смесей исходных компонентов, показан на рис. 2, *а*–*в*.

Повышение температуры с 1200 до 1500 °C способствует развитию муллитизации в образцах с различным соотношением TiC и ZrC (см. таблицу), причем наиболее интенсивно при 1200 и 1300 °C. Дифракционные максимумы данной фазы формируются при 1400 и 1500 °C. Это объясняется вязкотекучим (пластическим) состоянием спекаемых порошков Al_2O_3 и SiO_2 и связанным с этим более активным переносом вещества между частицами порошков, что способствует интенсивному структурированию и образованию стехиометрического состава данной фазы. Из анализа рентгенограмм образцов (см. рис. 2, *а*–*в*) видно, что взаимодействия муллитовой фазы с фазами карбида титана и карбида циркония в диапазоне 1200–1500 °C не происходит, поскольку не образуется продуктов распада муллита, продуктов окисления (восстановления) TiC и ZrC.

Повышение температуры с 1200 до 1400 °C способствует постепенному развитию фаз TiC и ZrC в образцах с различным соотношением этих карбидов (см. таблицу), при этом формирования новых дифракционных максимумов данных фаз на рентгенограммах образцов (см. рис. 2, *а*–*в*) не наблюдается. Различается количественное соотношение дифракционных максимумов данных фаз в диапазоне 1200–1400 °C в зависимости от пропорций TiC и ZrC в спекаемых материалах (см. таблицу). В образцах состава M80TiC20ZrC, спеченных при 1500 °C, наблюдается одновременное развитие фаз TiC и ZrC, причем развитие фазы TiC более интенсивное (см. рис.

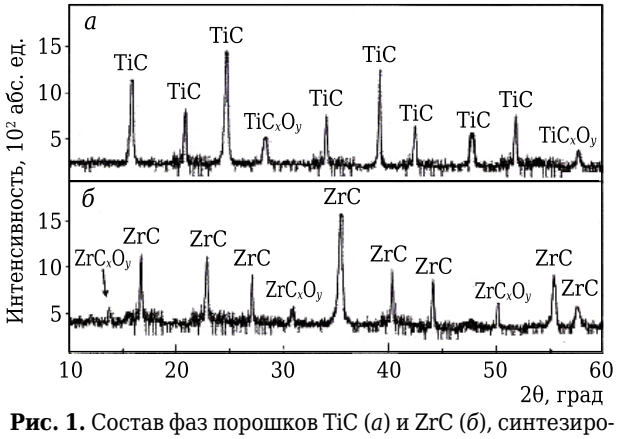


Рис. 1. Состав фаз порошков TiC (*а*) и ZrC (*б*), синтезированных плазмохимическим способом при 1600 °C: TiC_xO_y — оксикарбид титана; ZrC_xO_y — оксикарбид циркония

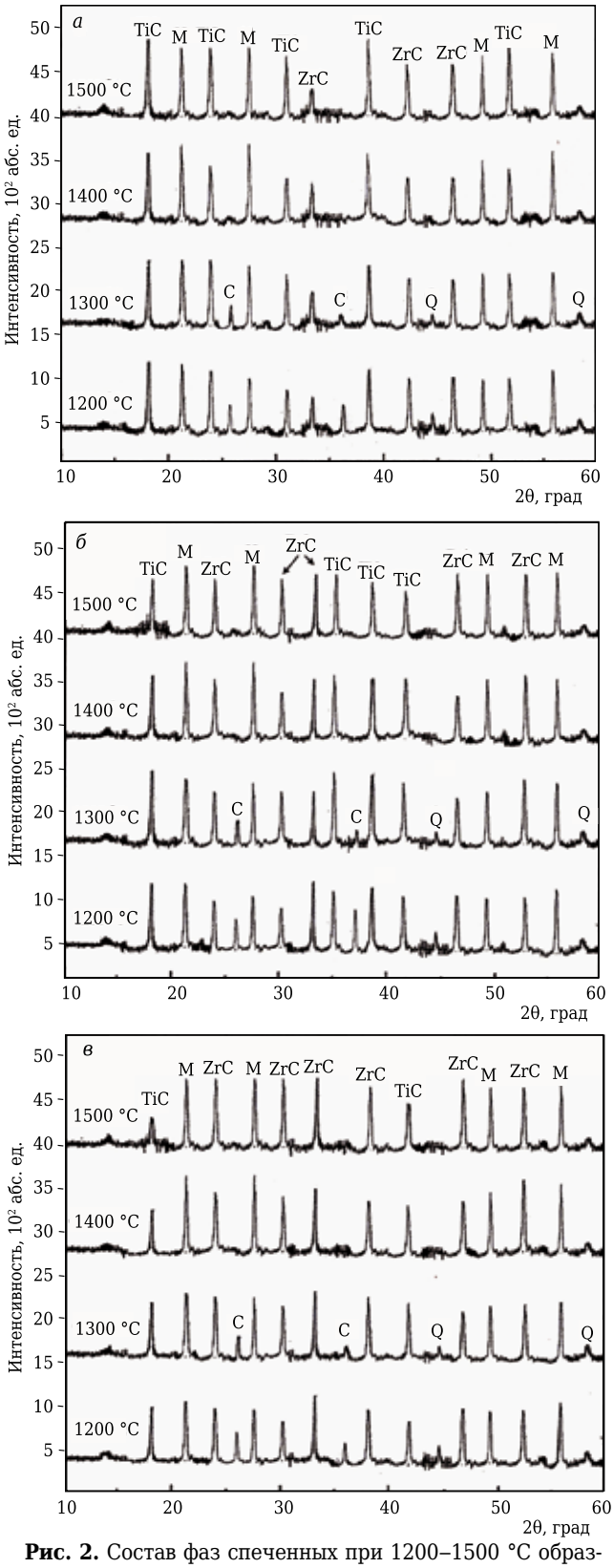


Рис. 2. Состав фаз спеченных при 1200–1500 °C образцов: *а* — состав M80TiC20ZrC; *б* — M50TiC50ZrC; *в* — M20TiC80ZrC; M — муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$); C — α-Al_2O_3; Q — SiO_2 (кварц)

2, *а*). Это явление связано с формированием и соответствующим развитием твердых растворов (фаз внедрения) TiC и ZrC. Различия в развитии данных твердых растворов (фаз внедрения) связаны с размерами катионов титана, которые меньше размеров катионов циркония. Это способствует более активному замещению катионов Zr^{4+} на катионы Ti^{4+} при диффузии катионов титана в кристаллическую решетку ZrC.

На рентгенограммах спеченных при 1500 °С образцов составов M50TiC50ZrC и M20TiC80ZrC (см. рис. 2, *б*, *в*) по сравнению с фазовым составом образца M80TiC20ZrC (см. рис. 2, *а*) наблюдаются изменения в количественном соотношении и в развитии дифракционных максимумов TiC и ZrC, связанные с увеличением количества и интенсивности дифракционных максимумов ZrC с противоположными результатами относительно TiC. Изменения более сильно выражены в спеченном при 1500 °С образце состава M20TiC80ZrC (см. рис. 2, *в*). При этом в образце состава M50TiC50ZrC (см. рис. 2, *б*) сохраняется повышенное развитие фазы TiC вследствие формирования соответствующего твердого раствора (фазы внедрения).

В целом образование твердых растворов (фаз внедрения) TiC и ZrC в ходе плазменно-искрового спекания происходит при достаточно высокой температуре (1500 °С). Это обусловлено трудностями деформации и перестраивания кристаллических решеток фаз TiC и ZrC из-за наличия в них сильно выраженных ковалентных связей.

Микроструктура спеченных плазменно-искровым способом при 1400 °С образцов показана на рис. 3.

Микроструктура спеченного образца состава M80TiC20ZrC представлена плотно спеченными областями различного размера, по-видимому, в виде оксидной (муллитовой) фазы, относительно спеченными областями, расположенными между оксидной фазой и отдельными, видимо, кристаллическими образованиями (зернами) TiC или ZrC и менее спекшимися зернами TiC и ZrC. Формирование плотно спеченных областей оксидной фазы связано с большим коэффициентом диффузии в совокупности с развитыми пластическими свойствами данной фазы в ходе плазменно-искрового спекания по сравнению с этими показателями на границе оксидной фазы и зерен TiC и ZrC. Наименее развиты данные процессы на границах зерен TiC и ZrC. В микроструктуре также наблюдается некоторое количество пор, которые расположены между зернами TiC и отдельными зернами ZrC.

Микроструктура спеченного образца состава M20TiC80ZrC состоит из отдельных, неравномерно расположенных и неравномерно спеченных областей оксидной фазы, «наслоенных» одна на другую, что указывает на прерывистый процесс диффузии в оксидной фазе. Четко заметна граница раздела между областями оксидной (муллитовой) фазы и зернами ZrC, между зернами ZrC и TiC. Наблюдаются некоторые участки раздела фаз, по-видимому, между областями оксидной фазы и зернами TiC, которые менее выражены. Это объясняется большим коэффициентом диффузии TiC в отличие от коэффициента диффузии ZrC на границе с оксидной (муллитовой) фазой.

Изменение относительной плотности, открытой пористости, линейной усадки, твердости по Виккерсу и предела прочности при сжатии образцов с различным соотношением TiC и ZrC в диапазоне 1200–1500 °С показано на рис. 4, 5.

Повышение относительной плотности, линейной усадки и снижение открытой пористости образцов при нагреве до 1300 °С более постепенное в отличие от более интенсивного изменения этих показателей в диапазоне 1300–1500 °С. Такая разница объяснима различными механизмами спекания: при спекании до 1300 °С происходит диффузия (перенос) вещества в поры в отличие от спекания в диапазоне 1300–1500 °С, при котором развивается вязкое течение вещества в поры за счет улучшения пластических свойств в основном оксидной (муллитовой) фазы. При этом изменение относительной плотности и линейной усадки спеченных образцов каждого состава (см. таблицу) различно. Это обусловлено разными соотношениями TiC и ZrC в совокупности с различной интенсивностью спекания порошков TiC и ZrC в смеси с Al_2O_3 и SiO_2, влияющей на активность заполнения пор веществом, а также различиями фазового состава (см. рис. 2, *а*–*в*) и микроструктуры образцов (см. рис. 3, *а*, *б*). Максимальные значения свойств образцов при 1500 °С достигаются вследствие формирования твердых растворов (фаз внедрения) TiC и ZrC (см. рис. 2, *а*–*в*). Это объясняется увеличением активности переноса вещества при диффузии катионов Ti^{4+} и Zr^{4+}, наибольшая активность в спекаемых образцах составов M80TiC20ZrC и M50TiC50ZrC.

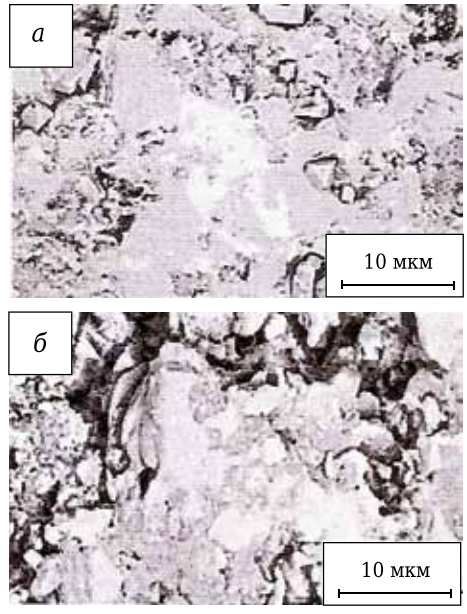


Рис. 3. Микроструктура спеченных при 1400 °С образцов состава: *а* — M80TiC20ZrC; *б* — M20TiC80ZrC

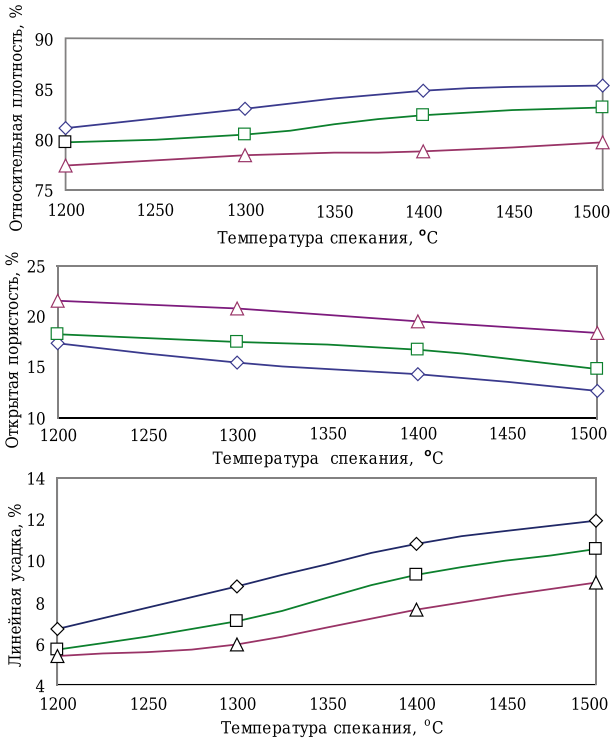


Рис. 4. Развитие относительной плотности (*а*), открытой пористости (*б*) и линейной усадки (*в*) спеченных при 1200–1500 °С образцов с различным соотношением TiC и ZrC. Состав: ◇ — M80TiC20ZrC; □ — M50TiC50ZrC; Δ — M20TiC80ZrC

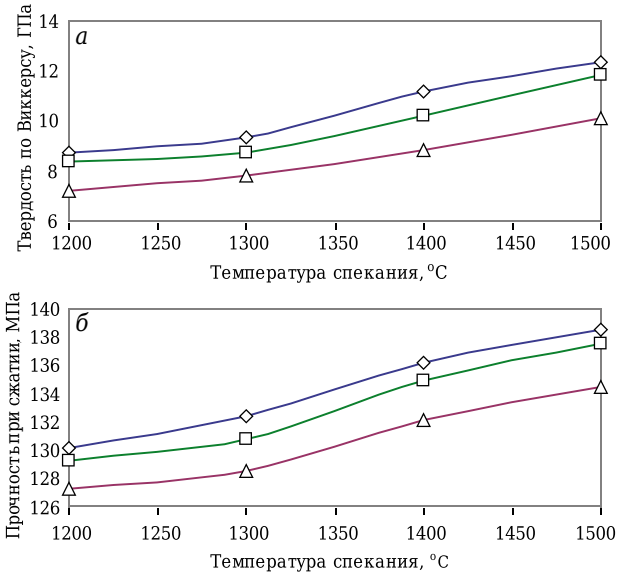


Рис. 5. Твердость по Виккерсу *HV* (*а*) и предел прочности при сжатии (*б*) спеченных при 1200–1500 °С образцов с различным соотношением TiC и ZrC. Состав: ◇ — M80TiC20ZrC; □ — M50TiC50ZrC; Δ — M20TiC80ZrC

Интенсивность спекания составов с различным соотношением TiC и ZrC (см. рис. 4) соответствующим образом влияет на изменение физико-механических свойств (см. рис. 5), максимальные значения показателей свойств у образцов, спеченных при 1500 °С. При этом развитие твердости по Виккерсу и предела прочности при сжатии образцов до 1300 °С одинаково, что, по-видимому, связано с примерно схожими процессами, происходящими на микроструктурном уровне. Однако при спекании в диапазоне 1300–1500 °С наблюдается различие в показателях свойств. Это обусловлено развитием соответствующего фазового состава (см. рис. 2, *а*–*в*), образованием различных микроструктур образцов (см. рис. 3, *а*, *б*) с формированием твердых растворов (фаз внедрения) при 1500 °С (см. рис. 2, *а*–*в*) и разной величиной внутренних напряжений под действием внешней нагрузки (рис. 6).

Результаты определения твердости по Виккерсу образцов составов M80TiC20ZrC и M20TiC80ZrC, спеченных при 1400 и 1500 °С, представлены в виде отпечатков вдавливания (см. рис. 6).

Спеченные при 1400 и 1500 °С образцы, подвергнутые внешней нагрузке, характеризуются равномерными отпечатками вдавливания, не образующими вокруг себя повреждений (см. рис. 6, состав M80TiC20ZrC), в отличие от полученных отпечатков вдавливания в спеченных при 1400 и 1500 °С образцах при нагрузке, где заметно распространение трещин в разных направлениях (см. рис. 6, состав M20TiC80ZrC).

Отсутствие повреждений в спеченных при 1400 и 1500 °С образцах (см. рис. 6, состав M80TiC20ZrC) связано с формированием соответствующей микроструктуры (см. рис. 3, *а*) и с развитием упругих (эластичных) свойств образцов в силу наличия в них оксидной фазы. В спеченном при 1500 °С образце сказывается дополнительное образование твердого раствора (фазы внедрения) карбида титана (см. рис. 2, *а*). В результате уменьшается развитие внутренних напряжений в основном на границе раздела фаз и на границе зерен TiC и ZrC (см. рис. 3, *а*). Вследствие этого образцы состава M80TiC20ZrC имеют большие значения предела прочности при сжатии (см. рис. 5), увеличивается их устойчивость к трещинообразованию (см. рис. 6, состав M80TiC20ZrC).

В спеченных при 1400 и 1500 °С образцах состава M20TiC80ZrC (см. рис. 6) вокруг отпечатков вдавливания при нагрузке наблюдается образование внешних повреждений — микротрещин (указано стрелками). Это объясняется локализацией внутренних напряжений на границах области оксидной (муллитовой) фазы и зерен карбида циркония, зерен TiC и ZrC, где процессы диффузии наименее активны (см. рис. 3, *б*). Это снижает упругие свойства образцов. В результате образцы состава M20TiC80ZrC имеют меньшие значения предела прочности при сжатии (см. рис. 5), снижается устойчивость образцов к трещинообразованию (см. рис. 6, состав M20TiC80ZrC). Из полученных отпечатков вдавливания при нагрузке видно, что характер распространения трещин различен: от прямолинейного при 1400 °С до извилистого при 1500 °С. Количество трещин также различно. Это указывает на замедление роста (распространения) трещин в образце, спеченном при 1500 °С, что, по-видимому, обусловлено развитием более раз-

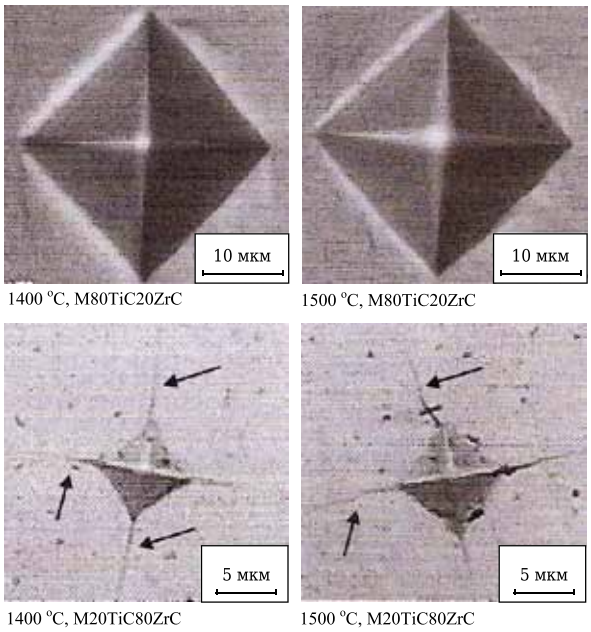


Рис. 6. Отпечатки вдавливания при измерении твердости по Виккерсу спеченных при 1400 и 1500 °С образцов составов M80TiC20ZrC, M20TiC80ZrC

норазмерной зернистой структуры и присутствующими порами (см. рис. 3, *б*). В результате наблюдается прирост показателей физико-механических свойств образцов (см. рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показан фазовый состав синтезированных порошков TiC и ZrC, показано развитие кристаллических фаз, микроструктуры, относительной плотности, открытой пористости, линейной усадки, твердости, предела прочности при сжатии муллит–TiC–ZrC-образцов с различным соотношением TiC и ZrC, спеченных плазменно-искровым способом в диапазоне 1200–1500 °С.

Синтезированные порошки TiC и ZrC характеризуются развитыми дифракционными максимумами TiC и ZrC с незначительным количеством образующихся промежуточных фаз.

В спеченных образцах с различным соотношением TiC и ZrC наблюдается развитая муллитизация в диапазоне 1200–1500 °С и постепенная кристаллизация фаз TiC и ZrC в диапазоне 1200–1400 °С. При этом никакого взаимодействия между муллитовой фазой и фазами TiC и ZrC в диапазоне 1200–1500 °С не происходит. В спеченных при 1500 °С образцах наблюдается различное развитие фаз TiC и ZrC в зависимости от соотношения карбидов с формированием соответствующих твердых растворов (фаз внедрения).

В спеченном при 1400 °С образце из смеси оксидных порошков с большей концентрацией TiC формируется плотная микроструктура с минимальным количеством пор по сравнению с микроструктурой образца, спеченного из смеси оксидных порошков с большим содержанием ZrC. Это способствует более активному заполнению пор, развитию относительной плотности, линейной усадки и снижению открытой пористости в диапазоне 1200–1500 °С. Данные процессы на микроструктурном уровне и образование при 1500 °С твердого раствора (фазы внедрения) TiC способствуют росту твердости по Виккерсу и пределу прочности при сжатии, показывая максимальные значения при 1500 °С. Такие образцы характеризуются равномерными отпечатками вдавливания при измерении твердости по Виккерсу, не образующими вокруг себя повреждений, по сравнению с отпечатками вдавливания образцов, полученных при спекании исходной смеси с большим содержанием ZrC, вокруг которых формируются микротрещины.

Библиографический список

1. ***Lin, Y.*** Fabrication of mullite composites by cyclic infiltration and reaction sintering / *Y. Lin, Y. Chen* // Mat. Sci. Eng. A. — 2001. — Vol. 298, № 1, 2. — P. 179–186.

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

3. ***Kong, L. B,*** Mullite phase formation in oxide mixtures in the presence of Y_2O_3, La_2O_3 and CeO_2 / *L. B. Kong, T. S. Zhang, F. Boey, R. F. Zhang* // J. All. Comp. — 2004. — Vol. 372, № 1/2. — P. 290–299.

4. ***Viswaskaran, V.*** Mullitisation behaviour of calcined clay-alumina mixtures / *V. Viswaskaran, F. D. Gnanam, M. Balasubramanian* // Ceram. Inter. — 2003. — Vol. 29, № 5. — P. 561–571.

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

6. ***Хмелёв, А. В.*** Получение муллитоциркониевой керамики плазменно-искровым способом / *А. В. Хмелёв* // Новые огнеупоры. — 2014. — № 4. — С. 33–38.

Hmelov, A. V. Production of a mullite-zirconia ceramic by the plasma — spark method / *A. V. Hmelov* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 2. — P. 137–142.

7. ***Hmelov, A. V.*** Characteristic of mullite-zirconium ceramic obtained from powders synthesized by the hydrothermal method / *A. V. Hmelov* // Glass and Ceramics. — 2011. — Vol. 68, № 3/4. — P. 123–127.

8. ***Boquan, Z.*** Effect of temperature on the synthesis of ZrO_2-mullite powders in molten sodium sulfate / *Z. Boquan, L. Xuedong, W. Houzhi* // Key Eng. Mater. — 2008. — Vol. 368/372, № 3. — P. 765–767.

