



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

С Днем Победы!



5

МАЙ 2017

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

Научные редакторы **Г. Г. Гагарик, А. Н. Силицына**
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@isis.ru



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

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

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

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

Подписано в печать 23.05.17. Формат 60x84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 10,0.
Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Вдовин К. Н., Точилкин В. В., Пивоварова К. Г., Феоктистов Н. А. Выбор огнеупорного заполнителя для изготовления бетонных перегородок промежуточного ковша МНЛЗ.....3

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Перепелицын В. А., Капустин Ф. Л., Пономаренко А. А., Земляной К. Г., Пономаренко З. Г., Яковлева Л. П., Речнева Л. А., Колобов А. Ю. Вторичные минеральные ресурсы для производства огнеупоров. Часть 1. Кремнеземистые техногенные материалы.....7

ТЕПЛОТЕХНИКА

Нижегородов А. И., Звездин А. В. Повышение энергоэффективности электрических печей для обжига вермикулита за счет «нулевых» модулей, не потребляющих электроэнергию..17

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

К 50-летию публикации статьи П. П. Будникова и Ю. Е. Пивинского «Кварцевая керамика»

Пивинский Ю. Е. Полувековая эпоха развития отечественной кварцевой керамики. Часть 2.....23

Давыдов С. Я., Кожушко Г. Г., Корюков В. Н. Использование ленточных конвейеров для техногенных отходов стройиндустрии.....31

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Коломеец М. А., Маецкий А. В., Новосёлова Т. В., Тубалов Н. П., Яковлева О. В. Пористые СВС-материалы на основе оксида железа и алюминия с добавками легирующих элементов.....37

Насибулин А. В., Антипов Е. А., Бейлина Н. Ю., Догадин Г. С., Макаров Н. А., Бардин Н. Г., Курасов Р. С., Петров А. В., Швецов А. А. Влияние введения наноматериалов на реологические свойства пека.....43

Соколов П. С., Аракчеев А. В., Михальчик И. Л., Плясункова Л. А., Георгиу И. Ф., Фролова Т. С., Миронов Р. А., Ланин А. В., Забейжайлов А. О., Келина И. Ю., Русин М. Ю. Сверхвысокотемпературная керамика на основе HfB_2 – 30 % SiC : получение и основные свойства.....48

Шкарупа М. И., Дудаков В. Б., Лашнев М. М., Рогов В. А. Основные аспекты повышения эффективности абразивной обработки изделий из конструкционной и функциональной керамики.....56

Морфология дефектов высокоплотной керамики при алмазной обработке

Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Григорьев С. Н. Закономерности формирования морфологии кромок образцов Al_2O_3 – TiC -керамики при алмазном шлифовании.....63

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

Гаврик Г. Г. XV Международная конференция огнеупорщиков и металлургов.....68

Abstracts.....79

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Vdovin K. N., Tochilkin V. V., Pivovarova K. G., Feoktistov N. A. Refractory aggregate selection for the CCM's tundish's concrete partitions manufacturing.....3

RAW MATERIALS

Perepelitsyn V. A., Kapustin F. L., Ponomarenko A. A., Zemlyanoi K. G., Ponomarenko Z. G., Yakovleva L. P., Rechneva L. A., Kolobov A. Yu. Secondary mineral resources for refractory production. Part I. Silica technogenic materials.....7

HEAT ENGINEERING

Nizhegorodov A. I., Zvezdin A. V. Energy efficiency improvement for the vermiculite kilns by using the «zero» non-electric modules.....17

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

On the occasion of the 50 years since the article «Quartz ceramics» of P. P. Budnikov and Yu. E. Pivinskii was published

Pivinskii Yu. E. Half a century development of the domestic quartz ceramics industry. Part 2.....23

Davydov S. Ya., Kozhushko G. G., Koryukov V. N. Using of belt conveyors for the technological wastes handling in the building industry.....31

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Kolomeets M. A., Maetskii A. V., Novoselova T. V., Tubalova N. P., Yakovleva O. V. Self-propagating high-temperature synthesized Al- and Fe-oxide-based materials doped with alloying elements.....37

Nasibulin A. V., Antipov E. A., Beilina N. Yu., Dogadin G. S., Makarov N. A., Bardin N. G., Kurasov R. S., Petrov A. V., Shvetsov A. A. The influence of nanomaterials additions on the pitch's rheological properties.....43

Sokolov P. S., Arakcheev A. V., Mikhal'chik I. L., Plyasunkova L. A., Georgiu I. F., Frolova T. S., Mironov R. A., Lanin A. V., Zabezhailov A. O., Kelina I. Yu., Rusin M. Yu. Ultrahigh temperature HfB_2 – 30 % SiC ceramics: preparation and general properties.....48

Shkarupa M. I., Dudakov V. B., Lashnev M. M., Rogov V. A. The key aspects of the abrasive processing's efficiency upgrading for the structural and functional ceramics items.....56

Morphology of the high-density ceramics defects in diamond grinding

Kuzin V. V., Fedorov S. Yu., Grigoriev S. N. The trends of the morphology of the Al_2O_3 – TiC -samples' edges forming under the diamond grinding.....63

INFORMATION

Gavrik G. G. XV International conference of metallurgists and refractorists.....68

Abstracts.....79

Д. т. н. **К. Н. Вдовин** (✉), д. т. н. **В. В. Точилкин**, к. т. н. **К. Г. Пивоварова**,
к. т. н. **Н. А. Феоктистов**

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический
университет им. Г. И. Носова», г. Магнитогорск, Россия

УДК 666.974.2:666.762.1]:621.746.329.047

ВЫБОР ОГНЕУПОРНОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ БЕТОННЫХ ПЕРЕГОРОДОК ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОВША МНЛЗ

Рассмотрена возможность изготовления бетонных перегородок промежуточных ковшей с использованием дешевых материалов. Показано, что для получения качественного бетона большое значение имеют огнеупорные материалы, способствующие замедлению процесса гидратации. Кроме того, необходимо использовать отходы металлургического производства, существенно удешевляющие огнеупорные изделия.

Ключевые слова: машина непрерывного литья заготовок (МНЛЗ), промежуточный ковш (ПК), перегородки ПК, бетонная смесь, высокоглиноземистый цемент (ВГЦ), щебень шлака, гидратация.

ВВЕДЕНИЕ

Основными функциями, которые выполняет промежуточный ковш (ПК) в процессе разливки металла, являются сохранение температурного режима разливки и удаление неметаллических включений (НВ). Для снижения потерь тепла металла применяют различные крышки с кирпичной кладкой или огнеупорной набивкой, а также специальные шлакообразующие смеси (покровные). Для удаления НВ ПК снабжают специальными гидродинамическими устройствами, которые позволяют оптимизировать параметры движения металла и создавать тем самым благоприятные условия для удаления из стали НВ. Самыми распространенными являются пороги и перегородки (криволинейные, прямолинейные), перекрывающие верхнюю часть ПК (рис. 1) [1, 2].

Для изготовления перегородок ПК обычно применяют высококачественные низкоцементные бетонные смеси на основе высокоглиноземистого цемента (ВГЦ). Такие бетонные огнеупорные массы обычно содержат 5–10 % цемента. Их состав сложен и сбалансирован. Кроме зернистых заполнителей и цемента бетонные смеси содержат ультрадисперсные порошки, дефлокулянты, регуляторы механизма и скорости схватывания и твердения. В производстве смесей используют широкий спектр заполнителей — от плавящего корунда до промышленных отходов [3]. Однако постоянно растущие требования к качеству огнеупоров и снижению их себестоимости

стимулируют производителя использовать новые виды сырья для их производства. Применительно к производству огнеупорных бетонов важными из техногенных сырьевых ресурсов являются лом различных видов огнеупорных изделий, образующийся в процессе эксплуатации и ремонта промышленных тепловых агрегатов, а также шлаки, образующиеся при выплавке металлического хрома и ферротитана.