9. ***Hotta, M.*** Densification and microstructure of Al_2O_3–cBN composites prepared by spark plasma sintering / *M. Hotta, T. Goto* // J. Ceram. Soc. Jap. — 2008. — Vol. 116, № 6. — P. 744–748.

10. ***Hotta, M.*** Densification, phase transformation and hardness of mullite-cubic BN composites prepared by spark plasma sintering / *M. Hotta, T. Goto* // J. Ceram. Soc. Jap. — 2010. — Vol. 118, № 2. — P. 157–160.

11. ***Ghahremani, D.*** Densification, microstructure and mechanical properties of mullite – TiC composites prepared by spark plasma sintering / D. Ghahremani, T. E. Ebadzadeh // Ceram. Inter. — 2015. — Vol. 41, № 2. — P. 1957–1960. ■

Получено 16.09.16
© А. В. Хмелёв, 2016 г.

Р. Борис, д. т. н. **В. Антонович** (✉), д. х. н. **Я. Керене**, д. т. н. **Р. Стонис**, **А. Куджма**, **П. Зданявичус**

Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса, г. Вильнюс, Литва

УДК 666.762.1''401.7''

ИССЛЕДОВАНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ СТОЙКОСТИ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КОТЛАХ, РАБОТАЮЩИХ НА ДРЕВЕСНОМ ТОПЛИВЕ*

С использованием методики ASTM C 454–83 проведены исследования щелочной стойкости различных огнеупоров (шамотного кирпича, традиционного и среднецементного шамотного бетона), наиболее часто применяемых в энергетических котлах, работающих на древесном топливе. Исследовали также стойкость разработанного авторами среднецементного бетона с заполнителем, изготовленным из клинкера марки Gorkal-50 (производство завода «Gorka», Польша), к воздействию щелочи. Установлено, что использование молотой добавки кварцевого песка значительно увеличивает стойкость исследуемого бетона к воздействию щелочной соли (в работе использовали K_2CO_3) при 1100 °С. Показано, что исследуемая добавка при воздействии щелочи способствует образованию защитного слоя, который препятствует проникновению продуктов разложения K_2CO_3 в структуру материала.

Ключевые слова: *огнеупорные материалы, жаростойкий бетон, клинкерный заполнитель, щелочная стойкость.*

ВВЕДЕНИЕ

Замечено, что в котлах, работающих на древесном топливе, огнеупорные материалы футеровки подвержены значительным термическим, механическим и химическим нагрузкам [1]. Довольно часты случаи, когда происходит неожиданное разрушение футеровки после 6–8 мес ее эксплуатации [2, 3]. Такое разрушение материала происходит из-за комплексного воздействия следующих факторов: высокой температуры, химического воздействия продуктов сгорания древесного топлива, абразивного воздействия твердых частиц (в котлах с «кипящим» слоем или имеющих систему обдувки труб), термических ударов при частых пусках-остановках котла для его очистки от золы.

Разрушение футеровки часто наблюдается при использовании древесного топлива, содержащего увеличенное количество щелочных (K, Na) соединений. При горении такого топлива K и Na выделяются в парообразном состоянии. Они реагируют с другими продуктами горения топлива, образуя щелочные соединения, воздействующие на материал футеровки. Щелочная коррозия материала, вызванная взаимодействием с древесной золой, часто становится одной из основных причин быстрого разрушения алюмосиликатных огнеупорных материалов. При прилипании золы к поверхности алюмосиликатного огнеупорного материала происходит реакция между минералами огнеупора и щелочными соединениями. В результате щелочной реакции образуются: кальсилит $(K,Na)_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$, лейцит $K_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}4SiO_2$, минералы полевых шпатов и др. [4–6]. Образование такого рода минералов происходит с увеличением объема минералов на 15–30 %, а иногда — даже на 55 %. Это вызывает появление напряжений в материале огнеупора, происходит его растрескивание, что ведет к так называемому щелочному взрыву [7].

Для затруднения проникновения щелочи в алюмосиликатный материал предлагается обогащать его диоксидом кремния SiO_2 [4]. При воздействии щелочи на поверхности модифицированного материала образуется слой стекла большой вязкости, который препятствует дальнейшему проникновению щелочи вглубь материала. В некоторых работах показано, что применение добавок карбидкремниевого заполнителя [8, 9] также увеличивает стойкость алюмосиликатного бетона к воздействию щелочных солей.

Клинкерный кальций алюминатный заполнитель в жаростойких бетонах применяется крайне редко, хотя такие бетоны обладают хорошей стойкостью к истиранию [10]. Исследования, проведенные в работах [11, 12], показали, что кальций алюминатный заполнитель нестоек к воздействию щелочей при 1100 °С. Установлено [12], что расширение образцов, изготовленных из различных кальций алюминатных фаз (C_3A, CA, CA_2), при взаимодействии с K_2O составляет 2–3 %, расширение образцов из C_6A — 15 %.

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

✉
В. Антонович
E-mail: valentin@centras.lt

Цель данной работы — исследование стойкости к воздействию щелочной соли алюмосиликатных материалов, наиболее часто применяемых в котлах, работающих на древесном биотопливе, а также разработанного нами алюмосиликатного бетона с клинкерным заполнителем, модифицированного молотой добавкой кварцевого песка.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали шамотный кирпич (ШК) и традиционный шамотный бетон (ШБ), в настоящее время наиболее часто применяемые в котлах, работающих на древесном биотопливе, и разработанный нами бетон с клинкерным заполнителем без добавки молотого кварцевого песка КБ-0 и с добавкой его в количестве 2,5 и 5 % (КБ-2,5 и КБ-5). Основные характеристики исследуемых материалов приведены в табл. 1.

Для испытаний стойкости материалов к воздействию соли калия K_2CO_3 использовали методы «тигля» и «таблетки».

Для испытаний методом «тигля», используя методику ASTM C 454–83, изготовили образцы размером 70×70×70 мм (в случае кирпича 60×60×60 мм) с цилиндрическим отверстием диаметром 20 мм и глубиной 20 мм. Высушенные при 110 °С и обожженные при 1100 °С образцы с заполненными солью K_2CO_3 (9 г) отверстиями затем обжигали при 1100 °С в течение 5 ч. Степень разрушения образцов определяли визуально после многочисленного повторения теста до возникновения микротрещин. Часть образцов разрезали по оси цилиндрического отверстия и в срезе анализировали слой материала, изменившийся под воздействием щелочи.

Для оценки коррозионной стойкости исследуемых материалов методом «таблетки» обожженные при 1100 °С образцы дробили, мололи и просеивали через сито с размером ячейки 0,063 мм. Приготовленный порошок смешивали с K_2CO_3 в таком количестве, чтобы содержание K_2O в смеси составляло 10 %. Из гомогенизированной смеси под давлением 180 кН прессовали таблетки диаметром 38 и высотой 5 мм. Таблетки обжигали при 1100 °С в течение 10 ч, а после их охлаждения до комнатной температуры, снова мололи и просеивали через вышеупомянутое сито. Фазовый состав таким образом полученных порошков определяли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7, используя Cu K_α-излучение.

Таблица 1. **Характеристики исследуемых материалов**

Показатели	Материал				
	ШК	ШБ	КБ-0	КБ-2,5	КБ-5
Содержание основных компонентов, %:					
Al_2O_3	42,0	45,7	42,9	41,8	40,9
SiO_2	38,8	43,6	25,5	27,3	29,0
CaO	–	7,6	27,3	26,6	26,0
Температура применения, °С	1450	1500	1320	1350	1370
Предел прочности при сжатии*[1], МПа	45	53	115	115	114
Открытая пористость*[1], %	19	27,4	14	14	14
Плотность*[1], кг/м^3	2250	2070	2460	2450	2420
Термическая стойкость*[2] (950 °С – вода), теплосмены	16	19	13	10	8
Абразивная стойкость*[1], см^3	–	–	4,2	4,4	4,5

*[1] Для бетонов после обжига при 1100 °С.
*[2] Для бетонов после предварительного обжига при 950 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты макроскопической оценки образцов, исследованных методом «тигля», представлены в табл. 2.

Установлено, что в образцах шамотных материалов (кирпича и бетона) трещины шириной >0,4 мм появились после первого цикла нагрева-охлаждения при воздействии K_2CO_3 (рис. 1, *а*, *в*), а после второго цикла они разрушились на несколько фрагментов. Анализ поверхности среза, сделанного по оси цилиндрического отверстия образцов этих материалов после первого цикла, показывает, что продукты разложения K_2CO_3 при нагреве и выдержке при 1100 °С легко проникают вглубь материала в нижней части цилиндрического отверстия: толщина слоя материала, изменившегося из-за воздействия щелочи, в нижней части отверстия шамотного кирпича составляет около 15 мм, шамотного бетона — около 11 мм (рис. 1, *б*, *г*).

Образцы разработанного нами бетона с клинкерным заполнителем без добавки молотого кварцевого песка КБ-0 разрушились на несколько фрагментов после 3 циклов. А вот стойкость к воздействию щелочи бетона, имеющего в своем составе добавку молотого кварцевого песка (образцы КБ-2,5 и КБ-5), больше, чем не имеющего этой добавки бетона (КБ-0), и намного больше исследованных в работе шамотных материалов. Образцы КБ-2,5 и КБ-5 с добавкой молотого кварцевого песка разрушились соответственно только после 6 и 8 циклов (см. табл. 2).

Анализ среза образца бетона КБ-0 показал, что продукты разложения K_2CO_3 проникают вглубь структуры этого бетона аналогично тому, как это произошло с образцами шамотного материала. Толщина слоя, изменившегося из-за воздействия щелочи, уже после первого цикла нагрева-охлаждения этого бетона составила около 10 мм (см. рис. 2, *а*). В образцах бетона КБ-5 с добавкой молотого кварцевого песка в количестве

Таблица 2. **Макроскопическая оценка образцов после коррозионного теста методом «тигля»**

Количество циклов	Материал				
	ШК	ШБ	КБ-0	КБ-2,5	КБ-5
Вызвавших появление трещин шириной >0,4 мм	1	1	1	3	5
Вызвавших разрушение образца на 2 и более кусков	2	2	3	6	8

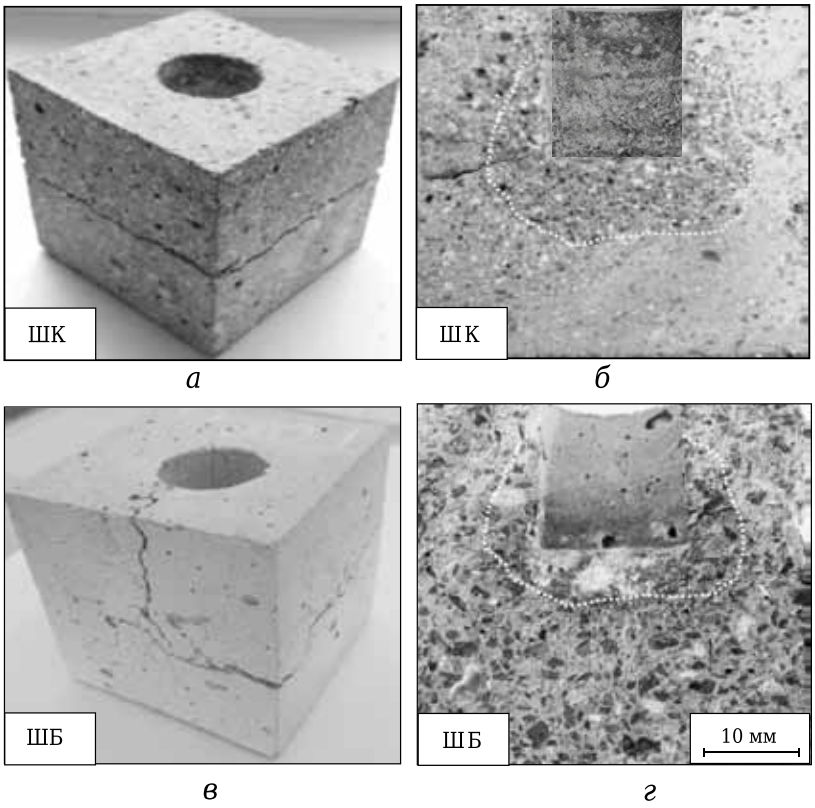


Рис. 1. Образцы ШК (*а*) и ШБ (*в*) после появления трещин шириной >0,4 мм; вид среза, сделанного по оси цилиндрического отверстия образцов ШК (*б*) и ШБ (*г*) после одного цикла испытания

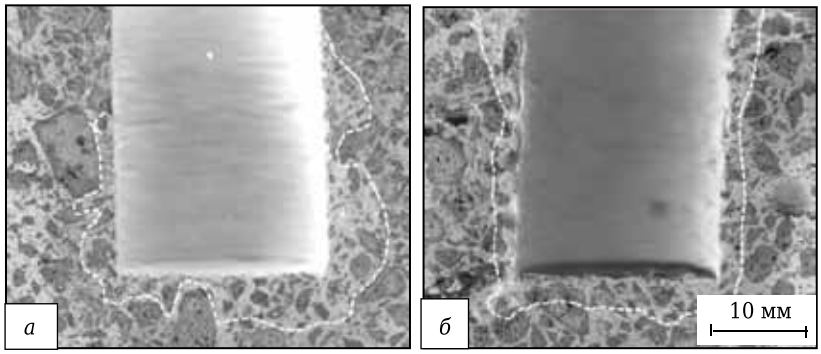


Рис. 2. Вид среза, сделанного по оси цилиндрического отверстия образцов бетонов КБ-0 и КБ-5 после их испытания: *а* — КБ-0 после 1 цикла; *б* — КБ-5 после 3 циклов

5 % даже после 3 циклов испытания толщина слоя материала, изменившегося из-за воздействия щелочи, только около 2–3 мм, исключение составляли некоторые участки с толщиной слоя до 8 мм (рис. 2, *б*). На рис. 2, *б* отчетливо видно, что толщина этого слоя по всем краям цилиндрического отверстия почти одинакова.

Результаты исследования бетона с добавкой молотого кварцевого песка, свидетельствуют о том, что увеличение стойкости к воздействию щелочи было вызвано торможением проникновения продуктов разложения K_2CO_3 вглубь материала. Это может быть связано с образованием слоя повышенной плотности при реакции продуктов разложения K_2CO_3 с кварцевым песком.

Результаты рентгенографического анализа образцов ШК, ШБ, КБ-0 и КБ-5 после обжига при 1100 °С и после испытания стойкости материалов к воздействию соли калия при той же температуре методом «таблетки» представлены в табл. 3. После обжига при 1100 °С в составе шамотного кирпича идентифицированы анортит, муллит и кристобалит; в составе шамотного бетона — геленит, муллит, кварц и гематит. После испытания этих алюмосиликатных материалов на воздействие соли калия в их составе обнаружены продукты щелочной коррозии — минералы полевого шпата и лейцита. Анализ результатов испытания жаростойких бетонов с клинкерным заполнителем без добавки и с добавкой молотого кварцевого

Таблица 3. **Фазовый состав исследуемых материалов после их обжига при 1100 °С и после испытания на стойкость к воздействию щелочи методом «таблетки»**

Материал	Способ обработки	Результаты ренгенографического фазового анализа
ШК	–	Анортит $CaAl_2Si_2O_8$, муллит $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$, кристобалит SiO_2
	Воздействие K_2CO_3	Анортит $CaAl_2Si_2O_8$, муллит $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$, кристобалит SiO_2, полевой шпат $KAlSi_3O_8$–$NaAlSi_3O_8$–$CaAl_2Si_2O_8$, лейцит $K_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}4SiO_2$
ШБ	Обжиг при 1100 °С	Геленит $Ca_2Al[AlSiO_7]$, муллит $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$, кварц SiO_2, гематит Fe_2O_3
	Воздействие K_2CO_3	Геленит $Ca_2Al[AlSiO_7]$, муллит $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$, кварц SiO_2, гематит Fe_2O_3; полевой шпат $KAlSi_3O_8$–$NaAlSi_3O_8$–$CaAl_2Si_2O_8$, лейцит $K_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}4SiO_2$
КБ-0	Обжиг при 1100 °С	Геленит $Ca_2Al[AlSiO_7]$, гроссит CA_2, CA, анортит $CaAl_2Si_2O_8$, корунд Al_2O_3
	Воздействие K_2CO_3	Геленит $Ca_2Al[AlSiO_7]$, гроссит CA_2, CA, анортит $CaAl_2Si_2O_8$, корунд Al_2O_3, лейцит $K_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}4SiO_2$
КБ-5	Обжиг при 1100 °С	Геленит $Ca_2Al[AlSiO_7]$, гроссит CA_2, анортит $CaAl_2Si_2O_8$, корунд Al_2O_3
	Воздействие K_2CO_3	Геленит $Ca_2Al[AlSiO_7]$, гроссит CA_2, анортит $CaAl_2Si_2O_8$, корунд Al_2O_3, лейцит $K_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}4SiO_2$

песка (КБ-0 и КБ-5) методом «таблетки» показывает, что в составе бетонов также присутствует продукт щелочной коррозии — лейцит.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что все исследованные материалы неустойчивы к воздействию соли калия. Добавка молотого кварцевого песка замедляет проникновение продуктов разложения соли карбоната калия в структуру бетона с клинкерным заполнителем, по-видимому, из-за образования при 1100 °С вязкой жидкой фазы. Она заполняет поверхностные поры и формирует слой, тормозящий проникновение щелочных соединений вглубь образца. Поэтому разрушение образцов бетона с клинкерным заполнителем, которое происходит из-за образования продуктов щелочной коррозии, разных коэффициентов теплового расширения исходного материала и наличия зон, насыщенных щелочным расплавом, в случае бетона с добавкой молотого кварцевого песка происходит значительно позже (после 8 циклов, см. табл. 2).

Следует отметить, что добавка молотого кварцевого песка, значительно повышая стойкость бетона к воздействию соли калия, ухудшает некоторые другие характеристики бетона (см. табл. 1): термическая стойкость снижается с 13 до 8 циклов, показатель истирания увеличивается с 4,2 до 4,5 см^3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Добавка молотого кварцевого песка увеличивает стойкость среднецементного жаростойкого бетона с клинкерным заполнителем к воздействию соли калия. В зависимости от количества добавки стойкость бетона к воздействию щелочи увеличивается от 3 до 8 циклов (1100 °С-воздушное охлаждение). Исследования показали, что при воздействии K_2CO_3 в поверхностном слое такого бетона образуется защитный слой, затрудняющий проникновение продуктов разложения K_2CO_3 вглубь материала.

Библиографический список

1. ***Klinger, W.*** Application concepts of shaped and unshaped refractories for combustion plants / *W. Klinger, W. Weber, H. Zimmermann* // Unitecr. — 2007. — P. 440–443.

2. ***Антонович, В.*** Исследование структуры и фазового состава огнеупорного материала футеровки котла, работающего на твердом биотопливе / *В. Антонович, Я. Керене, Р. Стонис* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 4. — С. 38–43.

Antonovič, V. Study of the structure and phase composition of the refractory comprising the lining of a boiler operating on solid biofuel / *V. Antonovič, Ya. Keriené, R. Stonys* [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 188–193.

3. ***Kerienė, J.*** Action of the products of biofuel combustion on the phase composition and structure of refractory material / *J. Kerienė, R. Boris, V. Antonovič, R. Stonys, J. Škamat* // Glass and ceramics. — 2016. — Vol. 72, № 9/10. — P. 345–350.

4. ***Alibasic, E.*** Design of castables and their relevance to alkali resistance applications / *E. Alibasic, J. Oldin, S. Kannabiran, A. Yiakoumi* // 57th International Colloquium on Refractories, Eurogress. — 2014. — P. 67–69.

5. ***Tassot, P.*** New refractory solutions for the cement industry / *P. Tassot, M. Webb-Janich, M. Hawecker* // Proceedings in Unitecr. — 2003. — P. 35–38.

6. ***Scudeller, L. A. M.*** Potassium vapour attack in refractories of the alumina-silica system / *L. A. M. Scudeller, E. Longo, J. A. Varela* // Journal of the American Ceramic Society. — 1990. — Vol. 73, № 5. — P. 1413–1416.

7. ***Роучка, Г.*** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / Й. Алленштейн и др., под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М. : Интермет Инжиниринг, 2010. — P. 392.

8. ***Szczerba, J.*** Badania oddziaływania soli alkaliów na beton wysokoglinowy bez i z dodatkami / *J. Szczerba, A. Boczoń, B. Studencka* // Ceramika. — 2005. — Vol. 88. — P. 158–172.

9. ***Dominguez, I. R.*** Build-up formation and corrosion of monolithic refractories in cement kiln preheaters / *I. R. Dominguez, J. Gómez-Millán, M. Alvarez* [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30. — P. 1879–1885.

10. ***Денисов, Д. Е.*** Абразивостойкие огнеупорные бетоны и футеровки / *Д. Е. Денисов, А. Б. Жидков, В. В. Власов* // Промышленная энергетика. — 2005. — Vol. 8. — С. 11–16.

11. ***Fischer, U.*** Corrosion problems of refractories due to the use of secondary fuels / *U. Fischer, C. G. Aneziris, E. Schlegel* // Refractories Manual. — 2008. — P. 28–33.

12. ***Holscher, T.*** Alkali salt corrosion of calcium silicates / *T. Holscher, E. Schlegel, H. J. Schneider, C. G. Aneziris* // Proceeding of Unitecr 2015 — 14th Biennial Worldwide Congress. Proceedings. — 2015. — Vol. 276. — P. 4. ■

Получено 06.04.16
© Р. Борис, В. Антонович, Я. Керене, Р. Стонис, А. Куджма, П. Зданявичус, 2016 г.

А. В. Берш[1] (✉), д. х. н. **А. В. Беляков**[2], **Д. Ю. Мазалов**[1], д. т. н. **С. А. Соловьёв**[1], д. т. н. **Л. В. Судник**[1], к. т. н. **А. В. Федотов**[1]

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

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

УДК 666.762.1:[661.862.222: 661.682.232

ФОРМОВАНИЕ И СПЕКАНИЕ НАНОПОРОШКОВ БЁМИТА И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Проведено исследование формования и спекания наноструктурных порошков Al_2O_3 и бёмита, полученного гидротермальным синтезом из порошков алюминия. Формование заготовок (green body) проводили методами экструзии, статического и взрывного прессования с последующим высокотемпературным спеканием. Применение взрывного прессования повышало плотность сырца, снижало температуру образования α-Al_2O_3, активировало спекание, повышало эксплуатационные свойства керамики.

Ключевые слова: *оксиды и гидроксиды алюминия, бёмит, наноструктурное состояние, статическое и взрывное прессование, формование, спекание, плотность.*

ВВЕДЕНИЕ

Улучшение эксплуатационных характеристик и узкие экологические рамки определяют сложный комплекс требований, который предъявляют в настоящее время к изделиям, получаемым из керамики. Для достижения высоких характеристик создают новые материалы и технологии их получения, важнейшими из которых являются наноматериалы и нанотехнологии. Возрастает интерес к наноразмерным порошкам тугоплавких соединений, в том числе гидроксида и оксида алюминия, благодаря обширным областям их применения. По сравнению с обычными порошками микронного размера нанопорошки обладают большей адгезионной и аутогезионной активностью, что повышает склонность к агрегированию и создает проблемы при получении из них керамических изделий [1, 2]. Серьезной проблемой является формование и спекание изделий из нанопорошков, без ее решения наночастицы даже с отличными индивидуальными свойствами очень сложно превратить в плотную нанокерамику.