В представленной работе выполнен комплекс исследований по поиску новых огнеупорных заполнителей для бетонных смесей. Были опробованы щебень шлака производства металлического хрома и лом огнеупорных бетонов. Химический состав этих заполнителей из техногенного сырья представлен в табл. 1. По химическому составу (Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3) в соответствии с ГОСТ 23037 лом бетона № 1 является шамотным заполнителем марки ЗШАу, бетона № 2 — муллитокремнеземистым марки ЗМКРу, щебень

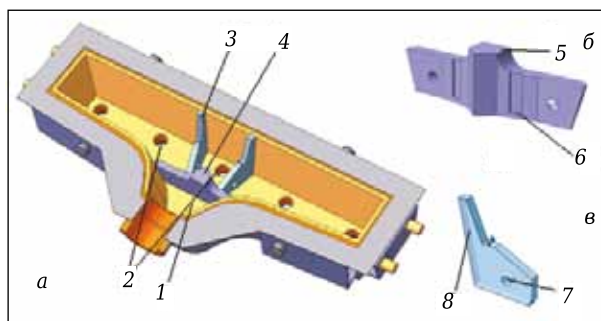


Рис. 1. Конструкция системы распределения потоков (СРП) ПК: а — общий вид системы; б — разделительная перегородка; в — порог; 1 — приемная камера; 2 — разливочный стакан; 3 — порог; 4 — перегородка; 5 — выступ; 6 — монтажные пазы; 7 — переливное отверстие; 8 — выступ для газоподачи

✉
К. Н. Вдовин
E-mail: vdovin@magtu.ru

Таблица 1. Состав огнеупорных заполнителей

Заполнитель	Содержание, мас. %						
	на сухое вещество	на прокаленное вещество					
		С	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	SiO ₂
Лом бетона:							
№ 1	4,9	0,10	43,5	14,7	3,5	–	38,2
№ 2	7,0	1,10	54,5	2,4	2,5	–	39,5
Щебень шлака	–	–	76,0	0,60	5,4	15,5	2,6

шлака — муллитокорундовым марки ЗМКу. Кроме нормируемых компонентов, в составе лома огнеупорных бетонов алюмосиликатного состава обнаружен углерод. Продукты окисления углерода на ДСК-кривой (рис. 2) огнеупорного лома характеризуются экзотермическим эффектом в интервале 600–800 °С с максимумом при 701,3 и 710 °С соответственно, что подтверждает присутствие в составе лома графита. При введении углерода в любой форме (особенно в виде чешуйчатого графита) в огнеупорный бетон возникают проблемы. Даже при небольшом количестве в смеси углерода его невысокая смачиваемость приводит к большой водопотребности и снижению текучести смеси, что негативно сказывается на свойствах огнеупорного бетона. Кроме того, шамотные и муллитокремнеземистые смеси на ВГЦ обычно используют в тепловых агрегатах с рабочей температурой ниже 1500 °С.

Наиболее распространенным типом материалов для перегородок, порогов, экранов ПК являются предварительно литые глиноземистые блоки (60 % Al₂O₃) или бетонные смеси (>80 % Al₂O₃). Поэтому исследуемый огнеупорный лом не представляет интереса для изготовления бетонных перегородок ПК МНЛЗ, работающих при высоких температурах (до 1750 °С). Щебень шлака производства металлического хрома по химическому составу (см. табл. 1) относится к хромглиноземистому сырью. Некоторые из отходов хромглиноземистых шлаков являются наиболее перспективными в качестве заполнителей огнеупорных бетонов [4]. Основной минеральной фазой щебня является однокальциевый шестиалюминат СА₆. Считается, что он не

взаимодействует с водой при нормальной температуре. Это справедливо только при смеси чистого СА₆ с водой. В присутствии основной минеральной фазы ВГЦ диалюмината кальция СА₂ однокальциевый шестиалюминат начинает активно взаимодействовать с водой, особенно при повышенных температурах, например при пропаривании. При гидратации СА₆ образуется гидроксогидрополиалюминат кальция, гидрат СаНАl₁₂O₁₉(ОН)·nH₂O [5]. В продуктах гидратации СА₆ содержится меньшее количество составляющих, способных к фазовым превращениям, чем в продуктах гидратации СА₂.

Продукты гидратации ВГЦ по ГОСТ 969, основными клинкерными минералами которого являются СА₂ (80 %) и моноалюминат кальция СА, исследовали с применением термического анализа (ДСК и ТГ). На ДСК-кривой продуктов гидратации ВГЦ, твердеющего в условиях пропаривания (рис. 3, а), имеется большой эндотермический эффект при 282 °С, принадлежащий гидроксиду алюминия Al(OH)₃ в виде гидраргиллита. Эндотермический эффект при 65,2 °С соответствует гексагональным гидросиликатам кальция C₂AH₈, при 219,3 °С — гидроксиду алюминия AlOOH состава бёмита. Незначительные эндотермические эффекты при 460,6 и 494,8 °С указывают на переход бёмита в γ-Al₂O₃. Таким образом, при гидратации СА₂ ВГЦ образуется значительное количество гидроксидов алюминия, при дегидратации которых в интервале 200–400 °С выделяется гидратная влага (~17 %). При этом потери воды до 200 °С составляют около 2 %.

Внедрение в решетку медленно гидратирующейся фазы двухкальциевого алюмината трехвалентных ионов хрома (Cr³⁺) увеличивает скорость гидратации ВГЦ. В результате этого ВГЦ приобретает высокую прочность и ранние сроки твердения. Для регулирования сроков схватывания, а также в качестве водоредуцирующей добавки был использован суперпластификатор С-3, представляющий собой смесь натриевых солей полиметиленафталинсульфонкислот с различной молекулярной массой. Его введение в состав бетонных смесей влияет на степень гидратации цемента и его составляющих и существенно замедляет гидратацию ВГЦ [6, 7]. При введении добавки С-3 в количестве 0,09 % в 7-сут возрасте (рис. 3, б) потери воды до 200 °С составляют примерно 4,0 %, что выше, чем без добавки С-3. Увеличение потерь воды вызвано образованием большого количества САН₁₀, что подтверждается появлением на ДСК-кривой эндотермического эффекта при 142,2 °С. Эндотермический эффект при 83,9 °С свидетельствует о повышенном количестве сорбционной воды и, возможно, сохранении в цементном камне C₂AH₈. Практически исчезает пик бёмита (219 °С). Заметно меньше потери воды в интерва-

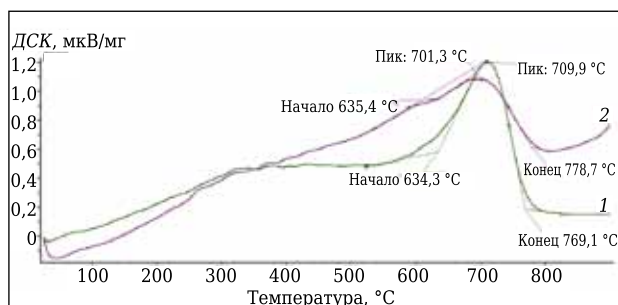


Рис. 2. ДСК-кривые лома огнеупорного бетона алюмосиликатного состава: 1 — шамотный лом; 2 — муллитокремнеземистый лом

ле 200–400 °С (14 %), ниже степень гидратации CA_2 . Добавка небольшого количества пластификатора С-3 замедляет процессы гидратации, но при этом общее количество воды существенно не изменяется (без добавки 19 %, с добавкой 18 %).

В последнее время наблюдаются устойчивую тенденцию применения в огнеупорных бетонах на корундовом заполнителе (как в ультранизкоцементных, так и в низкоцементных) микрокремнезема (МК). Его характеризуют пуццолановым действием в процессе гидратации и твердения цементов, а также выполнением функции реологической добавки, улучшающей текучесть и снижающей водопотребность массы [8]. При введении добавки МК-85 в количестве 1,0 % в 7-сут возрасте (рис. 3, в) потери воды до 200 °С составляют примерно 3,0 %, что выше, чем без добавки (2,0 %). Увеличение потерь воды вызвано повышенным количеством сорбционной воды и, возможно, сохранением в цементном камне C_2AH_8 . Практически исчезает пик бёмита (219 °С). Заметно меньше потери воды в интервале 200–400 °С (15 %), ниже степень гидратации CA_2 . Таким образом, добавка МК замедляет процессы гидратации ВГЦ.

Изучив процессы гидратации и дегидратации ВГЦ, провели лабораторные испытания бетонных смесей с исследованными добавками. Для изготовления в лабораторных условиях образцов использовали сырьевые материалы: щебень шлака производства металлического хрома, реактивную глину, пластификатор С-3, МК, триполифосфат, ВГЦ. Физико-керамические свойства бетонных смесей определяли на образцах-кубах с ребром 70 мм, изготовленных виброформованием (ГОСТ Р 5241–2006). После твердения и термообработки на образцах определяли кажущуюся плотность, водопоглощение, открытую пористость и предел прочности при сжатии согласно ГОСТ 2409 (табл. 2). Физико-химические свойства бетонной смеси на основе щебня шлака соответствуют показателям опытных комплектов бетонных изделий марки ВБС-80 для МНЛЗ № 6 ОАО ММК [9, 10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретические и экспериментальные исследования огнеупорных смесей для изготовления

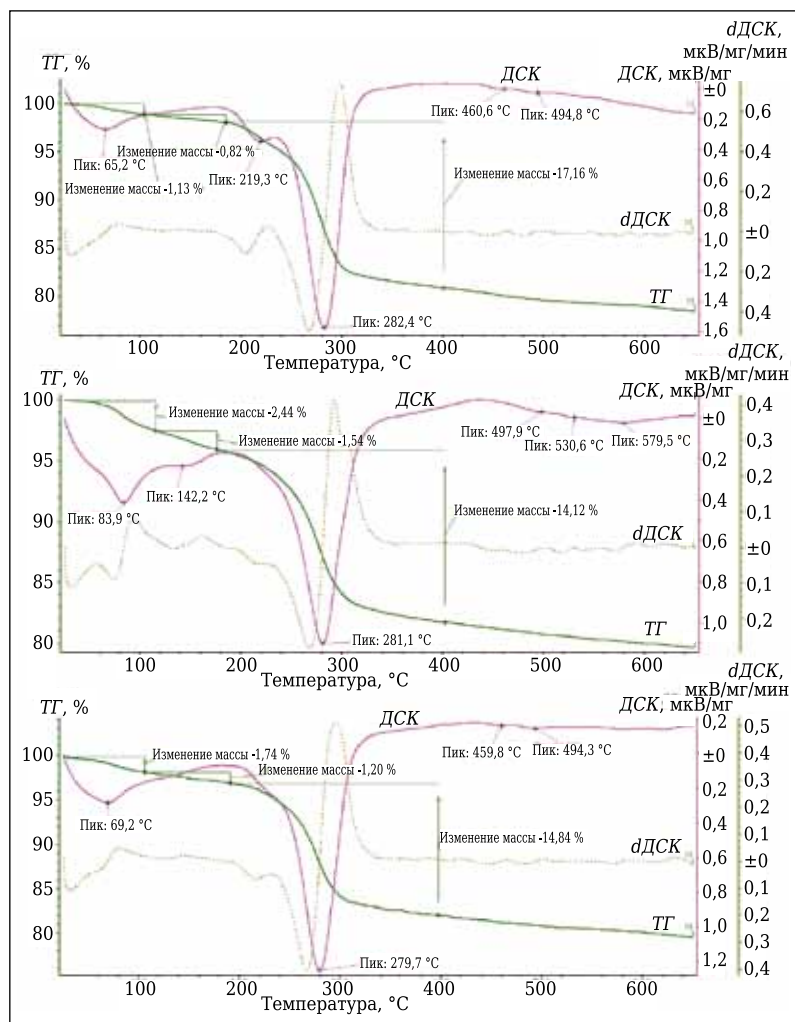


Рис. 3. Термограммы продуктов гидратации ВГЦ без добавки (а), с добавками 0,09 % С-3 (б) и 1,0 % МК-85 (в). Пропаривание, хранение на воздухе 7 сут

Таблица 2. Физико-химические показатели смесей

Показатели	Бетонные изделия ВБС-80 [6]	Бетонная смесь на основе щебня
Химический состав бетонных смесей, мас. %:		
($Al_2O_3 + Cr_2O_3$)	82,94	82,65
Fe_2O_3	0,51	0,63
CaO	6,00	6,31
Водопотребность*, %	5,9–6,9 / 6,4	6,3
Предел прочности при сжатии*, МПа	50,5–62,6 / 56,3	58,2
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,82	2,78
* В числителе — предельные значения, в знаменателе — средние.		

перегородок ПК МНЛЗ показали техническую целесообразность применения заполнителя щебня шлака от производства металлического хрома, что существенно удешевляет огнеупорные изделия.

Библиографический список

1. **Вдовин, К. Н.** Технологии управления потоками стали и разработка огнеупорных конструкций для промежуточного ковша четырехручьевого МНЛЗ / К. Н. Вдовин, Василий В. Точилкин, Виктор В. Точилкин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 5. — С. 3–5.

Vdovin, K. N. Technologies for controlling flows of steel and the development of refractory structures for the tundish of a four-strand continuous caster / K. N. Vdovin, Viktor V. Tochilkin, Vasilii V. Tochilkin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 6–8.

2. **Вдовин, К. Н.** Анализ работы системы сталеразливочного ковша – промежуточный ковш сортовой МНЛЗ и совершенствование огнеупорных конструкций приемной камеры промежуточного ковша / К. Н. Вдовин, Виктор В. Точилкин, Василий В. Точилкин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 2. — P. 3–5.

Vdovin, K. N. Analysis of operation of a steel-pouring ladle-tundish system for a section CBCM and improved refractory structures for the tundish receiving chamber / K. N. Vdovin, Vasilii V. Tochilkin, Viktor V. Tochilkin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 221–223.

3. **Вдовин, К. Н.** Бетоны состава $Al_2O_3-SiC-C$ из вторичного сырья для перегородок промежуточного ковша МНЛЗ / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, К. Г. Пивоварова // Новые огнеупоры. — 2015 — № 4. — С. 8–11.

Vdovin, K. N. $Al_2O_3-SiC-C$ concretes produced from recycled materials to make baffles for continuous-caster tundishes / K. N. Vdovin, V. V. Tochilkin, K. G. Pivovarova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 122–125.

4. **Абызов, В. А.** Ячеистые жаростойкие материалы на основе промышленных отходов. / В. А. Абызов // Строительство и образование : сб. науч. тр. Вып. 4. — Екатеринбург : УГТУ, 2001. — С. 123, 124.

5. **Абызов, А. Н.** Жаростойкие и огнеупорные бетоны на основе вяжущих и заполнителей из шлаков ферросплавного производства / А. Н. Абызов, В. М. Рытвин [и др.] // Строительные материалы. — 2012. — № 11. — С. 67–70.