Цель данного исследования — изучение процессов формования заготовок из нанопорошков моногидроксида и оксида алюминия методами экструзии, статического одноосновного и импульсного прессования и их высокотемпературного спекания.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Моногидроксид алюминия (бёмит) получали гидротермальным синтезом из порошка алюминия [3]. Метод заключается в том, что из мелкодисперсного алюминия (размером частиц до 20 мкм) готовят суспензию в воде. Суспензию распыляют в реактор, в котором при околокритических параметрах воды в поверхностных слоях частиц алюминия происходит образование новой фазы (гидроксида алюминия) с увеличением объема в 2 раза. Благодаря этому при возрастании механических напряжений на границе фаз выше критических происходит отрыв новообразований от частиц алюминия. В результате частицы алюминия превращаются в нанокристаллический бёмит AlOOH (размер до 50 нм). Метод гидротермального синтеза позволяет практически за одну технологическую операцию получить нанопорошок с одновременным получением водорода и тепла, без образования побочных продуктов и сточных вод. Чистота продукта может достигать 99,9 % и определяется чистотой исходных порошков алюминия и воды. В порошкообразном виде нанокристаллический бёмит и продукты его термообработки оказались ценными добавками для модифицирования свойств самых разных материалов [4, 5]. Характеристики бёмита и нанопорошков оксида алюминия, полученных прокаливанием исходного порошка бёмита, приведены в табл. 1.

Размер кристаллов определяли на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 по величине области когерентного рассеивания (ОКР) из данных по изменению формы профиля дифракционного отражения [6, 7], размер частиц — на сканирующем зондовом микроскопе «Solver Next» полуконтактным методом. Разрешение, достигаемое с помощью микроскопа «Solver Next», равно радиусу острия используемого зонда (10 нм).

Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анали-

✉
А. В. Берш
E-mail: a.bersh@mail.ru

Таблица 1. **Характеристики используемых алюмооксидных порошков и бёмита**

Порошок	Удельная поверхность, м²/г	Средний размер частиц, нм	Размер кристаллов, нм	Фазовый состав	Агломерированность
Бёмит, полученный гидротермальным синтезом	70,2	160	31,2	γ-AlOOH	Сильная
Нанопорошок оксида алюминия из бёмита, прокаленного при температуре, °С:					
500	110,4	75	7,3	γ-Al_2O_3	Слабая
800	65,4	78	9,0	γ-Al_2O_3	Сильная
1100	24,7	100	29,8	γ-Al_2O_3, α-Al_2O_3	»

заторе удельной поверхности AUTOSORB–1 [8], объем пор и средний радиус пор — методом Дубинина – Астахова и BJH [9].

Твердость материала образцов определяли методом индентирования в соответствии с ГОСТ 2999–75 при нагрузках 613, 809,1 и 931,7 Н и времени выдержки 15 с [10]. Определение твердости керамических образцов проводили на приборе ИТ 5010. На каждом образце ставилось по 5 отпечатков с каждой нагрузкой.

Образцы из порошка бёмита формовали экструзией, одноосным статическим и импульсным прессованием. Для экструзии порошок предварительно перемешивали с водой в мешалке «Вернера» (Z-образный смеситель) с добавлением азотной кислоты в качестве пептизатора (1,5 мл на 100 г порошка бёмита). Влажность массы составляла 26–27 %. Заготовки формовали на лабораторном одношнековом экструдере. Диаметр отверстия фильеры составлял 5 мм. В массу для статического одноосного прессования вводили связующее (КМЦ). Влажность массы составляла 11–13 %.

Взрывное прессование осуществляли на установках класса ГДМ (гидродинамические машины) и УГП (установки гидровзрывного прессования), работающие на взрывчатых веществах (ВВ) [11, 12]. Взрывное прессование относится к динамическим методам формования, позволяющим преодолеть силы адгезионного сцепления, особенно значимые для наночастиц с их высокоразвитой поверхностью, и при одинаковом давлении достичь большей плотности компактных образцов, чем в условиях статического прессования [13].

Гидродинамическое прессование проводили на машине ГДМ-190 (рис. 1). Машину приводит в действие пороховой заряд метательных артиллерийских взрывчатых веществ, энергия горения которых в замкнутом объеме идет на импульсное сжатие и формование порошковых сред через жидкую передающую среду (воду). Порошок помещали в металлическую оболочку, которую вакуумировали и герметизировали.

Отличительной особенностью метода взрывного прессования от метода гидродинамического прессования является возможность создания более высоких (десятки гигапаскалей) давлений воздействием более сильных ударных волн за

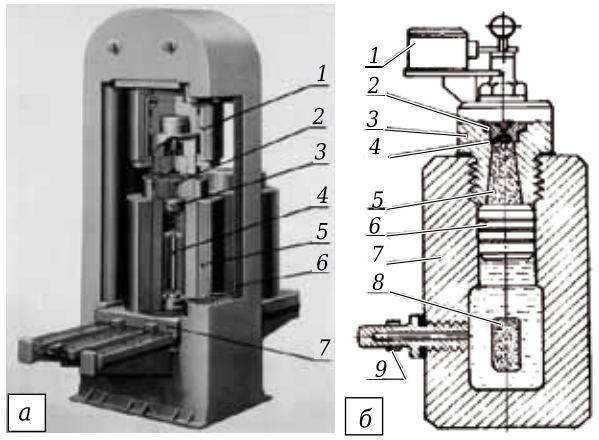


Рис. 1. Внешний вид гидродинамической установки ГДМ-190 (*а*) и ее принципиальная схема (*б*). *а*: *1* — верхний цилиндр; *2* — пороховой заряд; *3* — поршень; *4* — оснастка с порошком; *5* — контейнер; *6* — рама; *7* — передвижной стол; *б*: *1* — электромагнит; *2* — ударный механизм; *3* — затвор; *4* — капсюль; *5* — пороховой заряд; *6* — поршень; *7* — контейнер; *8* — порошок; *9* — сенсор давления

счет использования бризантных ВВ. Уровень давлений зависит от вида взрывчатого вещества и для бризантных ВВ может достигать 9–11 и 15–17 ГПа в зависимости от направления взрыва. В этом случае для изготовления зарядов применяли порошкообразный аммонит 6 ЖВ с насыпной плотностью 103 кг/м³ и скоростью детонации от 2000 до 4500 м/с. Контактное давление на границе продуктов детонации с пуансоном определяли из выражения:

$$P_д = 0{,}188\ \rho_0 V_д^2, \quad (1)$$

где $P_д$ — контактное давление; ρ_0 — плотность ВВ; $V_д$ — скорость детонации ВВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нагревание экструдированных заготовок (экструдатов) из бёмита сопровождается разложением бёмита около 500 °С с образованием безводных форм оксида алюминия [14]. При этой температуре наблюдается максимальное значение удельной поверхности. Дальнейшее повышение температуры до 900 °С приводило к росту прочности за счет диффузии в приповерхностных областях частиц, а затем при дальнейшем повышении температу-

ры и за счет диффузии в объеме частиц (табл. 2). Поэтому при нагревании до 900 °С усадка и пористость оставались практически без изменений, так как приповерхностная диффузия практически не приводила к изменению суммарного объема пор. Вместе с тем может происходить коагуляция (коалесценция) пор, когда объем крупных пор увеличивается за счет уменьшения количества мелких. Более плотные области заготовки (области локальных уплотнений) начинают спекаться и размер пор в них уменьшается [15]. При этом в областях, расположенных между локальными уплотнениями, поры растут.

При всех температурах выше 500 °С в керамике происходит рост кристаллов, но до 1300 °С средний размер частиц не выходит за пределы наноразмеров (см. табл. 2). Открытые поры, располагающиеся между наночастицами, имеют размеры на порядок меньше окружающих их частиц, т. е. имеют наноразмеры (табл. 3). Поэтому керамика является не только нанокристаллической, но и нанопористой. При измерении пористости обычно применяют методы, основанные на определении общей поверхности открытых пор. Самый большой вклад в общую поверхность вносят нанопоры. Поэтому, несмотря на присутствие из-за коалесценции пор микронного размера, средний размер пор оказывается наноразмерным.

Наличие межкристаллических границ и поверхности пор в спекаемом образце существенно влияет на процесс коагуляции пор. Диффузия атомов по межкристаллическим границам и поверхности пор происходит во много раз быстрее диффузии по объему кристалла. Чем меньше размеры частиц порошка, тем гуще сетка межкристаллических границ и быстрее должен происходить процесс коагуляции. С повышением температуры происходит рост кристаллов, и густота сетки границ уменьшается. Это должно бы уменьшить общий диффузионный массоперенос по границам кристаллов. Однако повышение температуры увеличивает диффузионные потоки по межкристаллическим границам и поверхности пор настолько, что это превышает негативное влияние уменьшения густоты сетки границ. Поэтому с повышением температуры коагуляция пор возрастает.

Повышенная пористость образцов объясняется большим уменьшением массы и объема при фазовых превращениях бёмита в конечную фазу α-Al_2O_3. В результате суммарные объемные изменения могут достигать 36 %. Формование экструзией широко используют при изготовлении катализаторов и носителей катализаторов, которые обычно являются высокопористыми материалами. Благодаря мелкокристаллической структуре образцы имеют достаточно высокую прочность. Применение бёмитных порошков перспективно и для создания мембранных слоев вследствие их наноразмеров и высокой химической стойкости оксида алюминия. Высокопористые материалы, изготовленные из бёмита, могут служить в качестве высокотемпературной теплоизоляции.

На рис. 2 представлены зависимости общей пористости заготовок из бёмита и относительной плотности обожженных образцов, полученных при статическом и взрывном прессовании (последние точки на графике), от давления. Во всем диапазоне давлений прессования заготовок (от 50 МПа до 4 ГПа) зависимость общей пористости от давления прессования удовлетворительно описывается уравнением А. С. Бережного.

Анализ результатов исследований поровой структуры заготовок образцов из бёмита, изготовленных одноосным прессованием, позволил сде-

Таблица 2. **Характеристика керамических образцов из заготовок, полученных с использованием экструзии**

Показатели	Температура обработки, °С		
	500	900	1300
Пористость, %	58,2	57,9	48,5
Усадка, %	0,0	0,0	8,9
Прочность на раздавливание по образующей (диаметральное сжатие) [16, 17], МПа	10	13	51
Размер кристаллов, нм	5,3	10,2	80,6

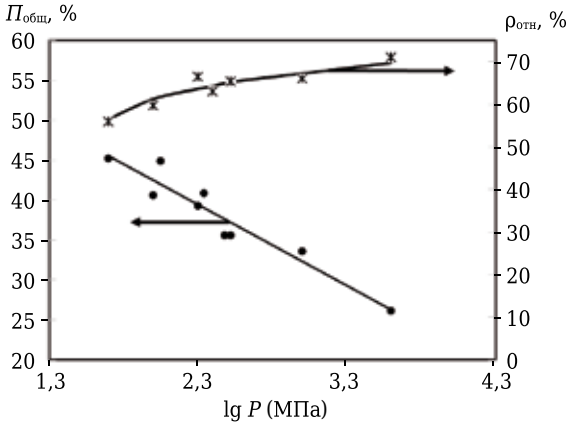


Рис. 2. Зависимость общей пористости $П_{общ}$ прессовки и относительной плотности $\rho_{отн}$ спеченной керамики (1650 °С, 1 ч) из бёмита от давления P одноосного и взрывного (последние две точки на графике) прессования

Таблица 3. **Удельная поверхность и распределение пор в керамических образцах из заготовок, полученных с использованием экструзии**

Экструдат (образец), термообработанный при температуре, °С	Удельная поверхность, $м^2/г$	Параметры пор, определенных методом			
		Дубинина – Астахова		BJH [8]	
		объем пор, $см^3/г$	средний радиус пор, нм	объем пор, $см^3/г$	средний радиус пор, нм
500	119,4	0,129	1,25	0,134	1,83
1300	8,1	0,013	1,52	0,032	2,4

лать вывод о том, что уже на первой стадии прессования происходит формирование структуры, характерной для каждой конкретной формовочной массы и обусловленной параметрами вязкого течения отдельных частиц. При этом с увеличением давления прессования уменьшается средний размер пор заготовок и сужается спектр распределения эффективного диаметра пор по объему образца. Структура материала становится более однородной. После спекания, в процессе которого происходят фазовые превращения с уменьшением объема и разрушение агрегатов, размер пор в образцах на порядок меньше (уменьшается с 50 нм после одноосного прессования при давлении 150 МПа до нескольких нанометров после спекания).

Нанопорошки оксида алюминия, полученного прокаливанием бёмита, уплотнялись хуже исходного порошка бёмита (см. рис. 2 и 3). Такой же результат был получен и на промышленных порошках оксида алюминия разных марок [18]. Среди нанопорошков оксида алюминия лучше уплотнялся порошок, прокаленный при 1100 °С. Частицы этого порошка крупнее, поверхность менее развита. В результате этого очевидно происходит уменьшение трения между частицами порошка при прессовании. Несмотря на различие в размерах частиц, кристаллов, удельной поверхности и фазовом составе порошков оксида алюминия, прокаленных при разной температуре, зависимость общей пористости от давления прессования также можно в первом приближении описать логарифмической зависимостью, соответствующей уравнению А. С. Бережного.

При взрывном прессовании структура заготовки мелкозернистая, более однородная, более плотная и изотропная (менее текстурированная), так как частично устраняется анизотропия, связанная с ориентировкой в расположении частиц при одноосном сжатии. Для ориентировки частицам необходимо время, а быстрота уплотнения при взрывном прессовании не предоставляет им такой возможности. Достижение более высокой плотности прессовок при взрывном прессовании по сравнению с этим показателем прессовок, изготовленных статическим методом, свидетельствует о значительном снижении сил трения между частицами порошка в условиях ударно-волнового сжатия.

Большая плотность заготовок при взрывном прессовании достигается при более мелкозернистой структуре. Сверхзвуковые колебания, распространяющиеся при взрывном прессовании порошков, длина волны которых соизмерима с размерами частиц порошков, приводят к ослаблению химических связей между частицами нано- и ультраразмерного диапазона и разрушению агломератов, что в последующем позволяет получать более плотную и мелкозернистую структуру. Агрегатам из наночастиц передается большая кинетическая энергия за очень короткий промежуток времени. Рассеять эту энергию в окружающую среду путем создания диссипативных структур прессуемая заготовка не может [19], не хватает времени. Поэтому значительная часть этой энергии идет на создание аккумулирующих структур. В прессуемой заготовке подводимая энергия в первую очередь аккумулируется на разрыв химических связей в агломератах, приводя к их разрушению. Это снижает трение между частицами (внутреннее трение) и позволяет получать более плотные заготовки. Уплотнение нанопорошков Al_2O_3 сопровождается процессами хрупкого разрушения агломератов частиц и других структурных элементов, их переукладкой, механическим зацеплением и расклиниванием. После спекания в таких образцах можно получить мелкокристаллическую структуру.

Обжиг отпрессованных взрывным прессованием заготовок из бёмита не приводит к получению плотной керамики, так же как в случае формования экструзией (см. рис. 2). Как видно на рис. 2, даже при давлении 4 ГПа и высокой относительной плотности заготовки (около 75 %) относительная плотность после спекания при 1650 °С не превышала 71 %. Причина та же — большие объемные изменения материала при переходе бёмита в α-Al_2O_3. Повышение температуры спекания (1850 °С, выдержка 1,5 ч, вакуум) увеличило относительную плотность только до 76,2 %.

Несмотря на достаточно высокие дисперсность применяемых порошков Al_2O_3, давление прессования заготовки (до 4 ГПа) и температуру обжига (до 1850 °С, вакуум), получить высокоплотную спеченную керамику не удалось (табл. 4). Промышленные порошки глинозема при бóльших размерах частиц, меньшем давлении прессования и более низкой температуре обжига спекались до более высокой плотности [18]. Они также лучше уплотнялись при прессовании. Видимо, очень высокая активность наночастиц приводит к быстрой потере их активности за счет совершенствования структуры спекаемой заготовки и составляющих ее кристаллов и пор.

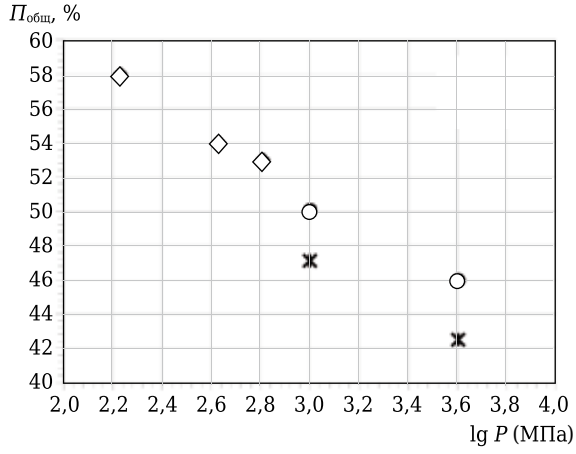


Рис. 3. Зависимость общей пористости $П_{общ}$ заготовок от давления одноосного и взрывного (последние две точки на графике) прессования P бёмита, прокаленного при различных температурах, °С: ◇ — 500; ○ — 800; × — 1100

Возможно, что поры приобретают равновесную огранку и не залечиваются при температуре спекания. В результате уплотнения до высокой плотности не происходит даже при высокой температуре обжига. В промышленных порошках активность к спеканию теряется медленнее, чем в нанопорошках. Сохранение достаточной активности к спеканию в промышленных порошках позволяет спекать их до более высокой плотности. Тем не менее повышение плотности заготовок из нанопорошков существенно повышает плотность спеченной керамики.

Микротвердость спеченных образцов высокая и достигает 15,9–16,3 ГПа. (температура прокаливания 800 и 1100 °С, давление взрывного прессования 4 ГПа, обжиг в вакууме 1,5 ч при 1800 °С). Для сравнения микротвердость керамики из промышленных порошков не превышает 13–14 ГПа.

В проведенном исследовании было установлено, что высокоэнергетическое воздействие на формовочную массу, содержащую γ-Al_2O_3, приводит при спекании к снижению температуры γ→α-перехода в Al_2O_3 на 100–150 °С. При высоких сдвиговых деформациях в межчастичном пространстве происходит формирование зародышей α-Al_2O_3. Объяснением такого эффекта является быстрая упругая деформация частиц γ-Al_2O_3 при ударно-волновой обработке. Очень быстро подводимая к прессуемой заготовке энергия рассеивается на тепло и аккумулируется в виде новых поверхностей (наноразмерных трещин), дислокаций и точечных дефектов. Температура в отдельных точках может повышаться до величин, необходимых для образования α-Al_2O_3. Ускорению процесса образования α-Al_2O_3 способствует возможность локального повышения давления в этих точках при взрывном прессовании. В результате за короткое время образуются зародыши α-Al_2O_3. Создание зародышей α-Al_2O_3 на стадии прессования облегчает γ→α-переход в Al_2O_3, который происходит в наночастицах. Уменьшение объема при γ→α-переходе в Al_2O_3 может достигать 14 об. %, однако благодаря наноразмерному масштабу это не приводит к образованию трещин и крупных пор, а вызывает возникновение в заготовке преимущественно мелких пор между частицами и способствует сохранению открытых пор между отдельными наночастицами.

Согласно результатам эксперимента и проведенному расчету уровня ударно-волновых нагрузок фазовые переходы в порошковых материалах происходят в диапазоне динамических давлений 0,5–2,5 ГПа. Образование дефектов в частицах порошка и особенно их межчастичных контактных зонах в сформированной зернисто-пористой макроструктуре изделия активирует процесс спекания, снижает его температуру и позволяет проводить процесс получения изделий из технической керамики на менее энергоемком печном оборудовании. Таким образом, высокоэнергетическое импульсное нагружение порошковых тел может быть использовано как технологический способ введения в частицы порошка при формовании заготовок точечных (вакансии и их ассоциаты), линейных (дислокации) и планарных (границы кристаллов, блоков и двойников) дефектов. При спекании эти дефекты способствуют процессам диффузионного массопереноса, обеспечивающим спекание керамики.

Для подтверждения эффективности образования затравок при взрывном прессовании нами исследован фазовый переход γ→α в Al_2O_3 при введении затравок α-Al_2O_3 в виде добавки в порошок γ-Al_2O_3. Было установлено, что кинетическое уравнение γ→α-перехода в Al_2O_3 может быть представлено в виде

$$\alpha = 1 - \exp[-(k\tau)^n], \quad (2)$$

где α — степень превращения γ-Al_2O_3 в α-Al_2O_3 за время τ; k — константа скорости процесса превращения, температурная зависимость которой описывается уравнением Аррениуса; n — эмпирическая константа.

$$k = k_o \exp(E/RT), \quad (3)$$

где k_o — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации; T — температура завершения γ→α-перехода в Al_2O_3.

Скорость γ→α-перехода в Al_2O_3 существенно зависела от введения в исходный порошок, состоящий из γ-Al_2O_3, частиц α-Al_2O_3, что отражается на значении кинетических параметров и понижении температуры завершения перехода (табл. 5).

Образование зародышей α-Al_2O_3 при взрывном прессовании ускоряет процесс фазового перехода и снижает его температуру. Снижение температуры γ→α-перехода в Al_2O_3 способствует сохранению в ходе нагревания высокой активности порошка к спеканию, которая необходима для создания в спеченном материале мелкозернистой структуры.

Таблица 4. **Относительная плотность спеченных образцов, полученных из заготовок, отпрессованных методом взрывного прессования**

Образец	Температура спекания, °С	Относительная плотность, %, образцов, спрессованных под давлением, ГПа		
		1*[1]	4*[1]	4*[2]
1	800	77,5	87,5	89,8
2	1100	81,0	86,5	90,5

*[1] Обжиг при 1650 °С, 1,5 ч, воздух.
*[2] Обжиг при 1800 °С, 1,5 ч, вакуум.

Таблица 5. **Параметры кинетического уравнения γ→α-перехода в Al_2O_3 в зависимости от количества добавки затравок α-Al_2O_3**

Количество добавки α–Al_2O_3, $м^{-3}$	Энергия активации, кДж/моль	k_0, $с^{-1}$	n	Температура завершения перехода, К
Без добавок	442,0	$2,6 \cdot 10^{13}$	0,10	1433
$1,8 \cdot 10^{17}$	439,0	$5,9 \cdot 10^{12}$	0,16	1415
$9,2 \cdot 10^{17}$	381,0	$9,3 \cdot 10^{11}$	0,18	1393
$2,7 \cdot 10^{19}$	352,0	$1,7 \cdot 10^{11}$	0,20	1350

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено формование наноструктурного порошка бёмита, полученного гидротермальным синтезом из промышленных порошков алюминия, методом экструзии, статическим и взрывным прессованием, а также высокотемпературное спекание полученных заготовок. В результате фазовых превращений при нагревании спеченные образцы характеризуются высокой пористостью нанометрового диапазона (относительная плотность керамики не более 71 %). Полученные материалы перспективны для применения в качестве катализаторов, теплоизоляции, керамических мембран.