6. **Козлова, В. К.** Состав продуктов гидратации высокоглиноземистых цементов, изготовленных из шлаков алумотермического производства хрома / В. К. Козлова, В. Г. Григорьев, Е. В. Божок [и др.] // Ползуновский вестник. — 2014. — № 1. — С. 68–71.

7. **Абызов, В. А.** Особенности гидратации высокоглиноземистого цемента из шлаков алумотермического производства с добавками суперпластификаторов / В. А. Абызов // Новые огнеупоры. — 2009. — № 4. — С. 80–84.

8. **Кащеев, И. Д.** Разработка огнеупорных бетонов алумосиликатного и глиноземистого составов для тепловых агрегатов черной металлургии / И. Д. Кащеев, С. А. Поморцев, А. А. Ряплова // Новые огнеупоры. — 2014. — № 7. — С. 15–18.

Kashcheev, I. D. Developing refractory concretes of alumosilicate- and alumina-based compositions for high-temperature equipment in ferrous metallurgy / I. D. Kashcheev, S. A. Pomortsev, A. A. Ryaplova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 281–284.

9. **Вдовин, К. Н.** Разработка элементов приемной камеры промежуточного ковша слябовой МНЛЗ / К. Н. Вдовин, Е. А. Мельничук, А. В. Неведов, В. В. Точилкин // Изв. вузов. Черная металлургия. — 2014. — № 3. — С. 23–27.

Vdovin, K. N. Intake chamber of the tundish in a continuous slab-casting machine / K. N. Vdovin, E. A. Melnichuk, A. V. Nefedov, V. V. Tochilkin // Steel in Translation. — 2014. — Vol. 44, № 3. — P. 186–189.

10. **Вдовин, К. Н.** Разработка огнеупорных конструкций для промежуточного ковша сортовой МНЛЗ / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, И. М. Ячиков // Новые огнеупоры. — 2015. — № 11. — С. 3–7.

Vdovin, K. N. Designing refractories for the tundish of a continuous caster / K. N. Vdovin, V. V. Tochilkin, I. M. Yachikov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 56, № 6. — P. 569–573. ■

Получено 16.03.17

© К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин,

К. Г. Пивоварова, Н. А. Феоктистов, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ICR — Международный коллоквиум по огнеупорам

18–19 октября 2017 г.

г. Аахен, Германия

Темы:

- Сырье
- Технология переработки
- Энергия
- Логистика
- Огнеупоры службы футеровки
- Защита окружающей среды
- Ответственность производителя
- Управление качеством



WWW.ic-refractories.eu

Д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын**¹ (✉), д. т. н. **Ф. Л. Капустин**¹,
к. т. н. **А. А. Пономаренко**¹, к. т. н. **К. Г. Земляной**¹, **З. Г. Пономаренко**²,
к. г.-м. н. **Л. П. Яковлева**², **Л. А. Речнева**², **А. Ю. Колобов**²

¹ ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

² ОАО «Динур», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

УДК 553.042.002.68:666.76.001.8]:549.6

ВТОРИЧНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ РЕСУРСЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ. Часть 1. Кремнеземистые техногенные материалы

Предложен вариант химико-минеральной классификации техногенного огнеупорного сырья. Рассмотрены вторичные минеральные ресурсы существенно кремнеземистого состава, представленные четырьмя крупномасштабными техногенными образованиями. Разработана безотходная технология переработки некондиции с получением обогащенного сырья для производства кварцитового заполнителя марки ЗКВ-97, строительного щебня, гравия и песка. Установлена пригодность мелкозернистой фракции кремнеземистых отходов (хвостов обогащения) для получения формовочных, фильтровальных строительных материалов, а также в качестве сырья для производства некоторых марок тарного стекла и других материалов. Показана возможность применения продуктов регенерации отработанной формовочной смеси для изготовления качественного коксового динаса. Выполнено комплексное исследование микрокремнезема, на основании которого разработаны перспективные направления его утилизации.

Ключевые слова: кремнезем, некондиционный кварцит, хвосты обогащения, формовочный песок, микрокремнезем, техногенное сырье, вторичные минеральные ресурсы.

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

Количество промышленных отходов за последние 100 лет растет по экспоненте. В мире ежегодно образуется только твердых техногенных отходов более 25 млрд т. Из этого количества почти третья часть (>7 млрд т) приходится на Россию. На территории РФ на начало 2013 г. накоплено более 90 млрд т отходов производства и потребления. Площадь, занимаемая зонами организованного захоронения отходов, составляет более 400 тыс. га. Геоэкологические проблемы техногенных отходов связаны не только с охраной окружающей среды, но и непосредственно с экономическим развитием регионов. Образование отходов служит также показателем нерационального использования природных ресурсов, в то время как запасы многих из них находятся на грани истощения. Поэтому реабилитация промышленных отходов представляется актуальной природно-ресурсной, природоохранной, геоэкологической и экономической задачей.

Утилизация отходов является, с одной стороны, средством повышения эффективности про-

изводства и сбережения ресурсов, а с другой — естественным, обязательным условием восстановления равновесия в биосфере, поскольку позволяет снизить нагрузку на экосистемы и повысить их устойчивость. В России действуют различные федеральные и региональные программы, основная цель которых — обеспечение базовых условий для экологически безопасного устойчивого развития страны через создание нормативной, естественно-научной и технологической базы, т. е. единой государственной политики в сфере обращения с отходами на всех уровнях, обеспечение стабилизации, а в дальнейшем сокращение и ликвидация загрязнения окружающей среды отходами, а также выход на экономию природных ресурсов за счет максимального вторичного вовлечения отходов в хозяйственный оборот. Одним из перспективных направлений инновационного процесса является полная переработка промышленных отходов в рамках региональных хозяйственных комплексов. Оно включает извлечение из промышленных отходов ценных и дефицитных материалов (чистых оксидов, благородных, цветных, редких, радиоактивных и других элементов) и создание конструкционных и функциональных материалов с высокими эксплуатационными свойствами взамен природных, традиционных материалов и металлов. Реализация этой стратегии позволит существенно, более



В. А. Перепелицын
E-mail: pva-vostio@bk.ru

чем на 25 %, уменьшить потребление первичных природных ресурсов, а также решить вопросы сырьевой безопасности страны.

В настоящее время в огнеупорной и керамической промышленности России резко обострились проблемы обеспечения качественным магнезиальным, алюмосиликатным, высокоглиноземистым, циркониевым сырьем, а также графитом и хромитом. Многолетний опыт деятельности Восточного института огнеупоров показал, что одним из путей выхода из сырьевого кризиса является использование техногенных минеральных ресурсов. За последние 90 лет в Уральском регионе накоплено более 15 млрд т вторичного минерального сырья. Главными поставщиками техногенного сырья являются горнодобывающая и металлургическая промышленность, а также теплоэнергетика, использующая твердое топливо. Среди многочисленных разновидностей вторичного минерального сырья, кроме огнеупорного лома отработанной футеровки тепловых агрегатов, имеются разнообразные неорганические материалы и вещества, которые могут быть использованы в огнеупорной промышленности. В связи с жесткими требованиями к огнеупорности только около 1,0 % общего объема вторичных минеральных ресурсов может быть использовано в качестве сырья для производства огнеупоров [1–3].