Уплотнение наноструктурного бёмита и нанопорошков оксида алюминия при статическом и взрывном прессовании подчиняется общим закономерностям уплотнения керамических порошков вплоть до давления 4 ГПа. Эффекта наноразмерности бёмита и получаемых из него нанопорошков оксида алюминия недостаточно для получения плотной керамики. Для повышения плотности керамики, получаемой из нанопорошков, необходимо увеличивать плотность заготовки.

Установлено, что взрывное прессование порошков, содержащих γ-Al_2O_3, приводит при спекании к снижению температуры γ→α-перехода в Al_2O_3 на 100–150 °С. Образование зародышей α-Al_2O_3 при взрывном прессовании ускоряет процесс фазового перехода и снижает его температуру, а также способствует получению более плотной керамики.

* * *

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

Библиографический список

1. ***Беляков, А. В.*** Проблемы получения плотной нанокерамики / *А. В. Беляков* // Новые огнеупоры. — 2009. — № 4. — С. 109–115.

Belyakov, A. V. Problems in making a dense nanoceramic / *A. V. Belyakov* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 2. — С. 136–141.

2. ***Беляков, А. В.*** Особенности внедрения наноматериалов и нанотехнологий на керамических предприятиях / *А. В. Беляков* // Стекло и керамика. — 2010. — № 7. — С. 7–12.

Belyakov, A. V. Introduction of nanomaterials and nanotechnologies in ceramics plants / *A. V. Belyakov* // Glass and Ceramics. — 2010. — Vol. 67, № 7/8. — С. 203–208.

3. **Пат. 2278077 РФ.** Способ получения гидроксидов или оксидов алюминия и водорода / Мазалов Ю. А., Берш А. В., Иванов Ю. Л. — № 2005121562 ; заявл. 11.07.05 ; опубл. 20.06.06.

4. **Пат. 2472848 РФ.** Композиция присадки к приработочному маслу для обкатки двигателя внутреннего сгорания и приработочное масло / Черноиванов В. И., Сергеев Н. Н., Дунаев А. В., Федотов А. В. — № 2011137828/04 ; заявл. 14.09.11 ; опубл. 20.01.13.

5. **Пат. 2443502 РФ.** Противопригарная краска для литейных форм и стержней / Черноиванов В. И., Витязь П. А., Судник Л. В., и др. — № 2010136065/02 ; заявл. 31.08.10 ; опубл. 27.02.12.

6. ***Lee, M***. X-ray diffraction for materials research from fundamentals to applications / *M. Lee*. — Oakville : Apple Academic Press, Inc., 2016. — P. 282.

7. ***Лиопо, В. А.*** Рентгеновская дифрактометрия / *В. А. Лиопо, В. В. Война*. — Гродно, 2003. — С. 31–35.

8. ГОСТ 23401–90. Порошки металлические. Катализаторы и носители. Определение удельной поверхности. — М. : Изд-во стандартов, 1991. — 12 с.

9. ***Barrett, E. P.*** The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms / *E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda* // J. Amer. Chem. Soc. — 1951. — Vol. 73. — P. 373–380.

10. ГОСТ 2999–75 Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. — М. : Изд-во стандартов, 1987, взамен ГОСТ 2999–59, введение с 01.07.1976. — 31 с.

11. ***Нестеренко, В. Ф.*** Импульсное нагружение гетерогенных материалов / *В. Ф. Нестеренко*. — Новосибирск : Наука, 1992. — 200 с.

12. ***Рогозин, В. Д.*** Взрывная обработка порошковых материалов / *В. Д. Рогозин*. — Волгоград : Политехник, 2002. — 136 с.

13. ***Vogler, T. J.*** Grady Static and dynamic compaction of ceramic powders / *T. J. Vogler, M. Y. Lee* // Int. J. Solids and Structures. — 2007. — Vol. 44, Iss. 2. — P. 636–658.

14. ***Берш, А. В.*** Наноструктурные дезагрегированные порошки гидроксида и оксидов алюминия / *А. В. Берш, Д. Ю. Мазалов, Р. Ю. Соловьев* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 7. — С. 37–42.

15. ***Беляков, А. В.*** Локальные уплотнения при спекании керамики и воспроизводимость структуры / *А. В. Беляков, Е. А. Брыгина* // Стекло и керамика. — 1998. — № 10. — С. 10–13.

Belyakov, A. V. Local Compaction Areas in Sintering of Ceramics and Structural Reproducibility / *A. V. Belyakov, E. A. Brygina* // Glass and Ceramics. — 1998. — Vol. 55, № 9. — P. 307—309.

16. ГОСТ 23775–79. Изделия углеродные. Методы определения предела прочности на сжатие, изгиб, разрыв (диаметральное сжатие). — М. : Изд-во стандартов, 2001. — 12 с.

17. ***Freiman, S. W.*** The fracture of brittle materials: testing and analysis / *S. W. Freiman, J. Mecholsky*. — USA : Wiley, 2012. — 183 p. (ISBN 978-0-470-15586-8).

18. ***Берш, А. В.*** Корундовая композиционная керамика, полученная с применением наночастиц бёмита / *А. В. Берш, А. В. Беляков, Д. Ю. Мазалов* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 10. — С. 52–57.

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

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

Получено 07.09.16

© А. В. Берш, А. В. Беляков, Д. Ю. Мазалов, С. А. Соловьёв, Л. В. Судник, А. В. Федотов, 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), внедренные в файлы формата doc, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы получают 1 экземпляр журнала или оттиск своей статьи, который высылается первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакции других журналов, не допускается.
- Статья, пришедшая в редакцию от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем статья отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics» вместе с английской версией, присланной автором. Таким образом, конечный вариант статьи, опубликованный в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами. Статья, опубликованная в журнале «Новые огнеупоры», в формате PDF высылается авторам по 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!

Springer

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

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

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

Редакция

А. В. Ермоленко[1], к. т. н. **А. А. Шевелев**[1], **М. А. Викулова**[1], **Д. С. Ковалева**[1], к. т. н. **К. Б. Костин**[1], **Е. А. Яковлев**[1], д. т. н. **И. Н. Бурмистров**[1,2] (✉),

[1] *ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Ю. А. Гагарина», г. Саратов, Россия*

[2] *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*

УДК 661.882'027.017:620.186

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА СВИНЦА, ОСЛАБЛЯЮЩИЕ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЕ

Проведен синтез функциональной керамики на основе титанатов свинца и исследованы ее радиопротекторные характеристики. Выполнен сравнительный анализ фазового состава титанатов свинца, синтезированных при различном соотношении сырьевых компонентов, и выбрано оптимальное соотношение исходных реагентов, обеспечивающее приемлемый фазовый состав получаемых титанатов тяжелых металлов. Исследовано поглощение синтезированным титанатом свинца гамма-излучения, и проведен сравнительный анализ разработанного продукта с традиционными защитными матрицами. Показано, что титанат свинца по своим защитным характеристикам уступает только чистому свинцу и баритовому бетону.

Ключевые слова: *титанат свинца, функциональная керамика, гамма-излучение, радиационно-защитные материалы, синтез в расплаве солей.*

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы, ослабляющие гамма-излучение, находят широкий спектр применения в авиации и космонавтике, при строительстве АЭС (устройстве инженерных барьеров с радиационно-защитными свойствами в качестве экранирующих материалов технологического оборудования при проведении технического обслуживания); для повышения защитных свойств убежищ от ионизирующего излучения; в противорадиационных укрытиях; на обогатительных заводах; в медицинских учреждениях для защиты медицинского персонала и пациентов при проведении лучевой терапии и в рентгеновских кабинетах; в строительстве могильников и спецхранилищ (испытательных лабораторий), удерживающих и ограничивающих перемещение радионуклидов из мест их локализации [1–7].

Применение таких традиционных материалов, как металлический свинец, не всегда возможно. Во многих областях предпочтительно использование керамических или полимерных композитов.

Для придания керамическим материалам способности ослаблять гамма-излучение в их состав вводят атомы тяжелых металлов с атомной массой более 50 а. е. Перспективным материалом данной группы являются титанаты тяжелых металлов, которые наряду с заметно меньшей плотностью имеют в своем составе еще один металл (титан), а также позволяют существенно улучшить механические свойства керамических или полимерных композитов [8–13].

✉
И. Н. Бурмистров
E-mail: glas100@yandex.ru

Изучение способов синтеза титанатов свинца, описанных в патентной литературе, показало, что данные способы характеризуются сложностью исполнения и не всегда позволяют получить чистый титанат свинца [14–16]. При этом наиболее приемлемым способом синтеза титанатов свинца является взаимодействие в расплаве солей нитрата свинца и оксигидроксида титана при 700 °С [16]. Перспективный метод получения титанатов свинца, основанный на обмене ионов калия в титанатах калия на свинец, описан в работе [17] как способ удаления тяжелых металлов из растворов солей. Однако титанаты, синтезированные указанными методами, не были исследованы как радиозащитные материалы, в связи с этим целью данной работы является оптимизация параметров синтеза титанатов свинца и исследование их поглощающей способности по отношению к гамма-излучению.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики синтеза и объекты исследования

В качестве объектов исследования использовали нитрат свинца (ГОСТ 4236) и диоксид титана (ГОСТ 9808).

Синтез титаната свинца осуществляли следующим образом: реагенты смешивали на ножевой дробилке (15 мин, 1500 об/мин) и спекали в течение 1 ч при 550 °С, полученный спек охлаждали и повторно измельчали при тех же параметрах, что и исходное сырье. В табл. 1 представ-

Таблица 1. **Соотношение исходных веществ при синтезе титанатов свинца**

Исходные вещества	Состав		
	1	2	3
TiO_2, мас. %	20	18	14
$Pb(NO_3)_2$, мас. %	80	88	86
Мольное соотношение $Pb(NO_3)_2$ / TiO_2	1:1	1:1,1	1:1,5
Выход продукта по массе, %	99,3	99,5	99,7

лено массовое и мольное соотношение исходных реагентов при синтезе.

Методы исследования

Исследование фазового состава проводили на дифрактометре ARLX'TRA с применением Cu K_α-излучения (λCu K_α = 0,15412 нм) в диапазоне углов 2θ 5–60 град. Для получения справочных данных использовали библиотеку международной электронной базы дифракционных стандартов (выпускается компанией ICDD — International Center for Diffraction Data) — базы данных PDF-2 (Powder Diffraction File-2) в программе Crystallographic Search-Match Version 3.1.0.2. B.

Микроскопию образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе «AspexEXplorer» при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Ослабление гамма-излучения измеряли на поверочной дозиметрической установке воспроизведения мощности амбиентного эквивалента дозы гамма-излучения УПГД-2М-Д, изготовленной НПП «Доза», РФ (рис. 1, поз. *1*). Установка УПГД-2М-Д обеспечивает коллимированный пучок гамма-излучения от источника Cs-137. Для измерения мощности дозы использовали рентгенметр ДП-5В (рис. 1, поз. *3*), изготовленный НПП «Доза», в диапазоне измерений от 0,05 до 200 Р/ч, (рис. 1, поз. *2*). Образец для измерений помещали в блок детектирования (кювету). Детектирование количества импульсов выполнял счетчик УС-6 (рис. 1, поз. *4*) производства НПП «Доза» (время выдержки от 1 до 9999 с, максимальная скорость счета 9999 имп/с).

Измерения проводили сериями по 20 показаний с интервалом 10 с: образец помещен в кювету из органического стекла, источник — Cs-137 с энергией гамма-излучения 0,662 МэВ.

Полученные данные обрабатывали путем определения линейного коэффициента ослабления, толщины половинного ослабления и массового коэффициента ослабления, которыми характеризуется гамма-излучение определенной энергии.

Связь, существующую между коэффициентом ослабления μ и толщиной половинного ослабления *D*, легко найти, воспользовавшись основным соотношением (закон ослабления гамма-излучения в веществе):

$$I = I_0 e^{-\mu x},$$

где I_0 — интенсивность пучка начальная, эрг/(см²·с); *I* — интенсивность пучка после прохождения излучением защитного слоя, эрг/(см²·с); μ — линейный коэффициент ослабления, см⁻¹; *x* — толщина защитного слоя, см.

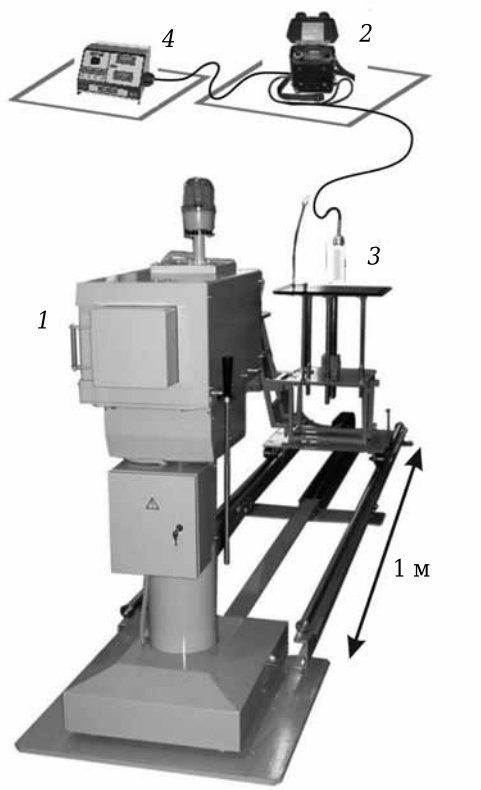


Рис. 1. Поверочная дозиметрическая установка: *1* — контейнер-коллиматор (в составе УПГД); *2* — измеритель мощности дозы (рентгенметр) ДП-5В; *3* — блок детектирования (на переднем плане кювета с титанатом свинца); *4* — пересчетный прибор УС-6

Преобразовав формулу, выходим на важную зависимость:

$$\mu = \frac{0{,}693}{D},$$

где *D* — толщина половинного ослабления, см.

Массовый коэффициент ослабления, см²/г,

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho},$$

где ρ — плотность вещества, г/см³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа титанатов свинца, синтезированных при соотношении компонентов, приведенном в табл. 1, представлены на рис. 2.

При повышении мольной концентрации нитрата свинца более чем 1 : 1 увеличивается количество примесей, таких как оксид и диоксид свинца, свинцовый сурик. Наличие большого количества этих примесей может привести к ухудшению свойств получаемых композиционных материалов, поэтому оптимальным мольным соотношением исходных реагентов является 1 : 1.

Структура состава 1 (см. табл. 1) после синтеза представлена на рис. 3. Как видно из полученных данных, частицы титаната находятся в форме агрегатов размером 5–10 мкм (рис. 3, *а*). Размер индивидуальных частиц составляет 30–80 нм (рис. 3, *б*).

Согласно справочным данным истинная плотность титаната свинца 7,52 г/см^3, различных видов бетона 1,8–2,7 г/см^3, спецбетона (баритового) 2,8–3,5 г/см^3, железа 7,8 г/см^3, свинца 11,34 г/см^3 [18]. Ввиду зависимости защитных свойств материала при излучении от плотности вещества справедливо ожидать значения ослабляющих свойств титаната свинца, близкие к этому показателю железа и баритового бетона.

Результаты исследования характеристик титаната свинца по ослаблению гамма-излучения представлены в табл. 2 в сравнении с показателями традиционных материалов [18].

Представленные данные показывают, что титанат свинца по своим защитным характеристикам уступает только свинцу и баритовому бетону. При этом плотность титаната свинца существенно меньше, что определяет перспективность применения данного вещества в качестве наполнителя для полимерных композитов в виде эффективной защиты от воздействия гамма-излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований был выбран рациональный состав исходных компонентов при синтезе титаната свинца в расплаве солей и показано, что оптимальным является эквимолярное соотношение исходных реагентов. При этом удалось получить материал с высоким выходом основного продукта и небольшим содержанием побочных продуктов.

Исследована структура синтезированного титаната свинца. Установлено, что при реализации выбранных условий синтеза размер индивидуальных частиц титаната свинца составляет 30–80 нм, из них образуются агрегаты размером 5–10 мкм.

Измерение поглощения гамма-излучения порошком синтезированного титаната свинца показало, что коэффициент ослабления титаната свинца составляет 0,31 см$^{-1}$. Следовательно, он

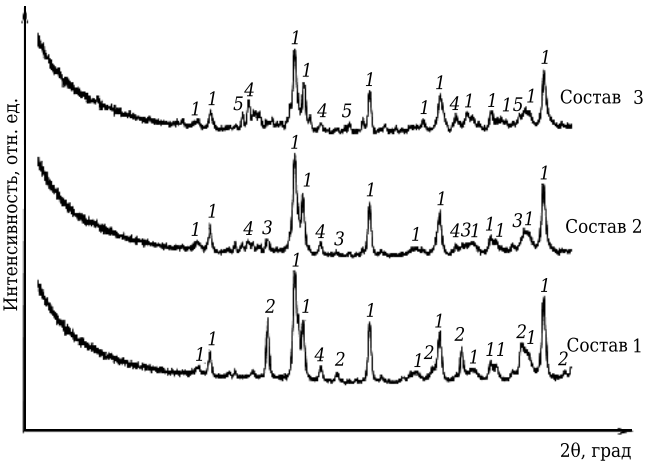


Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа синтезированных титанатов свинца: *1* — $PbTiO_3$; *2* — $Pb_{0,952}Ti_{0,048}O_{1,048}$; *3* — PbO; *4* — Pb_3O_4; *5* — PbO_2

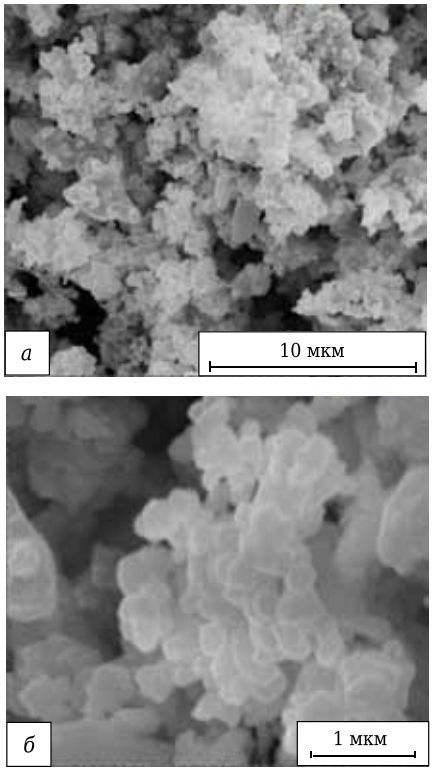


Рис. 3. Морфология титанатов свинца, синтезированных на основе состава 1 (см. табл. 1), видны частицы в форме агрегатов размером 5–10 мкм (*а*) и индивидуальные частицы размером 30–80 нм (*б*)

Таблица 2. **Определяющие характеристики исследуемых веществ, влияющие на ослабление гамма-излучения при энергии 0,662 МэВ**

Характеристика	Свинец	Железо	Бетон	Баритовый бетон	Титанат свинца
Плотность, г/см^3	11,3	7,8	2,3	3,5	1,5
Коэффициент ослабления, см$^{-1}$	1,18	0,57	0,056	0,7	0,31
Толщина половинного ослабления (широкий пучок), см	0,59	1,22	12,4	0,99	2,23
Массовый коэффициент ослабления, см^2/г	0,10	0,07	0,02	0,26	0,21
Отношение условных пластин образцов к свинцовой	1	1,4	4,3	0,5	0,5

заметно уступает по своим защитным характеристикам традиционным материалам. Однако с учетом его плотности и возможности использования в качестве конструкционной керамики или наполнителя для полимерных композитов можно предположить большие перспективы применения разработанного материала.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проекта № 02.P25.31.0123 и государственного задания, проект № 1242, а также в рамках Программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» (проект № К3-2016-031).

Библиографический список

1. ***Odano, N.*** Development of high-performance gel-type radiation shielding material using polymer resin / *N. Odano, A. Konnai, M. Asami* // Progress in Nuclear Science and Technology. — 2014. — Vol. 4 — P. 639–642.

2. ***Harish, V.*** Lead oxides filled is phthalic resin polymer composites for gamma radiation shielding applications / *V. Harish, N. Nagaiah, H. G. Harish Kumar* // Indian Journal of Pure & Applied Physics. — 2012. — Vol. 50. — P. 847–850.

3. **Пат. 2545350 РФ, МПК C 08 K 3/22, A 41 D 19/015.** Защищающий от радиации эластомерный материал, многослойная перчатка для защиты от ионизирующего излучения и их применение / Ларминьи Ж.-Ф. и др. ; заявители и патентообладатели АРЕВА НС и ПЬЕРКАН. — № 2012107700/05 ; заявл. 29.07.10 ; опубл. 27.03.15.

4. ***Korkut, T.*** X-Ray, Gamma, and neutron radiation tests on epoxy-ferrochromium slag composites by experiments and Monte Carlo simulations / *T. Korkut, O. Gencel, E. Kam, W. Brostow* // Int. J. Polymer Anal. Charact. — 2013. — Vol. 18. — P. 224–231.

5. ***Kaloshkin, S. D.*** Radiation-protective polymer-matrix nanostructured composites / *S. D. Kaloshkin, V. V. Tcherdyntsev, M. V. Gorshenkov* [et al.] // J. Alloys and Compounds. — 2012. — Vol. 536. — P. S522–S526.

6. ***Nambiar, S.*** Polymer-composite materials for radiation protection / *S. Nambiar, J. T. W. Yeow* // ACS Appl. Mater. Interfaces. — 2012. — Vol. 4 (11). — P. 5717–5726.

7. ***Лунькова, А. А.*** Исследование структурных свойств высокоэффективных радиационно-защитных материалов / *А. А. Лунькова, С. Д. Калошкин, М. В. Горшенков, В. В. Чердынцев* // Наука и образование [Электронный ресурс]. — 2012. — № 10. Режим доступа: http://technomag.edu.ru/doc/479228.html.

8. ***Gorokhovskii, A. V.*** Influence of compaction conditions on the structure and mechanical properties of potassium hexatitanate based ceramics / *A. V. Gorokhovskii, T. Sanchez-Monjaras, J. I. Escalante-Garcia* [et al.] // Technical Physics Lett. — 2010. — Vol. 36, № 1. — P. 37–39.

9. ***Gorokhovsky, A. V.*** Synthesis and characterization of high-strength ceramic composites in the system of potassium titanate – metallurgical slag / *A. V. Gorokhovsky, J. I. Escalante-Garcia, E. Sanchez-Valdes* [et al.] // Ceramics International. — 2015. — Vol. 41. — P. 13294–13303.

10. ***Escalante-Garcia, J. I.*** Reactividad y propiedadesmecanicas de escoria de alto hornoactivadaporalcalis / *J. I. Escalante-Garcia, J. Mendez-Nonell, A. V. Gorokhovsky* [et al.] // Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. — 2002. — Vol. 41, № 5. — P. 451–458.

11. ***Gorokhovsky, A. V.*** Composite materials based on wastes of glass processing / *A. V. Gorokhovsky, J. I. Escalante-Garcia, G. Yu. Gashnikova* [et al.] // Waste Management. — 2005. — Vol. 25, № 7. — P. 733–736.

12. ***Бурмистров, И. Н.*** Анализ влияния условий получения наноструктурных полититанатов калия на их морфологические характеристики / *И. Н. Бурмистров, Д. В. Кузнецов, А. Г. Юдин* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2011. — № 11. — С. 28–32.

Burmistrov, I. N. Analysis of the effect of preparation conditions for potassium polytitanates on their morphological properties / *I. N. Burmistrov, D. V. Kuznetsov, A. G. Yudin* [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 52, № 6. — P. 393–397.

13. ***Burmistrov, I. N.*** Mechanical properties of surface-modified potassium polytitanate small additives / epoxy composite materials / *I. N. Burmistrov, N. V. Shatrova, A. S. Mostovoy* [et al.] // Polymer Engineering and Science. — 2014. — Vol. 54, № 12. — P. 2866–2871.

14. **Пат. 2446105 РФ, МПК C 01 G 23/00, C 01 D 13/00, C 04 B 35/648, C 04 B 35/47.** Способ получения титанатов щелочноземельных металлов или свинца / Кузнецов М. В. и др. ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Московский гос. университет им. Н. П. Огарева». — № 2010140916/05 ; заявл. 06.10.10 ; опубл. 27.03.12, Бюл. № 9.

15. **Пат. 2323882 РФ, МПК C 01 G 23/00, C 01 F 11/00, C 01 G 21/00.** Способ получения титаната двухвалентного металла / Иваненко В. И. и др. ; заявители и патентообладатели Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева и Кольский научный центр РАН. — № 2006117960/15 ; заявл. 24.05.06 ; опубл. 10.05.08, Бюл. № 13.

16. **Пат. 2273603 РФ, МПК C 01 G 23/00, C 01 G 25/00.** Способ получения порошков титаната или цирконата двухвалентного металла и твердого раствора на его основе / О. Г. Громов и др.; заявители и патентообладатели Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева и Кольский научный центр РАН. — № 2004123276/15 ; заявл. 28.07.04 ; опубл. 10.04.06, Бюл. № 10.

17. ***Aguilar-Gonzalez, M.*** Removal of lead and nickel from aqueous solutions by SiO_2-doped potassium titanate / *M. Aguilar-Gonzalez, A. V. Gorokhovsky, A. Aguilar-Elguezabal* [et al.] // Materials Science and Engineering: B. — 2010. — Vol. 174, № 1–3. — P. 105–113.

18. Физические величины : справочник / под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М. : Энергоатомиздат, 1991. — 1250 с. ■

Получено 14.08.16

© А. В. Ермоленко, А. А. Шевелёв, М. А. Викулова, Д. С. Ковалёва, К. Б. Костин, Е. А. Яковлев, И. Н. Бурмистров, 2016 г.

А. М. Коновалов, к. т. н. **В. И. Кугушев** (✉), **А. Ю. Яковлев**

АО ЦКБ МТ «Рубин», Санкт-Петербург, Россия

УДК 669.183.212.3.017:620.179.1

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОБСТВЕННЫХ КОЛЕБАНИЙ ПРИ ДЕФЕКТОСКОПИИ ТЕПЛОНАПРЯЖЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Представлен метод неразрушающего контроля элементов конструкции, к которым нет непосредственного доступа. В методе используются собственные колебания конструкции, возбуждаемые ударами специального бойка в определенных местах. Метод представляет собой некоторый порядок, определяющий расположение точек нанесения ударов и измерения колебаний, распределение частот колебаний по диапазонам и построение ограниченного числом диапазонов спектра частот собственных колебаний. По распределению частот собственных колебаний в спектре определяют состояние контролируемого элемента конструкции. Представлены результаты экспериментальных исследований этим методом внутренней рубашки восьми форсуночных головок.

Ключевые слова: *удар, собственные колебания, спектр частот, дефицит энергии, построение диапазонов.*

В различных теплонапряженных объектах наряду с огнеупорными материалами используются стальные конструкции, которые нуждаются в охлаждении. К таким конструкциям относятся постоянно действующие камеры сгорания и форсуночные головки (ФГ). В силу своего функционального назначения эти конструкции нуждаются в периодическом неразрушающем контроле. Элементы таких конструкций, непосредственно контактирующие с высокотемпературным факелом, окружены системой охлаждения, которая исключает возможность непосредственного доступа к ним. Поэтому в качестве средства неразрушающего контроля может быть применен метод, использующий определенные собственные колебания (СК) конструкции в целом. С одной стороны, имеется возможность измерять СК на внешней поверхности объекта, с другой стороны, параметры СК зависят от состояния контролируемого элемента.

Применять метод неразрушающего контроля предполагается в промежутки времени, когда агрегат, в состав которого входит ФГ или камера сгорания, не работает. Неразрушающему контролю были подвергнуты 8 ФГ (рис. 1).

Три головки из 8 имели на внутренней рубашке дефекты различной величины. Внутренняя рубашка первой дефектной ФГ имела большой дефект в виде сквозного прогара и множественные следы выгорания металла на внутренней поверхности. Внутренняя рубашка второй дефектной ФГ имела незначительные видимые следы выгорания металла. Еще одна ФГ не имела видимых дефектов, но наличие дефекта подозревалось ввиду того, что она претерпела газодинамический удар в результате взрыва парогазовой смеси, произошедшего во внутренней полости ФГ. Остальные пять ФГ дефектов не имели.

Наиболее вероятные дефекты на поверхности внутренней рубашки в результате длительной эксплуатации при высоких температурах, температурных градиентах и давлениях вызваны, скорее всего, распадом перлитной составляющей микроструктуры металла, коагуляцией и сфероидизацией карбидов, образованием и накоплением микроповреждений [1–3]. В ФГ в результате воздействия высоких температур на внутреннюю рубашку в первую очередь выгорают границы зе-

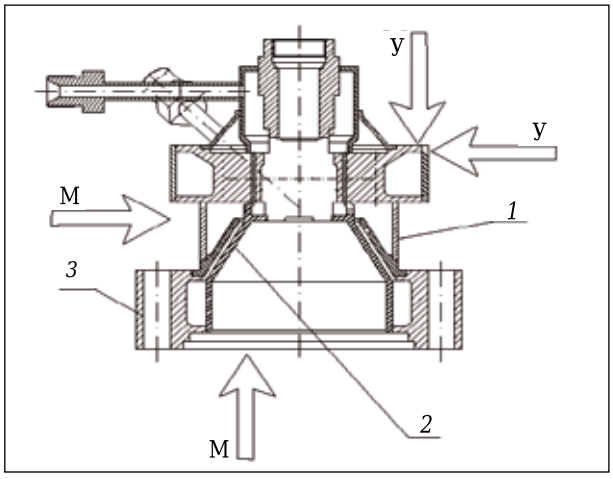


Рис. 1. Форсуночная головка: *1* — внешняя рубашка системы охлаждения; *2* — внутренняя рубашка системы охлаждения, состояние которой является объектом неразрушающего контроля; *3* — фланец, через который ФГ присоединяется к камере сгорания; У — серия легких ударов; М — расположение микрофона

✉
В. И. Кугушев
E-mail: sk@ckb-rubin.ru

рен металла, что приводит к образованию микротрещин с последующим выкрашиванием частиц металла и сгоранием их в высокотемпературной среде. В аустенитных сталях этот процесс усугубляется измененим кристаллической структуры металла под воздействием высокой температуры, в результате размер зерна стали увеличивается, т. е. имеет место коагуляция и сфероидизация [2]. При этом напряжения, возникающие из-за наличия температурных градиентов, по границам зерен возрастают, вероятность возникновения микротрещин повышается [3].

Физический процесс, лежащий в основе предлагаемого метода, заключается в следующем. При возбуждении собственных колебаний ФГ наличие микротрещин во внутренней рубашке будет способствовать в процессе деформации переходу свободной энергии колебаний во внутреннюю энергию — тепловую. Переход происходит в результате действия двух факторов. При сдвинутых краях трещины ее стенки будут тереться друг о друга, а также будет происходить процесс пластического течения металла в углах трещины. При раскрытии трещины в результате деформации процесс пластического течения металла будет способствовать существенному повышению внутренней энергии.

Известно исходя из принципа роста энтропии в необратимых процессах, что любое тело стремится к минимуму внутренней энергии [4, 5]. Поэтому при наличии микротрещин некоторые формы собственных колебаний ФГ, которые в процессе деформации способствуют повышению внутренней энергии, будут демпфироваться. Свободная энергия, полученная телом в результате возбуждения СК, будет перераспределяться на другие формы собственных колебаний ФГ, деформация которых в наименьшей степени охватывает микротрещины. Таким образом, будет происходить изменение амплитудно-частотной характеристики (АЧХ) собственных колебаний ФГ. В результате этих изменений некоторые формы СК станут доминирующими и по ним можно определить состояние внутренней рубашки ФГ. Ниже будет объяснено, как проявляют себя доминирующие формы СК. Вышеизложенный процесс демпфирования и выявления доминирующих форм СК будет эффективным, если создать ситуацию «дефицита» свободной энергии при возбуждении СК.

Практически реализация данного метода состоит в снятии АЧХ собственных колебаний нормальной ФГ и дальнейшем контроле ее изменений. Просто и эффективно возбуждать собственные колебания ФГ можно, нанося серию легких ударов специальным ударником. При этом следует измерять только колебания, соответствующие некоторой установленной полосе частот (диапазону) СК. Возбудить колебания всего спектра СК одной серией ударов с последующим построением АЧХ разложением полученного сигнала в ряд Фурье и обеспечить при этом повторяемость измерений практически невозможно ввиду сложности конструкции ФГ. Спектр частот собственных колебаний нормальной ФГ характеризуется большой «плотностью» частот. Это означает, что на микрофон прибора измерителя частоты собственных колебаний (ИЧСК), например, одновременно приходит множество волн разной частоты, амплитуды которых соизмеримы. В результате прибор ИЧСК не может устойчиво измерять какую-либо одну частоту. Происходит разброс значений частот при повторных измерениях или на индикаторе прибора ИЧСК регистрируются случайные значения частоты.

Именно поэтому необходимо для каждого объекта контроля экспериментально устанавливать ряд центральных частот и соответствующие им размеры полос частот (диапазонов) фильтра ИСЧК, в которых можно было бы устойчиво измерять некоторую частоту собственных колебаний (ЧСК). По сути, этот подход осуществляет построение ограниченного числом диапазонов конечного ряда Фурье.

Особенно необходимо определить требования к материалу, из которого должен быть сделан ударник. В работе [6] представлено теоретическое обоснование характеристики удара с оптимальными параметрами ударного воздействия (ОПУВ). Удар с ОПУВ позволяет возбудить только те СК, которые имеют в точке удара пучность, т. е. максимальную амплитуду колебаний. Это обеспечивает стабильность измерения ЧСК, так как сокращается число волн, поступающих на микрофон прибора. Если ударник сделан, например, из стали, удар получается слишком жестким и не соответствует требованиям ОПУВ. Экспериментально установлено, что наилучшим образом требованиям ОПУВ соответствует ударник, изготовленный из красной (мягкой) меди или свинца. В этом случае благоприятно соотношение массы ударника и пластичности металлов [6]. Единственный недостаток заключается в том, что ударник из свинца быстро изнашивается, поэтому рекомендуется изготовлять ударник из меди. Оптимальная форма ударника — цилиндр длиной 60–80 мм с закругленным торцом диаметром 10–15 мм.

Суть предлагаемого метода состоит в том, чтобы подбор ряда центральных частот и ширины каждой частотной полосы фильтра обеспечивал выполнение следующего условия: каждая частота СК нормальной ФГ должна присутствовать не более чем в двух частотных полосах (диапазонах) фильтра. Этого можно добиться, если имеется дефицит свободной энергии колебаний в ФГ и «конкуренция» различных форм СК в распределении этой энергии. Как было отмечено выше, при наличии трещин одни частоты демпфируются, другие, наоборот, усиливаются за счет перераспределения свободной энергии. Экспериментально

установлено, что это приводит к существенному уменьшению плотности частот спектра ФГ. В результате оставшиеся усиленные СК становятся доминирующими. Они имеют большую амплитуду, чем у других СК, и определяют величину частоты волнового воздействия на приемную часть прибора. Следовательно, они измеряются стабильно, с хорошей повторяемостью измерений. Это приводит к тому, что частота доминирующих колебаний выходит за рамки положенных двух частотных полос фильтра прибора ИЧСК и измеряется также в соседних полосах (диапазонах). Это определяет их как доминирующие, что является браковочным признаком в данном методе. Другими словами, если частота некоторых СК, возбуждаемых внешним воздействием, стабильно измеряется более чем в двух диапазонах фильтра прибора ИЧСК, то это является признаком наличия дефектов или микротрещин. При этом экспериментальные исследования показали, что нет прямой зависимости между количеством разрушений внутренней рубашки и количеством форм СК, которые проявляют себя как доминирующие.

Еще раз следует обратить внимание на необходимость искусственного создания «дефицита» свободной энергии при нанесении серии ударов. Частота доминирующих СК должна стабильно измеряться при нанесении ударов по всем трем направлениям. Если хотя бы в одном из направлений нанесения ударов измеряется другая частота в количестве диапазонов больше двух, то такие СК не являются доминирующими.

На первом этапе исследовали отдельно взятые ФГ, которые размещали горизонтально на пенопластовой подложке. Серию легких ударов — число ударов от 3 до 5 в течение 2 с — наносили вдоль и поперек оси ФГ (см. рис. 1). Удары наносили также по штуцеру ФГ в окружном направлении. Таким образом в каждом диапазоне частот тремя сериями ударов возбуждали условно продольные, изгибные и крутильные СК. Частоту собственных колебаний измеряли прибором ИЧСК-1 производства НПП «Интерприбор» с использованием микрофона, расположенного снаружи в области внешней рубашки и внутри ФГ в направлении внутренней рубашки (см. рис. 1).

Настройки параметров измерения прибора ИЧСК были следующие:

– время измерения ЧСК — 14 мс;

– время задержки начала измерения ЧСК — 3 мс;

– добротность фильтра — 5.

Центральные частоты и диапазоны фильтра прибора ИЧСК были подобраны для проведения контроля, когда ФГ подсоединена к камере сгорания (рис. 2, 3).

Масса отдельно взятой ФГ небольшая, и поэтому при нанесении серии ударов не возникает дефицит свободной энергии. По этой причине некоторые формы СК на всех отдельно взятых ФГ проявляли себя как доминирующие. Добиться этого результата необходимо, чтобы убедиться, что выбор центральных частот и их диапазонов не блокирует измерение частот доминирующих СК, а также что эффект их подавления состоит исключительно в «конкуренции», которая возникает при дефиците свободной энергии со стороны множества других форм СК, имеющих место в нормальных ФГ.

На втором этапе исследовали ФГ, присоединенные к камере сгорания. Фланец ФГ присоединяли к фланцу камеры сгорания шпильками через прокладку. Это соединение способствовало дополнительному демпфированию собственных колебаний ФГ. Увеличение демпфирования и массы конструкции в целом создавало дефицит свободной энергии колебаний. Так же, как на первом этапе исследований, удары наносили в тех же точках, в трех направлениях. Частоту СК измеряли микрофоном в области внешней рубашки (см. рис. 1).

На рис. 2 представлены графики результатов исследования четырех нормальных ФГ. Такие результаты характерны для всех ФГ, не имеющих дефектов. На графиках представлены три ломаные линии — результаты ударов по трем направлениям. В случаях, когда линия обрывается, не удавалось получить устойчивые результаты измерений. Это означало большую конкуренцию форм СК между собой, что является признаком отсутствия трещин. Конкуренция эта увеличивается с ростом частоты диапазона в связи с ростом количества гармоник и уменьшением их амплитуды.

Только на одном графике (см. рис. 2, *г*) все три линии одновременно имеют одинаковую частоту в двух соседних диапазонах — 1,5–1,8 и 2,3–2,6 кГц. Но и в этом случае ФГ считается не имеющей дефектов.

На рис. 3 представлены графики исследования ФГ, имевших дефекты. На рис. 3, *а* видны два участка, на которых все три линии имеют одинаковую частоту в трех соседних диапазонах — 1,2–1,5–1,8 и 4–4,5–5 кГц. На графике второй ФГ также имеются два участка, где все три линии имеют одинаковую частоту в трех соседних диапазонах — 1,2–1,5–1,8 и 2,3–2,6–3,0 кГц. Согласно вышеизложенному это является признаком наличия трещин.

Исследование представленным методом не указанной здесь бездефектной ФГ показали такой же результат, как на рис. 2, т. е. отсутствие доминирующих СК. Исследование другой ФГ, с подозрением на наличие дефектов после взрыва парогазовой смеси, также не выявило доминирующих СК.

Полученные результаты экспериментальных исследований ФГ показали, что нет прямой зависимости между количеством и величиной дефектов внутренней рубашки и числом диапазонов, занятых доминирующими СК. Следовательно, физический процесс образования доминирующих СК весьма сложный, в результате чего некоторые дефекты могут быть не выявлены.

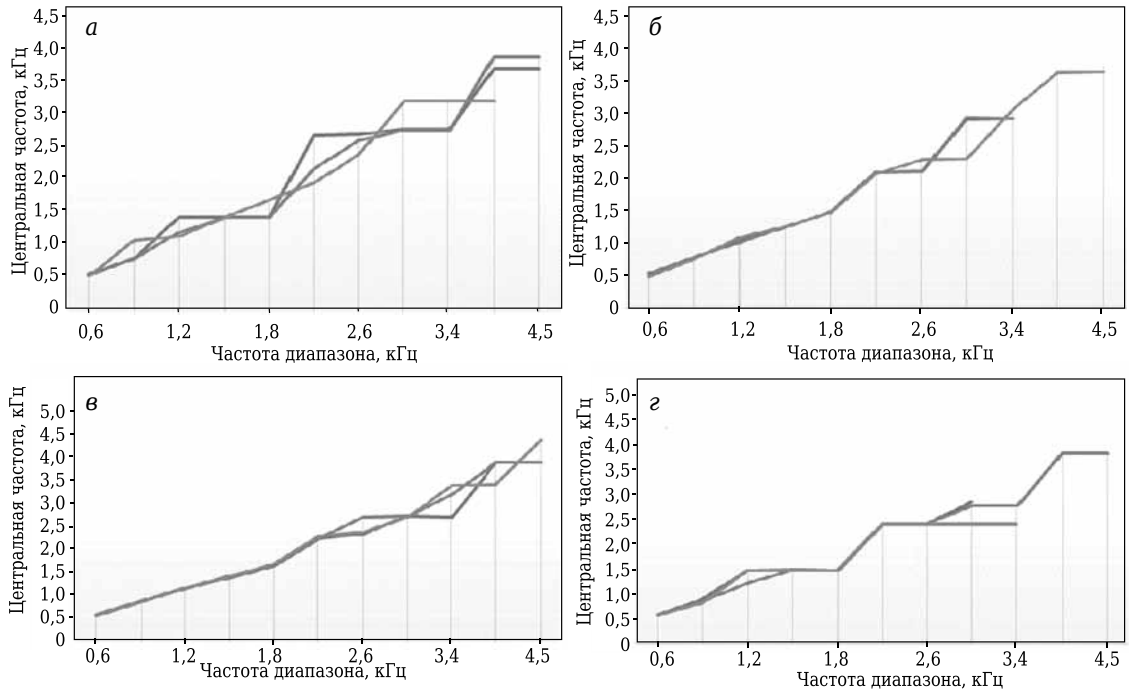


Рис. 2. Результаты исследования четырех (*а–г*) нормальных ФГ

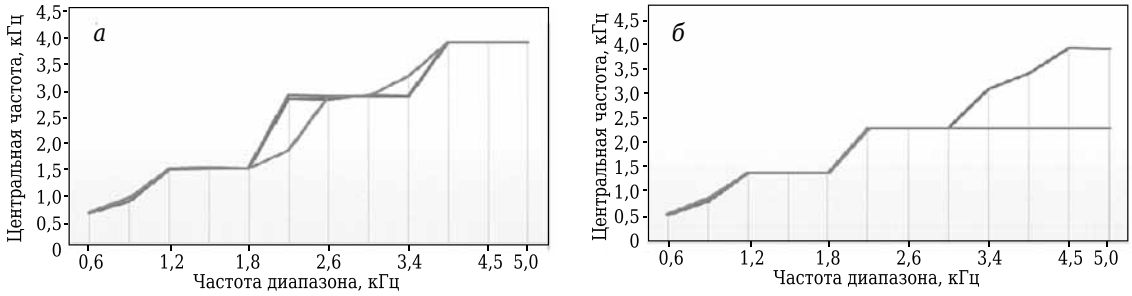


Рис. 3. Результаты исследования двух (*а, б*) ФГ, имевших дефекты

Ранее этот метод был опробован при проведении дефектоскопии железнодорожных колес [7]. Выборка составляла 100 колес. Результаты показали, что в одних случаях чувствительность метода была высокой, в других — полностью отсутствовала, особенно если трещины были несквозными. Но при этом экспериментальные исследования этим методом показывали, что при наличии доминирующих частот обязательно имеется трещина.

В связи с изложенным рекомендуется использовать такие преимущества этого метода, как оперативность и простота применения. Это позволяет применять его регулярно и многократно, что в конце концов на каком-то этапе контроля выявит наличие трещины.

Библиографический список

1. ***Лопухов, Г. А.*** Толковый металлургический словарь. Основные термины / *Г. А. Лопухов, В. А. Цирюльников, В. И. Куманин* [и др.] ; под ред. В. И. Куманина. — М. : Русский язык, 1989. — 446 с.

2. ***Микляев, П. Г.*** Кинетика разрушения / *П. Г. Микляев, Г. С. Нешпор, В. Г. Кудряшов.* — М. : Металлургия, 1979. — 279 с.

3. ***Хажинский, Г. М.*** Модели деформирования и разрушения металлов / *Г. М. Хажинский.* — М. : Научный мир, 2011. — 231 с.

4. ***Гольденблат, И. И.*** Нелинейные проблемы теории упругости / *И. И. Гольденблат.* — М. : Наука, 1969. — 336 с.

5. ***Трофимова, Т. И.*** Основы физики. Молекулярная физика. Термодинамика : уч. пособие / *Т. И. Трофимова.* — М. : КНОРУС, 2011. — 192 с.

6. ***Глаговский, Б. А.*** Низкочастотные акустические методы контроля в машиностроении / *Б. А. Глаговский, И. Б. Московенко.* — Л. : Машиностроение, 1977. — 205 с.

7. ***Кугушев, В. И.*** Метод экспресс-контроля железнодорожных колес / *В. И. Кугушев* // Дефектоскопия. — 2012. — № 6. — С. 22–29. ■

Получено 07.06.16
© А. М. Коновалов, В. И. Кугушев, А. Ю. Яковлев, 2016 г.