ХИМИКО-МИНЕРАЛЬНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕХНОГЕННОГО ОГНЕУПОРНОГО СЫРЬЯ

Предлагается следующая классификация 15 групп техногенного сырья по химико-минеральному составу, мас. %:

1. Кремнеземистое ($\text{SiO}_2 \geq 90$).
2. Алюмосиликатное (система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, каждого оксида 10–90).
3. Корундовое (глиноземистое, $\text{Al}_2\text{O}_3 > 90$).
4. Магнезиальное ($\text{MgO} \geq 90$).
5. Магнезиально-шпинелидное (система $\text{MgO--R}_2\text{O}_3$, где R_2O_3 — Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Ti_2O_3 , Mn_2O_3 , $\text{MgO} > \sum \text{R}_2\text{O}_3$).
6. Магнезиально-силикатное (система MgO--SiO_2 , $\text{MgO} > 50$).
7. Магнезиально-известковое (система MgO--CaO при соотношении компонентов $(70:30) \div (30:70)$).
8. Известково-силикатное (система CaO--SiO_2 , CaO 65–75, SiO_2 25–35).
9. Известково-алюминатное (система $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$, CaO 8–30, Al_2O_3 70–92).
10. Известковое ($\text{CaO} \geq 90$).
11. Цирконийсодержащее (система $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--CaO--MgO--Y}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--C}$, $\text{ZrO}_2 \geq 5$).
12. Карбидкремнийсодержащее (система $\text{SiC--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--C}$, $\text{SiC} \geq 10$).
13. Углеродсодержащее (система $\text{RO--R}_2\text{O}_3\text{--RO}_2\text{--C}$, где RO — CaO , MgO , BaO ; R_2O_3 — Al_2O_3 , TiO_2 , Y_2O_3 , Ce_2O_3 ; RO_2 — ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2).

14. Азотсодержащее (система $\text{Si--Al--Ti--O}_2\text{--N}_2$, $\text{N}_2 \geq 5$).

15. Специальное (бориды, силициды, соединения РЗЭ различных химических классов, оксикарбиды, оксинитриды и др.).

Предлагаемый вариант химико-минеральной классификации включает 15 потенциальных групп материалов вторичных ресурсов неорганического состава, которые могут быть использованы в той или иной мере при производстве огнеупоров и керамики в качестве главного компонента шихты или функциональных добавок. Эта классификация, безусловно, не может претендовать на полное включение в систематику всех известных и применяемых в настоящее время при производстве новых тугоплавких соединений других химических классов (частично отнесенных к 15-й группе): хромитов (LaCrO_3), сложных оксидов ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ — иттрий-алюминиевый гранат), фосфатов (AlPO_4 и др.), титанатов (CaTiO_3 , SrTiO_3 и др.), а также ряда металлов с высокой температурой плавления (W , Mo , Cr и др.), всего более 150 веществ. Каждая группа вторичного минерального сырья, в свою очередь, содержит, как правило, несколько техногенных материалов, каждый из которых обладает не только достаточной огнеупорностью, но и комплексом других ценных свойств. По современной полифункциональной концепции, любое первичное (природное) или вторичное (синтетическое или техногенное) сырье имеет совокупность физико-химических свойств, позволяющих его использование в качестве сырьевого материала в двух и более отраслях промышленности. Например, корунд и карбид кремния не только износостойчивые огнеупорные материалы, но и качественные абразивы, а карбид кремния еще и отличный высокотемпературный электронагреватель. Следовательно, каждый минерал (неорганическое соединение) и тем более полифазные материалы, в том числе техногенные, является многофункциональным сырьем [1–4].

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ТЕХНОГЕННОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ КРЕМНЕЗЕМИСТОГО СОСТАВА

Среди минералов и горных пород в земной коре наиболее распространены кремнезем и силикаты. На долю кварца и других разновидностей кремнезема приходится около 12 мас. % вещества литосферы. Кварц является главным породообразующим минералом многих осадочных, метаморфических и магматических горных пород: песков, песчаников, кварцитов, сланцев, глин, гранитоидов и др. Наибольший ассортимент промышленной продукции в мире производят в основном из двух видов кремнеземистого природного сырья: кварцита (динас, кристаллический кремний, карбид кремния, кремнистые ферросплавы) и

кварцевого песка (стекло, тонкая керамика, формовочные материалы и др.). В настоящее время многие месторождения чистых кварцевых материалов практически полностью выработаны, в связи с чем интенсивно разрабатываются альтернативные технологии переработки техногенного кремнеземистого сырья.

Для огнеупорной и металлургической промышленности Урала главными поставщиками кварцита являются уральские предприятия: «Динур», «Бакальское рудоправление» и «Бобровский кварцит». Наибольшие запасы техногенного кварцитового сырья накоплены в «Динур». Вторичные минеральные ресурсы (ВМР) «Динур» представлены крупнотоннажными некондиционными кварцитами (>0,6 млн т) и отходами обогащения сырья (>0,5 млн т).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕКОНДИЦИОННОГО КВАРЦИТА

За 85-летний период эксплуатации месторождения Гора Караульная в отвалах накоплены некондиционные, засланцованные кварциты, содержащие до 10 % и более примесей сланцев ($\text{SiO}_2 < 97\%$). В 80-е годы прошлого столетия ВостИО совместно с Первоуральским динасовым заводом исследовали возможности эффективного использования некондиции [4]. Изучены вещественный состав и свойства этих ВМР, разработана простая технология их обогащения и производства огнеупорного бетона на основе обогащенного сырья [5]. Результаты этой работы приведены ниже.

Некондиционный кварцит того периода характеризовался плотной слоистой текстурой, неравномерной пятнистой темно-серой окраской, тонкокристаллической структурой. Основным минерал — кварц, максимальный размер зерен которого достигает 0,5 мм. Основные примеси в сырье представлены двумя разновидностями сланца в виде тесного прорастания в кварците, а также отдельных агрегатов. Изучение микротвердости отдельных проб засланцованного кварцита показало, что при тесном прорастании сланца в кварците значение микротвердости отдельных зон находится в пределах одного порядка (табл. 1). При определении предела прочности при сжатии образцов из кондиционного кварцита и сланца выявлено резкое различие в их значениях. Так, предел прочности при сжатии образцов-кубов из кондиционного кварцита составляет 185,5–296,2 МПа, из чистого сланца 29,6–77,5 МПа. Следовательно, сланцесодержащие породы, как более мягкие, должны легче разрушаться при дроблении и переходить при

измельчении в класс тонких фракций. Исходя из этого, экспериментально установлен положительный эффект механического обогащения засланцованного кварцита путем избирательного дробления, классификации и выделения мелких фракций, содержащих значительное количество сланцевой составляющей.

Для подтверждения результатов экспериментальных исследований институтом совместно с «Динур» в карьере месторождения Гора Караульная была отобрана представительная проба некондиционного кварцита следующего состава, мас. %: SiO_2 95,2–96,4, Al_2O_3 1,6–2,0, Fe_2O_3 0,6–1,2. Огнеупорность пробы 1710 °С, массовая доля сланца 7 %. На дробильно-сортировочной фабрике завода осуществлено дробление засланцованного кварцита на щековой (ШДП 12×45) и конусной (КСД-1750) дробилках до получения фракции мельче 100 мм. На Опытном заводе ВостИО выполнено механическое обогащение щебня путем дробления на щековой и валковой дробилках и отсева на грохоте (сетка с ячейкой 25 мм). Результаты определения количественного выхода дробленого кварцита по фракциям и их качественные характеристики приведены в табл. 2. Качество кварцита улучшается с увеличением крупности зерен. Выявлено, что во фракциях мельче 10 мм в связи с увеличением содержания сланца снижаются массовая доля SiO_2 и огнеупорность. Было принято решение об использовании для изготовления кремнеземистого заполнителя фракции крупнее 25 мм; фракции мельче 25 мм решено использовать как строительный щебень. Подготовка опытного заполнителя осуществлялась в условиях Опытного завода ВостИО путем дальнейшего помола надрешетного продукта (>25 мм) в валковой дробилке и шаровой мельнице до рационального зернового состава. Полученный таким образом кварцитовый порошок (кремнеземистый заполнитель) по основным показателям (табл. 3) удовлетворял требованиям ТУ 14-8-92-74 (марка