Т. В. Андреева, И. Н. Ефимова

Ассоциация «СПб НТЦ», Санкт-Петербург, Россия

VII Научно-практическая конференция «АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОГНЕУПОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА»

В Санкт-Петербурге 27–28 октября 2016 г. состоялась VII Научно-практическая конференция «Актуальные проблемы огнеупорного производства», организатор конференции — Ассоциация производителей и потребителей огнеупоров «Санкт-Петербургский научно-технический центр». На конференции были представлены доклады, посвященные современным научным исследованиям в области технологии огнеупоров, новейшему лабораторному оборудованию, вопросам обеспечения качества огнеупоров, а также международной и национальной стандартизации и метрологическому обеспечению.

В работе конференции приняли участие производители и потребители огнеупоров, производители лабораторного оборудования и представители испытательных лабораторий и научных организаций: Богдановичское ОАО «Огнеупоры», ОАО «Первоуральский динасовый завод» (ОАО «Динур»), ОАО «Сухоложский огнеупорный завод», ООО «МетОгнеупор», ООО «Кералит», ООО НПФ «Керамбет-Огнеупор», ООО «НТЦ «Эверест», ООО «ТД Седрус», ПАО «НЛМК», АО «Волгоградский металлургический комбинат «Красный Октябрь», ПАО «Северсталь», компания «Поссель Эрцконтор Екатеринбург», ООО «Брукер», ООО «Экситон Аналитик», ООО «КД Системы и Оборудование», ООО «Уралхимпласт-Хюттенес Альбертус», ООО «Звук», ООО «Центр Тестирования и Контроля», ЗАО «Институт стандартных образцов», ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», ООО «Нормдокс», ООО «НТЦ «Огнеупоры».

С приветственной речью к участникам конференции обратился генеральный директор Ассоциации «СПб НТЦ» к. т. н. Б. П. Александров. Он ознакомил присутствующих с тематикой конференции. Доклады были сгруппированы по тематическим разделам: «Оборудование», «Международная и национальная стандартизация», «Научные исследования», «Обеспечение качества огнеупоров», «Общие вопросы».

В начале конференции выступил научный руководитель ООО НПФ «Керамбет-Огнеупор» д. т. н., профессор, академик АИН РФ Ю. Е. Пивинский с докладом «*Полувековая эпоха развития отечественной кварцевой керамики*». Докладчик напомнил участникам конференции об истории развития кварцевой керамики, рассказал о современном уровне технологии и применении данного вида огнеупоров, а также о перспективах развития в этой сфере.

В рамках тематического раздела «Оборудование» выступили представители компаний — производителей оборудования для оценки качества огнеупоров.

Участники VII Научно-практической конференции «Актуальные проблемы огнеупорного производства»

Ю. Е. Пивинский

С. Л. Васин

Н. В. Арбузова

В. В. Козлов

Л. П. Подкорытова

Г. Р. Нежиховский

Представитель ООО «Брукер» А. В. Головков в докладе «*Рентгеновское аналитическое оборудование фирмы «Bruker*» ознакомил участников конференции с возможностями современного оборудования по определению химического состава огнеупоров. Были представлены демонстрационные образцы рентгеновского аналитического оборудования, с которыми участники конференции могли подробно ознакомиться в течение всего времени работы конференции.

Заместитель генерального директора ООО «КД Системы и Оборудование» С. Л. Васин в докладе «*Гранулометрический анализ: от лаборатории до технологической линии. Решения «Malvern Instruments» для анализа дисперсных систем*» рассказал о современных решениях в области контроля гранулометрического состава неформованных огнеупоров как в процессе производства, так и на стадии приемки продукции.

Доклад «*Неразрушающий контроль физико-механических свойств и качества углеграфитовых изделий*» инженера-исследователя ООО «Звук» М. С. Шадриной был посвящен теоретическим основам метода собственных колебаний и его современной реализации в приборах, выпускаемых ООО «Звук».

Тематический раздел «Международная и национальная стандартизация» открыла научный сотрудник ООО «НТЦ «Огнеупоры» к. т. н. Н. В. Арбузова с докладом «*Особенности разработки национальных стандартов на основе международных*». В докладе были подробно рассмотрены требования, предъявляемые к разработке идентичных и модифицированных стандартов в рамках национальной системы стандартизации.

Исполнительный директор ООО «Нормдокс» Л. П. Подкорытова в докладе «*Использование международных и зарубежных стандартов — как избежать рисков при их использовании*» сообщила участникам конференции о правовых аспектах приобретения и применения международных и зарубежных стандартов с учетом требований российского законодательства и зарубежных разработчиков, а также о соблюдении авторского и патентного права и рисках, возникающих при нелегитимном применении стандартов и их переводов.

В докладе «*ТУ как документ по стандартизации*» научного сотрудника ООО «НТЦ «Огнеупоры» Т. В. Андреевой были рассмотрены вопросы изменения требований к техническим условиям в связи с изменением нормативно-правовой базы.

Эксперт по стандартизации Ассоциации «СПБ НТЦ» И. Н. Ефимова в докладе «*Мониторинг деятельности ТК*» рассказала о деятельности ТК 009 «Огнеупоры», требованиях, предъявляемых к техническому комитету, а также о плане работ по стандартизации на 2017–2018 гг.

Тематический раздел «Научные исследования» открыл доцент кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» В. В. Козлов. В докладе «*Огнеупорный бетон для желоба доменной печи*» он рассказал о разработках кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов в области оптимизации зернового состава огнеупорных бетонов, а также о программе расчета их состава для конкретных условий службы.

Демонстрация оборудования фирмы «Bruker»

М. С. Шадрина, Е. З. Коварская, З. Г. Пономаренко

К. В. Баранова, Е. В. Волжин, О. С. Кузнецова

И. А. Чугунова, Т. Е. Топоркова, П. В. Дякин

Тему научных исследований продолжил сотрудник ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», инженер ООО НПФ «Керамбет-Огнеупор» П. В. Дякин с докладом «*Высокоглиноземистые керамобетоны на композиционных вяжущих*». Он сообщил о разработке технологии получения высокоглиноземистого керамобетона на композиционном вяжущем, позволяющей получить материал с улучшенными прочностными характеристиками.

Тематический раздел «Обеспечение качества огнеупоров» открыл доклад руководителя лаборатории ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева» к. т. н. Г. Р. Нежиховского «*Обеспечение единства измерений и аккредитация: актуальные проблемы*». Докладчик рассказал о современной системе метрологического обеспечения, о различных видах контроля деятельности лабораторий со стороны государственных органов, о проблемах, возникающих при проведении аккредитации испытательных лабораторий, действующей правовой базе в этой области и тенденциях ее развития.

Тему продолжила главный метролог ЗАО «Институт стандартных образцов» к. т. н. Э. Н. Котляревская с докладом «*Стандартные образцы огнеупорных материалов*». В докладе были рассмотрены законодательная база в области утверждения стандартных образцов и проблемы, возникающие в связи с недостаточной точностью формулировок ФЗ 102 «Об обеспечении единства измерений». Докладчик также проинформировала участников конференции о существующих правилах изготовления стандартных образцов и их аттестации.

Обеспечению качества огнеупоров был посвящен доклад «*Оценка качества продукции у изготовителя и потребителя*» заместителя главного инженера по качеству --- начальника ОТК ОАО «Первоуральский динасовый завод» З. Г. Пономаренко. В докладе были рассмотрены вопросы приоритета документов, определяющих процедуру приемки, достоинства и недостатки различных методов оценки качества огнеупоров, а также сложности, возникающие при проведении процедуры приемки и приемо-сдаточных испытаний.

В тематическом разделе «Общие вопросы» выступил доцент кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» к. т. н. В. Н. Фищев с докладом «*Система повышения квалификации специалистов в области технологии и материаловедения высокотемпературных материалов в СПб ГТИ (ТУ)*». Доклад был посвящен вопросам повышения квалификации специалистов в рамках существующих программ повышения квалификации, а также дополнительным возможностям в этой области.

Участники конференции имели возможность задать вопросы докладчикам и принять участие в обсуждении интересующих их тем, а в перерывах — обменяться информацией и установить контакты в рамках неформального общения. ■

XIV МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОНГРЕСС СТАЛЕПЛАВИЛЬЩИКОВ И ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ МЕТАЛЛА

Акционерное общество «НПО «ЦНИИТМАШ» совместно с Межрегиональной общественной организацией «Ассоциация сталеплавильщиков», АО «Металлургический завод «Электросталь», Научным советом по металлургии и металловедению отделения химии и наук о материалах Российской академии наук выступило в роли соорганизатора в подготовке и проведении XIV Международного конгресса сталеплавильщиков и производителей металла, который прошел с 17 по 21 октября на базе АО «Металлургический завод «Электросталь».

Конгресс приурочен к 100-летию металлургического завода «Электросталь». Девиз конгресса — «Сталь: в ногу со временем».

В работе XIV Международного конгресса сталеплавильщиков и производителей металла приняли участие более 200 представителей ведущих вузов, металлургических предприятий России и зарубежных стран: МОО «Ассоциация сталеплавильщиков», РАН РФ, Стальцентр Союза немецких металлургов, Ашинский метзавод, БМЗ, АХК «ВНИИМЕТМАШ», ВПО «Сталь», Евраз НТМК, «НПП «Инновационные технологии и материалы», Инновационное бюро металлургических технологий, Индустриальный союз Донбасса, Институт стандартных образцов, Литейно-металлургические технологии, НПП «Машпром», УК «Металлоинвест», НИТУ «МИСиС», МГТУ им. Н. Э. Баумана, МетПромЦентр, НЛМК, Новосметалл (г. Краснодар), ОМКСталь, Первоуральский новотрубный завод, Росметаллкомплект, Северсталь, Сибпроект, концерн «Струйные технологии», ТЕХПРОМ, Тульский государственный университет, Уральский институт металлов, НПО «ЦНИИТМАШ» и многие другие.

Программа конгресса включала пленарное заседание, заседания секций по следующим темам сталеплавильного производства: металлургия стали, новые материалы и спецэлектрометаллургия, разливка и кристаллизация, ковшевая металлургия, энергоэффективность и ресурсосбережение при производстве стали. Были организованы экскурсии на завод АО «Металлургический завод «Электросталь».

Было заслушано 146 докладов по обозначенным темам. При обсуждении итогов работы XIV конгресса сталеплавильщиков и производителей металла прошло общее собрание членов МОО «Ассоциация сталеплавильщиков», отчет председателя правления, выборы председателя и членов правления на новый срок 2014–2016 гг. При обсуждении результатов работы в каждой из 5 секций были выбраны лучшие научные и молодежные доклады, которые удостоились особой оценки организаторов.

По словам заместителя Председателя Правительства Московской области — министра инвестиций и инноваций Московской области Дениса Буцаева, конгресс в области черной металлургии отвечает задачам и возможностям импортозамещения в горно-металлургическом комплексе, поднимает актуальные вопросы сокращения энергопотребления сталеплавильного производства. «Рабочие секции конгресса посвящены металлургии, спецэлектрометаллургии, ковшевой металлургии, разливке и кристаллизации стали, энергоэффективности, ресурсосбережению и экологии сталеплавильного производства. Необходимость создания новых материалов, внедрения новейших технологий дает направления для развития, обозначает тенденции изменения производственных и экономических показателей металлургических и трубных предприятий на 2017–2020 гг.», — сказал руководитель инвестиционного блока Подмосковья Денис Буцаев.

Оргкомитет XIV Международного конгресса сталеплавильщиков и производителей металла

СТАТЬИ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ В ЖУРНАЛЕ «НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ» В 2016 г.

Фамилии авторов и названия статей	Номер журнала	Стр.
МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ (7–8 АПРЕЛЯ 2016 г.). ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ	3	8
Общие вопросы		
Беляков А. В., Церман С. И. «Умные» алмазосодержащие сегменты для механической обработки твердых хрупких материалов	3	9
Волкова Е. А., Дружинин А. В., Нагаткин Е. Ю., Полузадов В. Н. Сетецентрический подход к управлению горнотранспортными комлексами	3	9
Геворкян Э. С., Московских Д. О., Кислица М. В., Торосян К. С. Композиты с тонкой структурой на основе корунда и карбида кремния	3	10
Дружинин А. В., Волкова Е. А., Нагаткин Е. Ю., Полузадов В. Н. Повышение качества управления одноковшовыми экскаваторами на основе мультиагентного подхода	3	11
Заболотский А. В., Аксельрод Л. М. Математическое моделирование процесса сушки огнеупорных бетонов	3	12
Кажикенова С. Ш. Мониторинг технологических схем в производстве черных металлов	3	12
Коварская Е. З., Московенко И. Б., Потапов А. И. Разработка рекомендаций по освоению неразрушающего контроля физико-механических свойств и качества изделий из углеродных материалов	3	13
Кугушев В. И. Экспресс-метод дефектоскопии ковшей средних размеров и тиглей больших размеров	3	14
Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Фёдоров М. Ю. Управление рисками при внедрении инновационных керамических материалов в серийное производство	3	14
Кушнерев И. В., Аксельрод Л. М. Термохимический анализ службы огнеупоров	3	15
Перепелицын В. А. 90-летний путь развития науки: техническая петрография — петрологическое материаловедение	3	15
Перепелицын В. А., Яговцев А. В. Раствор-расплавные процессы в огнеупорах	3	16
Чистякова Т. Б., Суворов С. А., Козлов В. В., Новожилова И. В., Кузнецов Д. В., Костицын М. А. Электронная информационно-образовательная среда для подготовки и повышения квалификации специалистов металлургических предприятий в области технологий производства и эксплуатации инновационных огнеупорных материалов	3	17
Шемякин В. С., Скопов С. В., Морозов Ю. П., Цыпин Е. Ф. Рентгенорадиометрическое обогащение огнеупорного лома	3	17
Шлегель И. Ф. Жаровый вентилятор компании «ИНТА-СТРОЙ». Оборудование для современных процессов производства огнеупоров	3	18
Шмурадко В. Т., Пантелеенко Ф. И., Реут О. П., Стёпкин М. О. Принципы создания термостойких электроизоляционных изделий для карьерных самосвалов БелАЗ	3	19
Сырьевые материалы		
Аксельрод Л. М., Назмиев М. И., Илянкин А. В., Семенцов А. А., Городов А. А. Разработка технологии изготовления и организация производства герцинита	3	20
Аксельрод Л. М., Турчин М. Ю., Назмиев М. И., Мануйлова Е. В. Многоподовая печь Группы Магнезит для термообогащения магнезита	3	20
Аксельрод Л. М., Турчин М. Ю., Назмиев М. И., Мануйлова Е. В., Галиханов И. И. Обогащение магнезита Саткинского месторождения рентгенотрансмиссионным методом	3	21
Аксельрод Л. М., Турчин М. Ю., Назмиев М. И., Симакова О. В. Новые алюмосодержащие флюсы, разрабатываемые Группой Магнезит	3	22
Земляной К. Г., Бороздина Ю. А. Магнезиально-фосфатные вяжущие для жаростойких бетонов	3	22
Перепелицын В. А., Яговцев А. В. Сырьевые проблемы огнеупорного производства России и направления их решения	3	23
Рощин В. Е., Салихов С. П., Рощин А. В., Брындин С. А. Получение ожелезненного магнезиального флюса и первородного железа путем металлизации кусковой сидеритовой руды	3	24
Семченко Г. Д., Бражник Д. А., Панасенко М. А., Анголенко Л. А., Катюха А. С., Вернигора К. П. Использование добавки отечественного дистен-силлиманитового концентрата в технологии неформованных карбидкремниевых огнеупоров для футеровки агрегатов для плавки меди	3	25
Семченко Г. Д., Повшук В. В., Бражник Д. А., Питак Я. Н., Рожко И. Н., Тищенко С. В. Использование комплексного антиоксиданта для повышения стойкости периклазоуглеродистых огнеупоров к окислению	3	26

Фамилии авторов и названия статей	Номер журнала	Стр.
Соколов В. А., Махов С. В., Богатырева Е. В. Разработка рациональных методов получения диоксида циркония	3	26
Чайка Е. Ф., Марясев И. Г., Платонов А. А. Графит. Оценка качества для огнеупорной промышленности	3	27
Производство огнеупоров		
Аксельрод Л. М., Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Пицик О. Н., Киселева Е. А. Герцинитсодержащие огнеупоры --- перспективное направление в ассортименте продукции Группы Магнезит	3	28
Аксельрод Л. М., Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Пицик О. Н., Марясева О. А. Уплотненные коррозионно-устойчивые огнеупоры для футеровки печей для обжига цементного клинкера	3	28
Аксельрод Л. М., Турчин М. Ю., Лаптев А. П., Назмиев М. И., Поспелова Е. И. Торкретмассы Группы Магнезит нового поколения	3	29
Донич Р. А., Аксельрод Л. М. Бетон для выполнения арматурного слоя футеровки промежуточного ковша по золь-гель технологии	3	29
Донич Р. А., Хурматуллин А. Р., Заболотнев К. Е. Огнеупорные неформованные материалы для монолитной футеровки тепловых агрегатов цементного производства	3	30
Егоров И. В., Попов А. Ю., Краснянский М. В. Основные концепции ресурсо- и энергосберегающей футеровки дна сталеразливочного ковша	3	31
Зубащенко Р. В. Исследование структуры и свойств высокотемпературных теплоизоляционных изделий, армированных алюмосиликатным волокном	3	31
Кащеев И. Д., Земляной К. Г., Поморцев С. А., Валуев А. Г., Борисова Ю. А. Армирование периклазоуглеродистых огнеупоров углеродистыми волокнами	3	32
Юрков А. В., Кондратьев Е. А., Горбунов В. В. Импортозамещающие виды продукции Богдановичского ОАО «Огнеупоры»	3	35
Оборудование для современных процессов производства огнеупоров		
Давыдов С. Я., Валиев Н. Г., Таугер В. М. Создание энергосберегающих конструкций трубчатых ленточных конвейеров	3	35
Давыдов С. Я., Золкин А. П., Шварев В. С., Филатов М. С. Повышение надежности работы крутонаклонного ковшового ленточного конвейера	3	36
Давыдов С. Я., Корюков В. Н., Замураев А. Е. Повышение эффективности теплоутилизатора путем интенсификации теплообмена	3	37
Давыдов С. Я., Суслов Н. М., Черемисина Т. Н. Улавливание и использование карьерной пыли огнеупорного производства	3	38
Золотухин В. И., Гордеев Е. И., Головко А. Г., Провоторов Д. А., Ильин Г. И. Сталеразливочные системы нового поколения: опыт и перспективы	3	39
Пономарёв В. Б., Любовицкая Л. Э., Девчич М. А. Применение каскадных пневматических классификаторов при обогащении кварцевых песков	3	39
Прибора В. Н. Современный рентгеновский анализ в огнеупорной промышленности	3	41
Теплотехника		
Волков А. А., Кун В. Г., Усачев А. Б. Проектирование футеровки нагревательных печей	3	41
Гусовский В. Л., Левицкий И. А., Усачев А. Б. Расчеты температур футеровки и тепловых потерь через ограждения	3	42
Дзюзер В. Я. Расчет интегральных потерь теплоты через футеровку стекловаренной печи	3	43
Заболотский А. В., Аксельрод Л. М., Донич Р. А., Марченко Д. А. Исследование процесса выделения влаги в процессе сушки и в начале эксплуатации бетонной футеровки	3	43
Нижегородов А. И. Энергоэффективные электрические печи для обжига вермикулита	3	44
Научные исследования и разработки		
Абызов В. А., Пак Ч. Г., Серов П. И. Жаростойкие теплоизоляционные материалы на основе огнеупорных волокон, фосфатных и магнезиальных связующих	3	45
Абызов В. А., Речкалов Д. А., Черногорлов С. Н. Вяжущие и ячеистые жаростойкие бетоны на основе шлаков алюминотермического производства ферротитана	3	46
Абызов В. А., Ряховский Е. Н. Клеи и ячеистые жаростойкие бетоны на основе модифицированных фосфатных связующих и глиноземистых промышленных отходов	3	46
Акопов Ф. А., Андрианов М. А., Шавелкина М. Б., Бородина Т. И., Вальяно Г. Е., Боровкова Л. Б., Амиров Р. Х., Ткаченко В. В. Композиционная керамика на основе кубического нитрида бора	3	47
Аксельрод Л. М., Ярушина Т. В., Заболотский А. В. Совершенствование технологии периклазошпинелидных огнеупоров для внепечной обработки стали	3	48
Аксельрод Л. М., Ярушина Т. В., Марясев И. Г., Нечунаев В. Л., Андриевских А. Л. Совершенствование структуры хромитопериклазовых огнеупоров для реакционной зоны вельц-печи цинкового производства	3	48
Апакашев Р. А., Давыдов С. Я. Образование микрочастиц кремния при контактном взаимодействии алюмосиликатного минерала с расплавленным алюминием	3	49

Фамилии авторов и названия статей	Номер журнала	Стр.
Бажин В. Ю., Саитов А. В. Влияние добавки карбоната лития на свойства холоднонабивной подовой массы в катодной футеровке	3	49
Бажин П. М., Столин А. М., Чижиков А. П., Кузнецов Д. В. Разработка защитных покрытий для повышения стойкости прессовой оснастки при производстве огнеупорных материалов и изделий	3	50
Балуева А. В., Андрианов Н. Т., Захаров А. И., Кожевников А. А. Импортозамещение глинистого сырья для производства крупногабаритных стекловаренных горшков	3	51
Баранова Т. Ф., Щербакова Г. И., Валиахметов С. А. Способ изготовления комбинированных оболочковых форм по выплавляемым моделям для получения отливок жаропрочных сплавов направленной кристаллизацией	3	51
Белогурова О. А., Саварина М. А., Шарай Т. В. Модифицированное жидкое стекло для теплоизоляционных материалов	3	52
Борис Р., Антонович В., Керене Я., Стонис Р., Куджма А. Исследование стойкости огнеупорных материалов к воздействию щелочных солей	3	52
Бубненков И. А., Кошелев Ю. И., Швецов А. А., Бардин Н. Г., Макаров Н. А. Влияние изменения структурных параметров пекового кокса при термообработке на процесс взаимодействия с расплавом кремния	3	53
Бубненков И. А., Кошелев Ю. И., Швецов А. А., Бардин Н. Г., Макаров Н. А. Влияние содержания связующего в исходной углеродной основе на плотность и фазовый состав среднезернистого силицированного графита	3	53
Дороганов В. А., Евтушенко Е. И., Дороганов Е. А. Искусственные керамические вяжущие циркониевого состава и композиты на их основе	3	54
Дороганов В. А., Евтушенко Е. И., Дороганов Е. А. Карбидкремниевые композиционные материалы на нитридной связке с использованием искусственных керамических вяжущих на основе кремния	3	54
Земляной К. Г., Дербенев А. Ю. Исследование влияния вида графитов на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров	3	55
Земляной К. Г., Подчуфаров П. А. Исследование влияния вида связующей композиции на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров	3	55
Иконников К. И., Кондрукевич А. А., Съёмщиков Н. С., Беляков А. В., Косточка М. Л. Структурные изменения в связующем при службе периклазоуглеродистых огнеупорных изделий	3	56
Кащеев И. Д., Земляной К. Г., Дзержинский Р. В., Федотов А. В. Исследование термостойкости огнеупоров для высокотемпературных установок	3	57
Кащеев И. Д., Земляной К. Г., Кушкина Е. В., Павлова И. А. Интенсификация процесса спекания керамических алюмосиликатных пропантов	3	57
Комоликов Ю. И., Пудов В. И. Получение прочной керамики системы ZrO_2–Y_2O_3 из порошков, синтезированных методом сжигания нитратов	3	58
Куджма А., Стонис Р., Красниковс А., Антонович В., Шкамат Е., Чернашеюс О., Спудулис Е. Влияние нанооксида графена на гидратацию высокоглиноземистого цемента и свойства жаростойкого бетона	3	58
Лукин Е. С., Попова Н. А., Павлюкова Л. Т., Летов А. В., Акопов Ф. А., Санникова С. Н. Огнеупорные материалы для применения при высоких температурах	3	59
Мартыненко В. В., Казначеева Н. М., Питак Я. Н., Дубовис В. Г. Теплоизоляционные безобжиговые легковесные изделия на микропористом анортитовом заполнителе для печей с углеродсодержащими средами	3	59
Михайловская Л. М., Марясев И. Г., Платонов А. А., Марясева О. А. Клинкероустойчивость периклазошпинельных изделий к шламу Уралцемента	3	60
Мишнева Ю. Е., Кущенко К. И., Крахмаль Ю. А. Высокоогнеупорная корундовая особоплотная керамика из ультрадисперсного глинозема	3	60
Насибулин А. В., Антипов Е. А., Бейлина Н. Ю., Догадин Г. С., Макаров Н. А. Влияние модификации пека на плотность углерод-углеродных композиционных материалов	3	61
Насибулин А. В., Антипов Е. А., Бейлина Н. Ю., Догадин Г. С., Макаров Н. А., Бардин Н. Г., Швецов А. А., Петров А. В. Влияние введения нанодобавки на реологические свойства пека	3	62
Насибулин А. В., Бейлина Н. Ю., Догадин Г. С., Макаров Н. А., Бардин Н. Г., Швецов А. А., Петров А. В. Влияние различных типов нанодобавок на свойства пековой матрицы для производства углерод-углеродных композиционных материалов	3	62
Новохатская Н. И., Столин А. М., Бажин П. М., Милейко С. Т. Получение силицидмолибденовых композитов методом внутренней кристаллизации	3	63
Перепелицын В. А., Гороховский А. М., Дунаева М. Н. Окалиноустойчивость андалузитовых бетонов	3	63
Платонов А. А., Марясев И. Г. Характер износа периклазошпинельных изделий в тепловых агрегатах, работающих на альтернативном топливе	3	64

Фамилии авторов и названия статей	Номер журнала	Стр.
Примаченко В. В., Мартыненко В. В., Бабкина Л. А., Хончик И. В., Щербак Л. М. Сухая корундовая смесь с образованием реакционно-спеченного гексаалюмината кальция в процессе службы...	3	64
Примаченко В. В., Мартыненко В. В., Шулик И. Г., Гальченко Т. Г. Изделия из стабилизированного диоксида циркония для нового поколения установок выращивания монокристаллов.....	3	65
Рева В. П., Филатенков А. Э., Курявый В. Г., Гулевский Д. А., Ягофаров В. Ю., Мансуров Ю. Н. Специфика применения различных углеродных компонентов для реализации механохимического синтеза карбида титана.....	3	65
Сакулин А. В., Скурихин В. В., Маргишвили А. П., Кузнецова О. С., Иксанова А. Н., Булин В. В. Энергоэффективные футеровки вращающихся печей для производства извести и цемента...	3	67
Сатбаев Б. Н., Кокетаев А. И., Аймбетова Э. О., Шалабаев Н. Т., Сатбаев С. Б. Физико-химические свойства нового состава алюмохромсодержащих огнеупоров, полученных методом СВС	3	68
Семченко Г. Д., Геворкян Э. С., Шутеева И. Ю., Кислица М. В., Васюк А. А., Руденко Л. В. Создание муллитокорундовых матриц, модифицированных наночастицами β-SiC.....	3	68
Семченко Г. Д., Макаренко В. В., Шутеева И. Ю., Старолат Е. Е., Пермяков Ю. В., Чопенко Н. С. Изготовление изделий сложной конфигурации из масс на обычных и пластифицированных золь-гель связующих.....	3	69
Сенина М. О., Лемешев Д. О., Яровая О. В., Журба Е. В. Подложки на основе корунда для селективных мембран модулей очистки сточных вод.....	3	70
Словиковский В. В., Гуляева А. В. Пропитка фосфатами огнеупорных изделий для улучшения их эксплуатационных свойств.....	3	71
Соков В. Н., Сокова С. Д. Силикатный безавтоклавный кирпич и цветные отделочные плитки из отходов огнеупорных материалов.....	3	71
Столин А. М., Бажин П. М., Кузнецов Д. В., Константинов А. С., Турганов З. Г., Есболов Н. Б. Синтез модифицирующих добавок на основе тугоплавких материалов в условиях горения и последующего высокотемпературного деформирования.....	3	72
Суворов С. А., Вихров Е. А., Козлов В. В. Разработка химического состава и свойств многокомпонентных шлакообразующих смесей.....	3	73
Суворов С. А., Дука А. П., Арбузова Н. В. Огнеупоры для футеровки агрегатов обработки чугуна	3	73
Суворов С. А., Козлов В. В. Определение растворимости огнеупорных фаз в металлургических шлаках системы $CaO–MgO–FeO(Fe_2O_3)–SiO_2–Al_2O_3$	3	74
Суворов С. А., Слободов А. А., Козлов В. В., Арбузова Н. В. Функция металлического алюминия в составе периклазового карбонированного огнеупора.....	3	75
Тарасовский В. П., Красный Б. Л., Кошкин В. И., Малютин К. В., Резниченко А. В., Новосёлов Р. А. Исследование влияния размера и формы частиц порошков электрокорунда на их аутогезию.....	3	76
Эвайс Имад М. М., Бесиса Дина Х. А. Прочность на изгиб нового функционально-градиентного материала циркономуллитовая керамика / оксид алюминия.....	3	76
Огнеупоры в тепловых агрегатах		
Аксельрод Л. М., Чашкин М. А., Ладейщиков А. В., Привалов И. В., Мельцов Д. С. Огнеупорные блоки в фурменной части горизонтального конвертера.....	3	77
Бажин В. Ю., Горланов Е. С., Власов А. А. Инновационные решения в области модернизации футеровки катодных устройств высокоамперных электролизеров.....	3	77
Вдовин К. Н., Марочкин О. А., Точилкин Василий В. Анализ работы системы промежуточный ковш – погружаемый стакан – кристаллизатор в процессе разливки стали на сортовых МНЛЗ.....	3	78
Вдовин К. Н., Мельничук Е. А., Точилкин Василий В., Точилкин Виктор В. Влияние геометрии металлоприемника приемной камеры промежуточного ковша на работу МНЛЗ.....	3	78
Вебстер Э. Дж. Оптимизация стойкости продувочных устройств для сталеразливочного ковша...	3	79
Вислогузова Э. А., Фолько Лука, Чеглов Р. А., Палмизано Джузеппе. Видение огнеупорной футеровки в заплечиках доменной печи.....	3	79
Долгих С. В., Лаптев А. П., Леонтьев А. Н. Новации для парка печей прокатного производства в части теплоизоляции подовых опор нагревательных печей на основе бетонов периклазохромитового состава.....	3	80
Коростелёв А. А., Съёмщиков Н. С., Чернышев А. А., Сёмин А. Е., Бельмаз К. Н., Божесков А. Н., Казаков В. В., Косоногов А. В. Преимущества использования стопоров-моноблоков с магнезиальной головной частью.....	3	82
Красный Б. Л., Сербиков Ю. А., Иконникова И. А. Анализ службы корундомуллитоциркониевых огнеупоров КМЦ для выстилки рабочего слоя подины методической нагревательной печи нагрева сортовых заготовок.....	3	82
Марочкин О. А. Выбор оптимальных параметров огнеупорных элементов металлопроводки SES для увеличения их стойкости при разливке стали на сортовых МНЛЗ.....	3	83
Марочкин О. А., Ячиков И. М., Умнов В. И. Анализ работы прижимных устройств для удержания погружаемых стаканов в процессе разливки стали на сортовых МНЛЗ.....	3	84
Мигашкин А. О., Захваткин Н. М., Пицик О. Н., Марясев И. Г. Опыт применения периклазошпинельных изделий в футеровке дуговой печи постоянного тока.....	3	84

Фамилии авторов и названия статей	Номер журнала	Стр.
Можжерин А. В., Маргишвили А. П., Мусевич В. А., Дука А. П., Витовский А. В. Опыт применения огнеупоров БКО на Северстали	3	85
Прошкин А. В., Пингин В. В., Сбитнев А. Г., Жердев А. С. Опыт и результаты применения неформованных футеровочных материалов при монтаже катодных устройств алюминиевых электролизеров	3	86
Прошкин А. В., Сакулин А. В., Скурихин В. В., Кузнецова О. С. Муллитокремнеземистые изделия для кладки печей обжига анодов	3	87
Прошкин А. В., Скурихин В. В., Кузнецова О. С., Иксанова А. Н., Коваленко А. А. Механизм износа изделий BorABF в кладке печей обжига анодов РУСАЛ-Саяногорск	3	87
Словиковский В. В., Гуляева А. В. СВС-материалы для ремонта кладки тепловых агрегатов	3	88
Удалов И. И., Козлов В. В., Вихман С. В., Буравов А. Д. Анализ работы муллитовых и муллитокорундовых огнеупорных блоков в методической печи разогрева металлов	3	88
Фехнер Р., Гола У., Крутиков Д. В. Эффективные концепции использования огнеупоров в RH-вакууматорах для повышения их стойкости и оптимизации затрат	3	89
Аксельрод Л. М. Конкуренция на металлургическом рынке — двигатель конкуренции на рынке огнеупоров	7	3
ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ		
Аксельрод Л. М., Ярушина Т. В., Заболотский А. В., Ефимов С. В., Ященко В. К., Афанасьев С. Ю. Способы увеличения продолжительности срока службы периклазоуглеродистых изделий в футеровке сталеразливочных ковшей ОМЗ-Спецсталь	3	90
Аксельрод Л. М., Ярушина Т. В., Марясев И. Г., Привалов И. В., Андриевских А. Л. Износ хромитопериклазовых огнеупоров в реакционной зоне вельц-печи цинкового производства	11	5
Баранова Т. Ф., Валиахметов С. А., Гоголев Г. В., Шункина Н. И., Варфоломеев М. С., Щербакова Г. И., Вартанян Г. А. Опыт использования бескремнеземного связующего АЛЮМОКС в технологии изготовления комбинированных керамических форм по выплавляемым моделям для литья жаропрочных сплавов направленной кристаллизацией	8	3
Вдовин К. Н., Точилкин Василий В., Точилкин Виктор В. Анализ работы системы сталеразливочный ковш – промежуточный ковш сортовой МНЛЗ и совершенствование огнеупорных конструкций приемной камеры промежуточного ковша	5	3
Вдовин К. Н., Точилкин Виктор В., Точилкин Василий В. Технологии управления потоками стали и разработка огнеупорных конструкций для промежуточного ковша четырехручьевых МНЛЗ	2	3
Зубащенко Р. В. Термостойкие высокотемпературные теплоизоляционные изделия на основе алюмосиликатного волокна	12	3
Коростелёв А. А., Съёмщиков Н. С., Чернышев А. А., Сёмин А. Е., Бельмаз К. Н., Божесков А. Н., Казаков В. В., Косоногов А. В. Опыт применения стопоров-моноблоков с магнезиальной головной частью	6	3
Краснянский М. В., Егоров И. В., Орленко А. Е., Иваница С. И., Джундиет М. Г., Балавнева Ю. В. Разработка металлоприемников для промежуточного ковша, обеспечивающих непрерывную разливку сверхдлинными сериями	7	17
Марочкин О. А., Вдовин К. Н., Ячиков И. М., Точилкин В. В. Совершенствование конструкций элементов из огнеупорных материалов для промежуточного ковша сортовых МНЛЗ	1	3
Рябый Д. В., Кондрукевич А. А. Изучение локального (дырочного) износа периклазоуглеродистой футеровки сталеразливочного ковша	1	6
Рябый Д. В., Кондрукевич А. А., Семирягин С. В. Механизм образования локального (дырочного) износа периклазоуглеродистой футеровки сталеразливочного ковша	9	3
Словиковский В. В., Гуляева А. В. Высокостойкие конструкции футеровки электродуговых печей для выплавки ферроникеля и гранштейна	3	103
Словиковский В. В., Гуляева А. В. Комбинированная высокостойкая футеровка топочных камер для сушки суспензий кормовых дрожжей	9	7
Словиковский В. В., Гуляева А. В. Плавленые огнеупорные оксиды, повышающие стойкость футеровок агрегатов цветной металлургии	10	3
Словиковский В. В., Гуляева А. В. Эффективные футеровки элементов кладок, подверженных повышенному эрозионному износу	4	3
Шешуков О. Ю., Некрасов И. В., Михеенков М. А., Егиазарьян Д. К., Овчинникова Л. А., Кащеев И. Д., Земляной К. Г., Каменских В. А. Влияние фазового состава рафинировочного шлака на стойкость футеровки агрегата ковш-печь	3	95
СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ		
Абдрахимова Е. С. Влияние алюмосодержащего нанотехногенного сырья и пирофиллита на муллитизацию стеклофазы в композиционных кислотоупорах	11	16
Аксельрод Л. М., Турчин М. Ю., Назмиев М. И., Мануйлова Е. В., Галиханов И. И. Обогащение магнезита Саткинского месторождения рентгенотрансмиссионным методом	6	8
Вакалова Т. В., Говорова Л. П., Горбатенко В. В., Промохов В. В. Структурно-фазовые изменения при нагревании дунитовых пород Северного Урала	2	6

Фамилии авторов и названия статей	Номер журнала	Стр.
Игнатова А. М., Верещагин В. И. Оценка пригодности магматических горных пород Западного Урала для технологий каменного литья	9	11
Кащеев И. Д., Земляной К. Г., Устьянцев В. М. Влияние вида углерода на свойства неформованных огнеупорных материалов. Часть 1. Исследование структуры и свойств углеродсодержащих материалов	8	10
Крамар Л. Я., Черных Т. Н., Орлов А. А. Исследование возможности применения продуктов обжига пирофиллитов Чистогоровского месторождения как добавки к портландцементу	11	12
Лепезин Г. Г. Минералы группы силлиманита — перспективный вид сырья для импортозамещения в огнеупорной отрасли России	5	6
Смирнов А. Н., Турчин М. Ю., Абдрахманов Р. Н. Возможности термомеханического способа обогащения магнезиального сырья для получения качественной магнезии	4	7
Чайка Е. Ф., Марясев И. Г., Платонов А. А. Графит. Оценка качества для огнеупорной промышленности	10	9
Шнабель М., Бур А., Шмидтмайер Д., Чаттерджи С., Даттон Дж. Современные представления о плавленых и спеченных огнеупорных заполнителях	3	107
Эминов А. А., Кадырова З. Р., Абдуллаева Р. И. Исследование кварцитовых пород Узбекистана для получения динасовых огнеупоров	7	22
ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ		
Валиев Н. Г., Давыдов С. Я., Апакашев Р. А., Симисинов Д. И. Использование технологии гидродобычи полезных ископаемых для расширения сырьевой базы огнеупорного производства	11	28
Давыдов С. Я., Апакашев Р. А., Корюков В. Н. Улавливание наноразмерной фракции частиц глиноземного производства	2	12
Давыдов С. Я., Белов С. В., Черемисина Т. Н. Пылеобразование и решения по пылеулавливанию при обработке полезных ископаемых в карьерах	5	14
Давыдов С. Я., Косарев Н. П., Валиев Н. Г., Боярских Г. А., Филатов М. С. Предпосылки создания энергосберегающих конструкций трубчатых ленточных конвейеров	10	22
Перепелицын В. А., Гороховский А. М., Федоровцева А. В., Яковлева Л. П. Производство плавленого диоксида циркония в ОАО «Первоуральский динасовый завод»	7	25
Перепелицын В. А., Капустин Ф. Л., Шешуков О. Ю., Яговцев А. В., Остряков Л. В. Теоретические и прикладные аспекты прогнозирования огнеупоров будущего	3	116
Подкопаев С. А., Корсуков Е. Б., Балахонов Ю. А., Кащеев И. Д., Земляной К. Г., Поморцев С. А. Применение дискретных углеродных волокон в огнеупорных материалах	11	24
Пономаренко З. Г., Речнева А. Л., Капустин Ф. Л., Кащеев И. Д., Перепелицын В. А., Пономаренко А. А. Использование отработанных формовочных смесей в производстве огнеупоров	4	10
Шлегель И. Ф., Андрианов А. В. Сушка глинистого сырья сушильными барабанами	1	8
Шлегель И. Ф., Иванов В. Г., Шаповалов Д. Л. Новый типоряд жаровых вентиляторов «Гелиотис»	7	30
ТЕПЛОТЕХНИКА		
Беленький А. М., Чибизова С. И., Абдувоидов Х. А., Нуриддинов С. Х., Терехова А. Ю. Определение точностных характеристик контактных и бесконтактных методов контроля температуры поверхности	9	16
Заболотский А. В., Аксельрод Л. М., Донич Р. А., Поспелова Е. И., Марченко Д. А. Математическое моделирование движения влаги в огнеупорных бетонах и торкрет-массах во время сушки	12	6
Кажикенова С. Ш. Мониторинг технологических схем в производстве черных металлов	7	33
Нижегородов А. И. Получение вспученного вермикулита из конгломератов в электрических модульно-спусковых печах	1	12
Нижегородов А. И., Звездин А. В. Исследование физической модели электрической печи для обжига вермикулита с «нулевым» модулем	6	13
Нижегородов А. И., Звездин А. В. Преобразование эксергии вермикулита в энергию его механической трансформации при обжиге в электропечах с «нулевым» модулем	5	19
Нижегородов А. И. Пути и пределы повышения энергоэффективности электрических модульно-спусковых печей для обжига вермикулита. Переход к новой концепции	12	13
Прибытков И. А., Терехова А. Ю. Методика расчета потерь теплоты через многослойную твердогазовую футеровку нагревательных печей	10	27
Сборщиков Г. С., Терехова А. Ю. Расчет конструкции трубчатого кессона с огнеупорной набивкой по шипам с водяным охлаждением, предназначенного для работы в силикатном расплаве	11	21
Тихомиров А. С., Сорокина Н. Е., Малахо А. П., Шорникова О. Н., Филимонов С. В., Авдеев В. В. Теплофизические свойства углерод-углеродных материалов на основе пенографита	2	16
НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ		
Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З. Влияние температурно-газовой среды обжига на формирование пористой структуры кислотоупоров	1	56
Акопов Ф. А., Андрианов М. А., Амиров Р. Х., Бородина Т. И., Боровкова Л. Б., Вальяно Г. Е., Долгобородов А. Ю., Ткаченко В. В., Шавелкина М. Б. Композиционная керамика на основе кубического нитрида бора и углеродных наноструктур	9	39

Фамилии авторов и названия статей	Номер журнала	Стр.
Бажин П. М., Столин А. М., Чижиков А. П., Алымов М. И., Кузнецов Д. В. Структура, свойства и применение защитных металлокерамических покрытий, полученных электроискровым легированием и электродуговой наплавкой	8	31
Баранова Т. Ф., Валиахметов С. А. Керамический материал для изготовления термостойких изделий	1	43
Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние добавки фарфора на свойства пористой керамики на основе электроплавленого корунда	11	43
Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин, Чжо Лвин У. Регулирование открытой пористости и прочности варьированием зернового состава керамики на основе электроплавленого корунда с фарфоровой связкой	2	34
Берш А. В., Беляков А. В., Мазалов Д. Ю., Соловьёв С. А., Судник Л. В., Федотов А. В. Формование и спекание нанопорошков бёмита и оксида алюминия	12	46
Берш А. В., Беляков А. В., Мазалов Д. Ю., Соловьёв С. А., Федотов А. В. Корундовая композиционная керамика, полученная с применением наночастиц бёмита	10	52
Берш А. В., Мазалов Д. Ю., Соловьев Р. Ю., Судник Л. В., Федотов А. В. Наноструктурные дезагрегированные порошки гидроксида и оксидов алюминия	7	37
Богданов С. П., Лавров Б. А., Удалов Ю. П., Германский А. М. Эффект диспергирования твердого реагента в гетерогенных химических реакциях	2	42
Борис Р., Антонович В., Керене Я., Стонис Р., Куджма А., Зданявичус П. Исследование щелочной стойкости огнеупорных материалов, используемых в котлах, работающих на древесном топливе	12	42
Бубненков И. А., Кошелев Ю. И., Швецов А. А., Бардин Н. Г., Макаров Н. А., Насибулин А. В. Влияние изменения структурных параметров пекового кокса при термообработке на процесс взаимодействия с расплавом кремния	12	20
Гаршин А. П., Кулик В. И., Нилов А. С. Ударопрочные материалы на основе технической керамики: достижения и перспективы повышения их баллистической эффективности	4	53
Горланов Е. С., Бажин В. Ю., Фёдоров С. Н. Карбидообразование на смачиваемой алюминием катодной поверхности углеграфитовой футеровки	6	23
Горшков Н. В., Гоффман В. Г., Хорюков А. С., Севрюгин А. В., Бурмистров И. Н., Гороховский А. В. Высокотемпературная техническая керамика на основе сложных титанатов, имеющих структуру голландита	8	43
Гуламова Д. Д., Турдиев Ж. Ш., Бобокулов С. Х., Бахронов Х., Небесный А. Солнечная технология получения и исследование свойств сверхпроводящей керамики $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ (n = 3÷5)	1	35
Дзюнь-хун Чэнь, Мин-вэй Янь, Дун-фан Лиу, Пэн Цзян, Бинь Ли, Изя-линь Сунь. Влияние микроструктуры на образование поврежденного слоя на периклазогерцинитовых изделиях	5	39
Дороганов В. А., Дороганов Е. А., Перетокина Н. А., Онищук В. И., Трепалина Ю. Н., Гавшина О. В. Корундовые и циркониевые композиты на основе искусственных керамических вяжущих	2	50
Ермоленко А. В., Шевелев А. А., Викулова М. А., Ковалева Д. С., Костин К. Б., Яковлев Е. А., Бурмистров И. Н. Керамические материалы на основе титаната свинца, ослабляющие гамма-излучение	12	53
Зайцев С. В., Дороганов В. А., Дороганов Е. А., Евтушенко Е. И. Исследование свойств искусственных керамических вяжущих в системе Al_2O_3–SiO_2–SiC	10	32
Закоржевский В. В., Лорян В. Э., Боровинская И. П., Кириллов А. В., Санникова С. Н. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитрида циркония из элементов	9	56
Иконников К. И., Кондрукевич А. А., Съёмщиков Н. С., Беляков А. В., Косточка М. Л. Структурные изменения в связке при окислении периклазоуглеродистых огнеупоров	7	61
Камышная К. С., Хабас Т. А. Исследование процесса получения пор заданной конфигурации в керамике из диоксида циркония за счет направленной кристаллизации карбамида	9	33
Каризанги С. Г., Немати А., Шахраки А. Влияние нанодобавки Fe_2O_3 на плотность и стойкость к гидратации MgO–CaO-огнеупоров	5	49
Кащеев И. Д., Баяндина М. А., Баяндина Т. В. Муллитокорундовый материал на основе высокоглиноземистого шамота марки RASC	5	34
Кащеев И. Д., Земляной К. Г., Дзержинский Р. В., Федотов А. В. Исследование термостойкости огнеупоров для импульсных высокотемпературных установок	7	43
Кащеев И. Д., Земляной К. Г., Поморцев С. А. Исследование структуры и свойств графитов для производства огнеупоров. Часть 2. Свойства периклазо- и корундоуглеродистых огнеупоров при введении в их состав графитов различных производителей	1	17
Кащеев И. Д., Земляной К. Г., Поморцев С. А., Валуев А. Г., Борисова Ю. А. Армирование углеродистыми волокнами периклазоуглеродистых огнеупоров	6	19
Кащеев И. Д., Земляной К. Г., Устьянцев В. М. Влияние вида углерода на свойства неформованных огнеупорных материалов. Часть 2. Сравнительные технологические испытания неформованных углеродсодержащих огнеупорных материалов с различными видами углерода	9	19
Кийко В. С., Вайспапир В. Я. Технологические особенности получения и свойства керамических изделий из смеси низко- и высокообожженного порошков BeO	8	55