Таблица 1. Микротвердость отдельных проб засланцованного кварцита

Номер пробы	Микротвердость, МПа	
	интервал значений для пробы	среднее значение
1	1524, 1500, 1430, 1430, 1430, 1300	1462
2	1300, 1500, 1430, 1500, 1590	1476
3	1590, 1590, 1430, 1500, 1430	1508

Таблица 2. Показатели свойств дробленого засланцованного кварцита

Фракция, мм	Массовая доля фракции, %	Содержание, мас. %			Огнеупорность, °С
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	
100–50	28,4–34,1	97,0	1,77	0,40	1730–1750
50–25	19,7–30,1	97,1	1,70	0,43	1730
25–10	13,8–23,8	96,8	1,72	0,50	1710–1730
10–5	10,8–14,0	96,4	1,80	0,87	1670–1690
<5	Остальное	90,6	4,50	2,20	1580–1610

Таблица 3. Свойства опытного заполнителя

Показатели	Требования ТУ 14-8-92-74 (марка ЗКМ-97)	Опытный заполнитель
Массовая доля, %:		
SiO ₂ , не менее	97,0	97,7–98,3
Al ₂ O ₃ , не более	1,6	0,7–1,7
Fe ₂ O ₃ , не более	0,6	0,6
Огнеупорность, °С, не ниже	1730	1730–1750
Зерновой состав — проход, %, через сетку:		
№ 32	95–100	90
№ 05	30–45	44,6

ЗКМ-97, теперь марка ЗКВ-97 по ГОСТ 23037, смесь классов № 4 и 5).

Промышленные испытания опытного кремнеземистого заполнителя из обогащенного некондиционного кварцита проведены в наливных футеровках 175-т сталеразливочных ковшей конвертерного производства НТМК. Монолитные футеровки готовили по существующей на комбинате технологии из самотвердеющего кремнеземистого бетона следующего состава, мас. %: кварцитовый порошок 97–98, феррохромовый шлак 2–3, жидкое стекло 18–20 (сверх 100 %). Были изготовлены три опытные футеровки. Продолжительность изготовления футеровки 60–70 мин, процесса твердения 60–80 мин. Наливные футеровки сушили при вертикальном положении ковша природным газом в течение 8–10 ч. Из ковшей с опытными футеровками разливали кипящие, спокойные и полуспокойные стали. Температура металла 1580–1620 °С, длительность его пребывания в ковше 25–60 мин. Металл во всех ковшах подвергался продувке аргоном. Стойкость опытной футеровки 25, 22 и 26 наливов. Средняя стойкость футеровки из шамотного ковшевого кирпича в период промышленных испытаний 19–20 наливов. Сравнительная стойкость наливной футеровки из кондиционного первоуральского кварцита 20 наливов. Следует отметить равномерный износ по всей поверхности опытной футеровки. Износ за плавку составил, мм: 3,5–4,0 внизу, 2,0–2,5 в середине, 3,0–3,5 сверху.

Промышленные испытания показали возможность и перспективность использования предварительно обогащенного и молотого до рационального зернового состава некондиционного кварцита в качестве заполнителя при изготовлении наливной монолитной футеровки, разработана его технология. Для получения кремнеземистого заполнителя из некондиционного кварцита в «Динур» предусматривается рассев материала после дробления на двухситном грохоте на три фракции: крупнее 50 мм, идущую на повторное дробление (10 %), 25–50 мм, идущую на помол в стержневую мельницу (45 %), и мельче 25 мм. Последняя фракция вновь разделяется на следующем грохоте на фракции

5–25 (38 %) и мельче 5 мм (7 %). Фракция 5–25 мм представляет собой строительный щебень. Фракция кварцита мельче 5 мм как отход направляется в отвал и в дальнейшем используется как строительный песок.

В результате исследований разработана безотходная технология переработки некондиционного отвального кварцита с получением огнеупорного заполнителя (марки ЗКВ-97), строительного щебня и песка. Таким образом, крупные запасы некондиции являются резервной сырьевой базой завода для производства огнеупорных и строительных материалов.

ХВОСТЫ ОБОГАЩЕНИЯ КВАРЦИТА

В соответствии с принятой в «Динур» технологической схемой производства высококачественного динаса для коксовых батарей и футеровки сводов стекловаренных печей кварцит после дробления подвергается обогащению с получением кондиционной фракции крупнее 5 мм, а более мелкие фракции сырья — хвосты обогащения текущего выхода — отправляются в шламовое хранилище (шлам-прудок). Сухой шлам прежних лет находится в отвалах. Суммарные запасы хвостов обогащения около 0,57 млн т.

Шламовые и сухие хвосты обогащения неоднократно были объектом изучения работников завода, специалистов ВостИО и Уральского федерального университета. Наиболее полные исследования выполнены в 1976, 1993, 1996 и 2016 гг. Цель исследований — определение химико-минерального состава, гранулометрии и качества шламового и отвального материала и сравнение его свойств с требованиями нормативных документов к кварцевым строительным, формовочным, фильтровальным и стекольным пескам. Физические свойства и химический состав шести проб хвостов обогащения, отобранных из шлам-пруда (3 пробы текущего выхода) и с отвала (3 пробы), приведены в табл. 4 и 5. Установлено, что хвосты текущего выхода имеют влажность 5,6–10,3 %, отвальные 3,9–6,6 %. Их зерновой состав представлен в основном частицами фракции мельче 5 мм с преобладанием пылевидных фракций (<0,16 мм) в отвальных хвостах. Хвосты текущего выхода имеют модуль крупности 2,6–3,2, отвальные 2,0–2,6. Содержание пылевидных и глинистых частиц в хвостах текущего выхода от 3,0 до 6,2 %, что в несколько раз больше, чем в отвальных хвостах ($P_{отм} = 1,1 \div 1,9$ %). Хвосты содержат частицы пластинчатой и игольчатой формы в количестве 24,3–29,3 %.

Результаты химического анализа проб кварцитовых хвостов показали, что хвосты текущего выхода по сравнению с отвальными содержат Al₂O₃ меньше в среднем в 2 раза, Fe₂O₃ в 4,6 раза и практически не содержат CaO (см. табл. 5). Сера в хвостах в основном представлена сульфид-

Таблица 4. Физические свойства* хвостов обогащения кварцитов в «Динур»

Проба	Дата отбора пробы	W, %	ρ, кг/м³	γ _н , кг/м³	Содержание, мас. %, фракции, мм						A ₀₆₃ , %	M _к	P _{отм} , %
					2,5–5,0	1,25–2,5	0,63–1,25	0,315–0,63	0,16–0,315	<0,16			
Место отбора пробы — шлам-прудок													
1	15.04.16	7,03	2640	1504	14,5	15,6	26,1	17,1	11,9	14,8	56,2	2,6	4,6
2	22.04.16	5,59	2735	1524	27,7	21,1	21,3	10,8	7,4	11,7	70,1	3,2	6,2
3	27.04.16	10,29	2660	1580	22,5	19,3	21,2	12,2	9,8	15,0	63,0	2,9	3,0
Место отбора пробы — отвал													
4	15.10.15	6,62	2649	1572	19,9	13,1	22,7	16,6	10,5	17,3	5,7	2,6	1,9
5	15.10.15	3,93	2646	1501	21,6	13,7	16,9	10,5	9,5	28,1	52,2	2,4	1,1
6	15.10.15	5,5	2645	1473	12,7	13,2	16,7	10,3	9,5	37,6	42,6	2,0	1,7
* W — влажность; ρ — истинная плотность; γ _н — насыпная плотность; A ₀₆₃ — полный остаток на сите № 063; M _к — модуль крупности; P _{отм} — содержание пылевидных и глинистых частиц. Содержание пластинчатых и игольчатых зерен в пробе 1 составило 24,25 %. в пробе 6 29,25 %. Наличие органических примесей: раствор окрашен слабее эталона.													

* W — влажность; ρ — истинная плотность; γ_n — насыпная плотность; A₀₆₃ — полный остаток на сите № 063; M_к — модуль крупности; П_{отм} — содержание пылевидных и глинистых частиц. Содержание пластинчатых и игольчатых зерен в пробе 1 составило 24,25 %, в пробе 6 29,25 %. Наличие органических примесей: раствор окрашен слабее эталона.

Таблица 5. Химический состав хвостов обогащения кварцита

Проба	$\Delta m_{\text{прк}}$, мас. %	Содержание, мас. %								
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃ *	Na ₂ O	K ₂ O	прочие
Место отбора пробы — шлам-прудок										
1	0,13	97,52	1,08	0,35	0,02	0,09	0,03 / 0,48	0,30		0
2	0,26	97,50	0,60	0,42	0,01	0,12	0,05 / 0,70	0,27		0
3	0,06	97,05	0,73	0,39	0,02	0,80	0,11 / 0,64	0,12	0,13	0
Место отбора пробы — отвал										
4	0,29	95,43	1,27	1,40	0,27	0,12	0,03 / 0,75	0,22	0,21	0,01
5	0,34	94,62	1,45	1,93	0,30	0,14	0,04 / 0,67	0,24	0,23	0
6	0,56	93,20	2,27	2,03	0,62	0,14	0,03 / 0,67	0,14	0,24	0,05
* В числителе -- сульфатная форма, в знаменателе — сульфидная.										

* В числителе — сульфатная форма, в знаменателе — сульфидная.

дами, щелочи во всех пробах содержатся в количестве 0,20–0,38 % (в пересчете на Na₂O).

Минеральный состав хвостов представлен в основном кварцем, а также примесями мусковита в количестве до 2 % (табл. 6). Глина в комках отсутствует. В качестве второстепенных примесей в них присутствуют гематит, магнетит, хлорит, шунгит, циркон, рутил, гидроксиды железа и пирит с общим содержанием до 1 %. Минеральный состав шламовых хвостов текущего выхода и отвальных практически аналогичен и представлен в основном почти всеми минералами, ранее

описанными в кварцитах и вмещающих породах месторождения [6, 7]. Диагностику минералов выполняли с использованием оптической микроскопии (микроскоп «Olympus BX41M-LED», 1000-кратное увеличение), рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр «Miniflex 600», Cu K α -излучение, $\lambda = 1,541862 \text{ \AA}$, интервал съемки 3,00–90,00 град, шаг сканирования 0,02 град, фирма «Rigaku – Carl Zeiss», Япония), дифференциально-термического анализа (дифференциальный сканирующий дериватограф «STA 449 F3 Jupiter», фирма «Netzsch-Gerätebau

Таблица 6. Минеральный состав фракций хвостов обогащения кварцита

Минерал	Содержание минерала, мас. %, во фракции, мм					
	2,5–5,0	0,63–2,5	<0,16	2,5–5,0	0,63–2,5	<0,16
	из шлам-прудка (проба 1)			из отвала (проба 6)		
Кварц SiO ₂	97,2–97,8	97,1–97,6	94,3–97,2	97,0–97,6	95,9–96,6	94,7–95,4
Мусковит K ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·2H ₂ O	1,3–1,5	1,5–1,7	1,5–1,8	1,2–1,4	1,4–1,6	1,5–2,0
Гематит + магнетит (Fe ₂ O ₃ + Fe ₃ O ₄)	0,3–0,5	0,2–0,3	0,2–0,3	0,3–0,5	0,4–0,6	0,6–0,8
Циркон ZrSiO ₄	0,05–0,10	0,05–0,10	0,05–0,10	0,05–0,10	0,05–0,10	0,05–0,10
Пирит FeS ₂	0,01–0,02	≤0,01	<0,01	0,02–0,03	0,01–0,03	<0,01
Хлорит (сложный гидроалюмосиликат Mg, Fe, Mn, Ni и Cr)	0,1–0,3	0,3–0,4	0,4–0,5	0,2–0,3	0,3–0,6	0,6–0,7
Углистое вещество С (шунгит)	~0,1	0,1–0,2	0,2–0,3	0,2–0,3	0,2–0,4	0,2–0,4
Рутил TiO ₂	0,05–0,10	0,05–0,10	0,05–0,10	0,05–0,10	0,1–0,3	0,05–0,10
Глина (монтмориллонит + каолинит)	–	–	0,1–0,3	–	–	0,3–0,5
Гидроксиды железа (лимонит, гидрогетит и др.)	–	0,01–0,02	0,03–0,05	0,05–0,10	0,1–0,2	0,3–0,5
Железо металлическое	–	–	0,2–0,3	–	0,1–0,3	0,3–0,4
Органическое вещество (гумус)	–	–	<0,01	–	–	<0,01
Апатит Ca ₅ (PO ₄) ₃ [OH, F ₂]	<0,01	–	<0,01	–	<0,01	<0,01
Прочие (сфен CaTiSiO ₅ , ильменит FeTiO ₃ и др.)	0,01–0,02	0,01–0,02	0,01–0,02	0,02–0,03	0,01–0,02	0,02–0,04

GmbH»). Минеральный состав хвостов, как и исходных кварцитов, представлен в крупных фракциях микровключениями в кристаллах кварца и

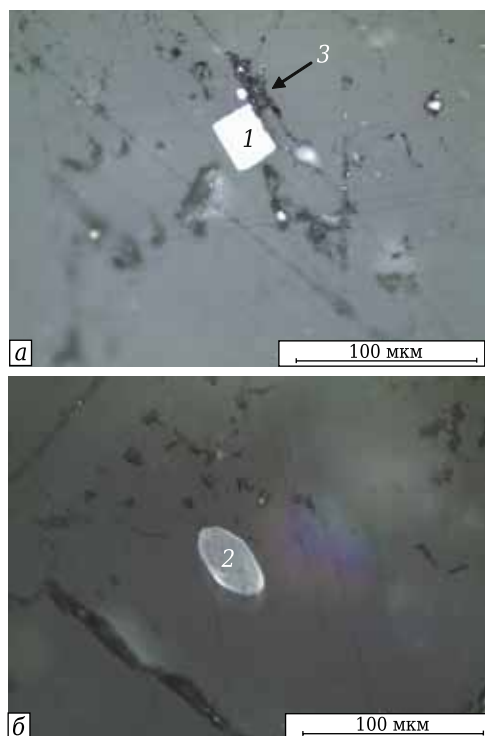


Рис. 1. Микроструктура темно-серого кварцита из отвалных хвостов (фракция 2,5–5,0 мм): 1 — пирит FeS_2 ; 2 — циркон ZrSiO_4 ; 3 — слюда (мусковит)