Фамилии авторов и названия статей	Номер журнала	Стр.
Комоликов Ю. И., Кащеев И. Д., Хрустов В. Р. Термическое расширение композиционной керамики системы диоксид циркония – оксид алюминия	9	59
Кузин В. В. Модификация поверхностного слоя оксидной керамики с использованием непрерывного лазерного излучения	1	50
Кузин В. В., Фёдоров С. Ю. Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности Al_2O_3-керамики	7	65
Кузин В. В., Фёдоров М. Ю. Напряженное состояние границы между керамикой и покрытием под действием комбинированной нагрузки	6	43
Кузин В. В., Фёдоров М. Ю. Напряженное состояние границы между керамикой и покрытием под действием силовых нагрузок	4	38
Кузин В. В., Фёдоров М. Ю. Трансформация напряженного состояния поверхностного слоя нитридной керамики при изменении толщины TiC-покрытия. Вариант нагружения — сосредоточенная силовая нагрузка	8	59
Кузин В. В., Фёдоров М. Ю., Волосова М. А. Трансформация напряженного состояния поверхностного слоя нитридной керамики при изменении толщины TiC-покрытия. Вариант нагружения — распределенная силовая нагрузка	10	58
Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Портной Н. Р. Анализ напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя оксидно-карбидной керамики при струйно-абразивной обработке	2	56
Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Салаи Тибор, Фаркаш Балаж. Микрообработка высокоплотной токопроводящей керамики с использованием электроэрозионного фрезерования. Часть 1	3	153
Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Салаи Тибор, Фаркаш Балаж. Микрообработка высокоплотной токопроводящей керамики с использованием электроэрозионного фрезерования. Часть 2	5	58
Шероховатость Al_2O_3–TiC-керамики		
Кузин В. В., Фёдоров С. Ю. Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности Al_2O_3–TiC-керамики	9	63
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	11	60
Лысова Г. А., Боровик С. И. Кинетика смачивания плавленого периклаза каменноугольными пеками	6	39
Мехдихан Б., Борхани Г. Х., Бахши С. Р., Бахарванди Х. Р. Влияние помола и температуры спекания TaC—TaB_2-композита на параметры кристаллической решетки и соотношение C/Ta	9	50
Насибулин А. В., Макаров Н. А., Швецов А. А., Бардин Н. В., Бейлина Н. Ю., Петров А. В. Влияние различных типов наноструктурных добавок и механического воздействия на свойства пековой матрицы для производства искусственных графитов	9	44
Несмелов Д. Д., Власова Е. А., Орданьян С. С. Совместный элементный синтез карбидов бора и кремния	10	37
Перепелицын В. А., Капустин Ф. Л., Земляной К. Г., Остряков Л. В., Яковлева Л. П., Марясев И. Г., Михайловская Л. М. Генезис трещин в огнеупорах	8	23
Перетокина Н. А., Дороганов В. А., Грудина В. А., Погикян А. Н. Теплоизоляционные огнеупорные материалы с использованием искусственных керамических вяжущих	4	34
Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Колобов А. Ю. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленого кварца. Часть 8. Влияние щелочных добавок на спекание и кристобалитизацию керамики в режиме неизотермического нагрева	1	22
Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Колобов А. Ю. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленого кварца. Часть 9. Влияние щелочных добавок на кристобалитизацию и тепловое расширение материалов после неизотермического нагрева	3	123
Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Колобов А. Ю. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленого кварца. Часть 10. О некоторых свойствах кристобалитсодержащих материалов	5	27
Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Буравов А. Д., Гороховский А. М., Карпец Л. А., Гусев Н. В., Хабарова В. И., Каратаев Д. А. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленого кварца. Часть 11. Опыты по реализации новой безобжиговой технологии кварцевых огнеупоров	7	48
Пивинский Ю. Е., Дякин П. В. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 4. Влияние добавок огнеупорной глины на свойства ВКВС композиционного состава, отливок и материалов на их основе	2	25
Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Остряков Л. В. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть. 5. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных из композиционных ВКВС с добавкой огнеупорной глины	4	24
Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Колобов А. Ю. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 6. О процессе муллитизации и тепловом расширении материалов на основе ВКВС композиционного состава	6	31
Пивинский Ю. Е., Дякин П. В. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть. 7. О спекании и вторичном муллитообразовании материалов на основе ВКВС композиционного состава в процессе неизотермического нагрева и изотермического обжига	10	42

Фамилии авторов и названия статей	Номер журнала	Стр.
Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Колобов А. Ю. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 8. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных на основе смешанных ВКВС состава: боксит, кварцевое стекло, реактивный глинозем	12	26
Подболотов К. Б. Огнеупорные пористые материалы на основе вторичных ресурсов и фосфатных соединений	9	27
Подболотов К. Б., Дятлова Е. М., Волочко А. Т. Синтез и армирование структуры термостойкой кордиеритомуллитовой керамики при введении волокнистого наполнителя	3	139
Пономарев С. Г., Тарасовский В. П., Кошкин В. И., Боровин Ю. М. Керамические поглотители СВЧ-энергии на основе продуктов химического диспергирования алюминиево-магниевых сплавов	5	54
Порозова С. Е., Сиротенко Л. Д., Шоков В. О., Гуров А. А. О взаимодействии оксида меди с диоксидом циркония, стабилизированным оксидом иттрия	6	57
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	11	33
Рева В. П., Филатенков А. Э., Мансуров Ю. Н., Курявый В. Г. Этапы формирования многослойных углеродных нанотрубок при механоактивации аморфного углерода	3	129
Сатбаев Б. Н., Кокетаев А. И., Аймбетова Э. О., Шалабаев Н. Т., Сатбаев С. Б. Физико-химическое исследование алюмохромсодержащих огнеупоров, разработанных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	6	53
Седмале Г., Рунданс М., Шперберга И., Сетиня Я., Циммерс А. Керамика системы муллит–ZrO_2–SiAlON в процессе спекания искрового разряда (SPS)	3	134
Семченко Г. Д., Борисенко О. Н., Повшук В. В., Бражник Д. А., Анголенко Л. А., Старолат Е. Е., Руденко Л. В., Пермяков Ю. В., Васюк О. А. Стойкие к окислению наноупрочненные ПУ-огнеупоры на модифицированной фенолформальдегидной смоле. Часть 1. Модифицирование фенолформальдегидных смол алкоксидом кремния	9	22
Семченко Г. Д., Борисенко О. Н., Повшук В. В., Бражник Д. А., Анголенко Л. А., Пермяков Ю. В., Васюк О. А. Стойкие к окислению наноупрочненные ПУ-огнеупоры на модифицированной фенолформальдегидной смоле. Часть 2. Модифицирование фенолформальдегидных смол золями из алкоксида кремния	11	38
Семченко Г. Д., Бражник Д. А., Повшук В. В., Рожко И. Н., Старолат Е. Е., Вернигора К. П. Синтез и превращения при нагревании органического прекурсора никельсодержащего антиоксиданта для периклазоуглеродистых огнеупоров	1	29
Семченко Г. Д., Повшук В. В., Старолат Е. Е., Борисенко О. Н. Свойства периклазоуглеродистых огнеупоров с разным количеством графита в шихте при использовании модификаторов жидкой ФФС и графита	5	44
Слюсарь О. А., Дороганов В. А., Уваров В. М. К вопросу о разжижении глинистых суспензий	8	40
Соков В. Н. Бесклинкерное комплексное вяжущее из отходов огнеупоров и изделия на его основе	4	30
Соков В. Н., Соков В. В. Бесклинкерное комплексное вяжущее из отходов огнеупоров и изделия на его основе	6	28
Соков В. Н., Соков В. В. Бесклинкерное комплексное вяжущее из отходов огнеупоров и изделия на его основе. Часть 3. Оптимизация состава комплексного вяжущего на основе кека и шлифпорошков и установление взаимосвязи технологических факторов с его свойствами	5	37
Соков В. Н., Сокова С. Д., Соков В. В. Бесклинкерное комплексное вяжущее из отходов огнеупоров и изделия на его основе	8	37
Соколов В. А., Гаспарян М. Д., Махов С. В. Коррозионная стойкость хромсодержащих огнеупоров в расплавах бесщелочного боросиликатного стекла Е	1	47
Соколов В. А., Гаспарян М. Д., Ремизов М. Б., Козлов П. В. Коррозионная стойкость огнеупоров в расплавах стекол при иммобилизации радиоактивных отходов	3	149
Суздальцев Е. И., Зайчук Т. В., Устинова Ю. С., Вандрай С. Н. Исследование влияния регуляторов pH и полиэлектролитов на параметры водных суспензий литийалюмосиликатного стекла и свойства отливок	2	20
Тарасовский В. П., Красный Б. Л., Кошкин В. И., Боровин Ю. М., Васин А. А., Смирнов А. Д., Кудряш М. Н. Количественный анализ структуры проницаемой керамики из порошка узкофракционированного электрокорунда и полых корундовых микросфер	6	49
Трепалина Ю. Н., Евтушенко Е. И., Дороганов В. А. Механохимически активированные фосфатсодержащие огнеупорные композиционные материалы	1	39
Трифонов Ю. Г., Досовицкий Г. А., Кузнецова Д. Е., Тарасовский В. П. Тигли из алюмоиттриевого граната для работы с высокочистыми порошками, изготовленные методом шликерного литья	2	38
Филимонов С. В., Камаев А. О., Шорникова О. Н., Малахо А. П., Авдеев В. В. Теплопроводящие свойства высокотемпературных материалов на основе пенографита	3	144
Фэн Д., Ло С., Цзан Ц., Се Ч., Хань П. Влияние добавки Al_2O_3 + $4SiO_2$ на спекание и термостойкость керамики на основе MgO	8	48
Хмелёв А. В. Получение муллит–TiC–ZrC-керамических материалов плазменно-искровым способом и их свойства	12	36

Фамилии авторов и названия статей	Номер журнала	Стр.
Церман С. И., Беляков А. В. Сегменты алмазного инструмента с комбинированной структурой для обработки твердых хрупких материалов — путь к созданию «умных сегментов»	11	52
Чеблакова Е. Г., Бамборин М. Ю., Максимова Д. С., Гареев А. Р., Колесников С. А. Повышение огнеупорности углеродных композиционных материалов за счет ограничения гетерогенной поверхности окисления	4	13
Чжан Р., Лу Г., Ю Ц. Влияние и механизмы воздействия связующего на свойства гранул из оксида магния	4	45
Шмурадко В. Т., Пантелеенко Ф. И., Реут О. П., Руденская Н. А. Физико-химические процессы в материаловедении и технологиях износостойкой корундовой керамики: дюзы для риммеров подземной проходки грунтов	7	54
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	11	48
ЭКОЛОГИЯ		
Гольцов А. Б., Логачёв К. И., Аверкова О. А. Моделирование пылевоздушных течений в аспирируемом укрытии	6	61
Логачёв К. И., Аверкова О. А., Толмачёва Е. И., Логачёв А. К., Дмитриенко В. Г. Моделирование пылевоздушных течений в спектре действия круглого отсоса-раструба над непроницаемой плоскостью. Часть 2. Характеристики отрывной области и эффективность улавливания пылевых частиц	2	62
Овсянников Ю. Г., Гольцов А. Б., Семиненко А. С., Логачёв К. И., Уваров В. А. Снижение энергоемкости аспирационных систем за счет принудительной рециркуляции	10	64
КАЧЕСТВО И СЕРТИФИКАЦИЯ		
Вартанян М. А., Герасимов Р. И., Пыренькин О. В., Долбилова И. Б., Ойстрах А. В., Сомов А. А. Исследование теплопроводности теплоизоляционных материалов методом горячей проволоки	6	67
Коновалов А. М., Кугушев В. И., Яковлев А. Ю. Использование собственных колебаний при дефектоскопии теплонапряженного оборудования	12	57
Кугушев В. И. Экспресс-метод дефектоскопии ковшей средних размеров и тиглей больших размеров	8	66
ИЗОБРЕТЕНИЯ		
Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам	1	63
Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам	2	67
Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам	3	159
Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам	4	68
Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам	5	63
Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам	6	69
Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам	8	70
Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам	10	69
ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА		
11-я международная специализированная выставка «Термообработка-2016»	11	68
12-я международная научно-практическая конференция «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка»	9	69
XIV Международный конгресс сталеплавильщиков и производителей металла	12	64
Новости предприятий		
Богдановичское ОАО «Огнеупоры»	11	67
Андреева Т. В., Ефимова И. Н. VII Научно-практическая конференция «Актуальные проблемы огнеупорного производства»	12	61
Кошкина Т. П. 21-я международная промышленная выставка «Металл-Экспо'2015»	1	65
Международная конференция огнеупорщиков и металлургов (7–8 апреля 2016 г., Москва)	5	65
Международный форум «Стекло и современные технологии XXI века»	7	71
Памяти **Льва Борисовича Хорошавина**	10	71
Памяти **Галины Дмитриевны Семченко**	12	19
Статьи, опубликованные в журнале «Новые огнеупоры» за 2016 г.	12	65

ABSTRACTS

UDC 666.762.1-436.1

Thermal-resistant high-temperature heat-insulating alumina-silicate fiber products

Zubashchenko R. V. // New Refractories. — 2016. — No 12. — P. 3–5.

The range of high-temperature heat-insulating products manufactured at the LLC «Product Commercial Company «NK» is presented in the article. The properties and the field of application of the produced heat-resistant light-weight refractory are demonstrated for the high-temperature thermal vessel. Ill. 5. Ref. 5. Tab. 1.

Key words: high-temperature heat-insulation, lining, thermal vessel, heat resistance, corundum and alumina-silicate heat-insulating products.

UDC 666.974.2:66.047.3

The moisture motion's mathematical modeling for the refractory concretes and gun mixtures in the course of drying

Zabolotskii A. V., Aksel'rod L. M., Donich R. A., Pospelova E. I., Marchenko D. A. // New Refractories. — 2016. — No 12. — P. 6–12.

The mathematical model of the moisture motion was developed for the mixing water refractory with various densities in the presence of external temperature field. The Fourier's heat conduction equation, the Fick's diffusion equation and the finite element method were used to solve the problem. The water diffusion coefficients for the investigated materials have been defined by means of laboratory mass loss measurements in the course of the samples drying. The further computing experiment allowed to define the specifies of the moisture motion in the refractory concretes after the moisture was spread over the cold and hot surfaces as an examples of both the teeming ladle's filler bottom and the intermediate ladle gunning. Ill. 7. Ref. 12.

Key words: concretes, diffusion, finite element method.

UDC 666.7:[66.041.3-65:691.365

The improving practices and the energy efficiency ceiling of the electric module releasing furnaces for the vermiculite firing. Switch in the conception

Nizhegorodov A. I. // New Refractories. — 2016. — No 12. — P. 13–18.

The analysis was performed for the energy efficiency and the reliability improvement of the electric module releasing furnaces for the vermiculite firing. The limits of their perfection and the reasons for these limits' existing were defined and the main fundamental principles were stated for the new generation of furnaces which are the electrical furnaces with the vibrating bottom plate. Ill. 6. Ref. 13.

Key words: electric module releasing furnace, vermiculite concentration, zero non-electric module, vermiculite latent energy, electrical furnace with the vibrating bottom plate.

UDC 662.613.13:669.782.9

The influence of the pitch coke's structural parameters change under the heat treatment on the melt silicon interaction

Bubnenkov I. A., Koshelev Yu. I., Shvetsov A. A., Bardin N. G., Makarov N. A., Nasibulin A. V. // New Refractories. — 2016. — No 12. — P. 20–25.

The influence was investigated of the structural parameters of both the isotropic and anisotropic pitch cokes which change with the graphitization temperature increasing, on the reactivity with the silicon melts. For both kinds of the pitch cokes the graphitization temperature was defined which provides the full impregnation of the siliconized material and the maximum content of silicon carbide in it. Ill. 9. Ref. 3. Tab. 1.

Key words: microdeformation coefficient, graphitization degree, coherent scattering region, prismatic and basal planes.

UDC 666.762.11.046.4

The investigation of shaped and non-shaped refractories formation on base of high-alumina HCBS. Part 8. The influence of the firing temperature on the properties of the mixed HCBS materials which have bauxite, quartz glass, and reactive alumina

Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. // New Refractories. — 2016. — No 12. — P. 26–35.

The influence of the firing temperature on the shrinkage or growing, as well as on the porosity and ultimate bending strength was investigated on the bauxite highly concentrated ceramic bonding suspension samples and on the samples containing reactive alumina STS-30. All the investigated materials had the preferred temperature range at 900–1200 °C, the prevailing mullitization temperature range accompanied by the growth at 1200–1400 °C, and also the temperature range of the mullitized sintering or shrinkage at 1400–1600 °C. Ill. 8. Ref. 17.

Key words: highly concentrated ceramic bonding suspension (HCBS), bauxite, reactive alumina, quartz glass, sintering, mullitization, non-isothermal heating, shrinkage, growth, ultimate bending strength.

UDC 666.762.11:666.9.022.6]:66.046.44

The plasma-spark production of the mullite–TiC–ZrC ceramic materials and investigation of their properties

Hmelov A. V. // New Refractories. — 2016. — No 12. — P. 36–41.

The phase compositions of the synthesized titanium carbide TiC and zirconium carbide ZrC powders are given in the article. The development of the crystalline phases, microstructure, relative density, open porosity, linear shrinkage, hardness, compression strength for the plasma-spark mullite–TiC–ZrC samples sintered at 1200–1500 °C with various TiC to ZrC ratio was given. The synthesized TiC and ZrC powders are specified

by the intensive TiC and ZrC phase's crystallization. The sintered samples with various TiC to ZrC ratio are characterized by the advanced mullitization within 1200–1500 °C as well as by the slow TiC and ZrC phase's development up to 1500 °C. Over 1500 °C either the TiC or the ZrC phase is in progress depending on the proportion of TiC and ZrC in the sintered materials. The samples with the higher TiC concentration have the closer sintered microstructure compared to that in the samples containing more of ZrC. This provides the elevation of both the relative density and linear shrinkage, and the decreasing of the open porosity. Also this forms the harder samples with the equal indentations which don't create any damage, the samples having the maximum compressing strength. Ill. 6. Ref. 11. Tab. 1.

Key words: mullite–TiC–ZrC ceramic materials, plasma-spark sintering, properties.

UDC 666.762.1''401.7''

Alkaline resistivity investigation for refractory materials used in the fire-wood boilers

Boris R., Antonovich V., Kerene Ya., Stonis R., Kudzhma A., Zdanyavichus P. // New Refractories. — 2016. — No 12. — P. 42–45.

The ASTM C 454–83 method was used to investigate the alkaline resistivity of various refractories (fireclay bricks, conventional and middle cement chamotte castables) the most frequently used in the fire-wood power generating boilers. The alkaline stability of the middle cement castable, developed by the authors, with the aggregate which had been produced out of the Gorcal-50 clinker (manufactured by «Gorka» Works, Poland) was investigated as well. It was defined that the ground quartz glass addition increased significantly the investigated castable's stability against the alkaline salt (K_2CO_3 was used) at 1100 °C. It was shown that under the alkaline influence this addition facilitates the protecting layer creating which resists the penetrating of the K_2CO_3's decomposition products into the material's structure. Ill. 2. Ref. 12. Tab. 3.

Key words: refractory materials, heat-resistance castable, clinker aggregate, alkaline resistance.

UDC 666.762.1:[661.862.222: 661.682.232

Boehmite and aluminum oxide nanopowders formation and sintering

Bersh A. V., Belyakov A. V., Mazalov D. Yu., Soloviev S. A., Sudnik L. V., Fedotov A. V. // New Refractories. — 2016. — No 12. — P. 46–51.

The investigation was carried out on the formation and sintering of the boehmite and aluminum oxide nanopowders obtained out of the aluminum powders by means of hydrothermal synthesis. The green bodies were shaped by means of extrusion technique, and of both the static and explosive pressing accompanied by high-temperature sintering. The explosive pressing increased the raw materials density, decreased the temperature of α-Al_2O_3 formation, activated the sintering, improved the ceramics service property. Ill. 3. Ref. 19. Tab. 5.

Key words: aluminum oxides and hydroxides, boehmite, nanostructural state, static and explosive pressing, formation, sintering, density.

UDC 661.882'027.017:620.186

Lead titanate ceramic materials attenuating the gamma rays

Ermolenko A. V., Shevelev A. A., Vikulova M. A., Kovaleva D. S., Kostin K. B., Yakovleva E. A., Burmistrov I. N. // New Refractories. — 2016. — No 12. — P. 53–56.

The functional ceramics synthesis was carried out on base of lead titanates and its radiation protective properties were investigated. The comparative analysis was implemented for the lead titanates which have been synthesized with different raw components proportions and the components balance providing the optimal heavy metal titanates phase composition was defined. The gamma-rays absorption by the synthesized lead titanate was investigated and the developed material was compared with the conventional protective matrices. It was shown that the developed lead titanate is exceeded by the protective characteristics only by the pure lead and baryta-bearing concrete. Ill. 3. Ref. 18. Tab. 2.

Key words: lead titanate, functional ceramics, gamma rays, radiation protection materials, synthesis in the molten salts.

UDC 669.183.212.3.017:620.179.1

The self-oscillations using for the flaw detection of the heat-stressed equipment

Konovalov A. M., Kugushev V. I., Yakovlev A. Yu. // New Refractories. — 2016. — No 12. — P. 57–60.

The nondestructive inspection method is presented for the constructional elements which can't be directly accessed. The method uses the construction self oscillations which are exited by a special striker in some certain places. The method represents some schema of the places to strike and of the vibrational measurements, it also allows to define the frequency distribution over the ranges and to build the self-oscillation frequency spectrum limited by the number of frequency ranges. The self-oscillation frequency distribution in the spectrum can be used to determine the state of the investigated construction element. The experimental results obtained by the developed method are given for the internal cases of eight injector heads. Ill. 3. Ref. 7.

Key words: strike, self oscillations, frequency spectrum, energy shortage, range building.

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