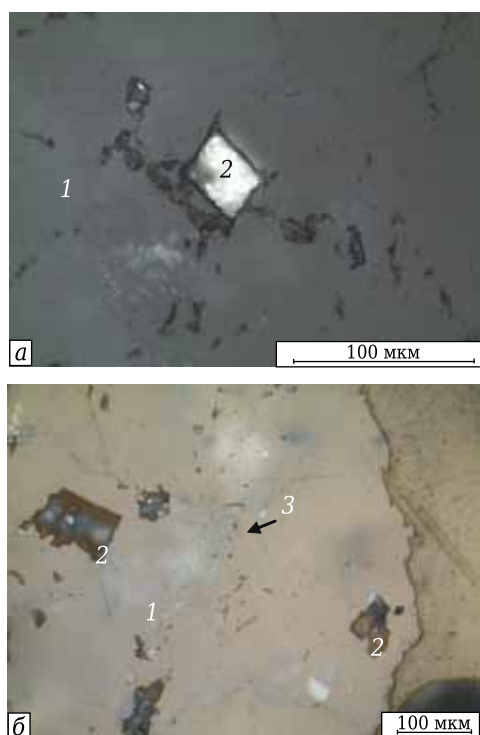
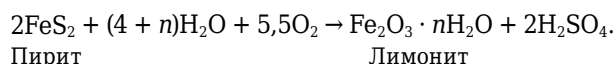


Рис. 2. Микроструктура светло-серого кварцита из хвостов текущего выхода (фракция 0,63–2,5 мм): 1 — кварц; 2 — пустота от выщелачивания окисленного пирита; 3 — слюда

в интерстициях пятнадцатью минералами различных химических классов (силикаты, оксиды, алюмосиликаты, реже сульфиды, гидроксиды и др.). Установлено существенное различие минерального состава и микроструктуры частиц (агрегатных поликристаллических и полиминеральных зерен) дробленого кварцита темной и белой окраски (рис. 1 и 2); темноокрашенные зерна содержат пирит FeS_2 , циркон ZrSiO_4 , хлорит, гематит, мусковит, биотит, рутил и углистое рентгеноаморфное вещество (типа шунгита), придающее им темную окраску (см. рис. 1). В светлоокрашенных зернах пирит и первичный хлорит отсутствуют, а на месте кристаллов пирита образуются закрытые ограненные поры, полностью повторяющие кубический габитус исходного сульфида (см. рис. 2). Часто такие зерна окрашены в желто-бурый цвет, обусловленный пленками гелеобразного лимонита $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Образование ограненных пор происходит в результате химического выветривания (разложения) пирита по возможной реакции



Хлорит и темная слюда (биотит) также подвергаются химическому выветриванию, но со значительно меньшей скоростью с образованием характерных трещиновидных, удлиненных пустот. В результате окисления шунгита происходит осветление окраски бывших темных зерен кварцита (местное название «синяк»). Вследствие выветривания общая пористость увеличивается в 5–15 раз, резко снижаются механическая прочность и твердость, но улучшается чистота кварцита (SiO_2 до 99,3 мас. %). На рис. 3 показаны типичные прожилковые формы тонкокристаллических индивидов гематита (белое) и хлорита (темное) в кварце. Мелкая фракция шлама состоит из обломков более крупных кристаллов кварца с микровключениями и самостоятельными частицами второстепенных примесных минералов, а также дисперсной стружки аппаратного железа (рис. 4). На рис. 5 видны характерные чешуйчатые формы

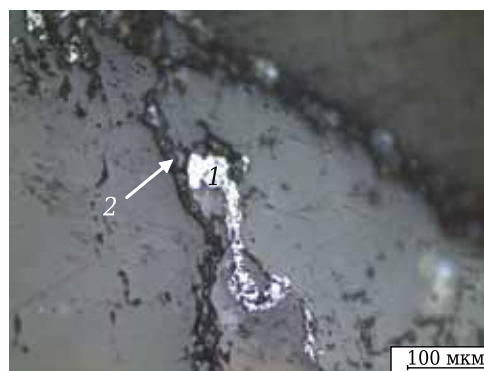


Рис. 3. Микроструктура кварцита из хвостов текущего выхода (фракция 0,63–2,5 мм): 1 — гематит; 2 — хлорит

кристаллов мусковита $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$, изометричные вкрапления циркона, гематита и магнетита в кристаллах кварца.

Устойчивость к выветриванию минералов резко снижается в ряду: циркон, кварц, рутил, мусковит, гематит, магнетит, углистое вещество (шунгит), хлорит, биотит, пирит. Продуктом химического выветривания всех алюмосиликатных минералов является глина монтмориллонит-каолининового состава. Хвосты текущего выхода по зерновому составу, содержанию пылевидных и глинистых частиц, глины в комках и вредных примесей удовлетворяют требованиям ГОСТ 31424–2010 «Материалы строительные нерудные из отсеков дробления плотных горных пород при производстве щебня. Технические условия» на песок из отсеков дробления горных пород, относятся ко II классу, к группе крупных песков (см. табл. 4). Хвосты отвальные по зерновому составу, за исключением содержания пылевидных фракций ($<0,16$ мм), содержанию пылевидных и глинистых частиц, глины в комках и вредных примесей соответствуют требованиям ГОСТ 31424, относятся к I классу, к группе средних песков.

Определены физические свойства и химический состав фракций исследованных хвостов (см. табл. 5). Установлено, что с уменьшением размера фракций насыпная плотность снижается, содержание пылевидных и глинистых частиц повышается, особенно значительно во фракциях, полученных рассевом отвальных кварцитовых хвостов. По содержанию пылевидных и глинистых частиц и органических примесей все фракции (от 0,16 до 5 мм) хвостов текущего выхода удовлетворяют требованиям ГОСТ 31424. В то же время фракции 2,5–5 и 1,25–2,5 мм отвальных хвостов удовлетворяют требованиям данного стандарта по содержанию пылевидных и глинистых частиц и органических примесей, а другие фракции ($<1,25$ мм) не соответствуют им по количеству пылевидных и глинистых частиц ($>2,0$ %). С уменьшением размера фракций потери массы при прокаливании, содержание оксидов алюминия, железа и щелочей увеличивается, оксида кремния — снижается, оксида серы — изменяется незначительно. В наибольшей степени полуторные оксиды присутствуют во фракционированном песке из отвальных хвостов. Пылевидные фракции обоих видов хвостов характеризуются меньшим содержанием SiO_2 и максимальным количеством загрязняющих примесей.

Определены свойства и изучена возможность применения мелких фракций кварцитовых песков (из хвостов текущего выхода) в литейном производстве в качестве формовочного материала при изготовлении литейных форм и стержней. Установлено, что исследованная фракция (0,16–0,63 мм) по всем показателям удовлетворяет требованиям ГОСТ 2138–81 «Пески фор-

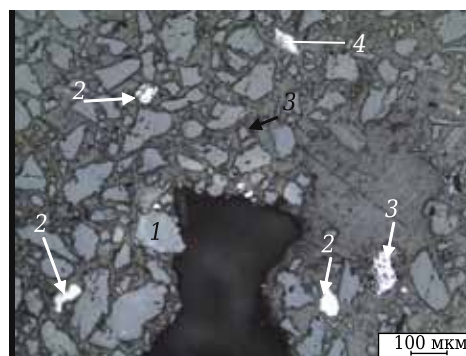


Рис. 4. Микроструктура зерен кварцита из отвальных хвостов (фракция $< 0,63$ мм): 1 — кварцит; 2 — металлическое железо (стружка); 3 — гематит + магнетит; 4 — циркон

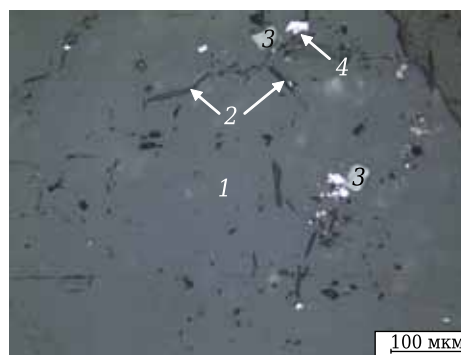


Рис. 5. Микроструктура кварцита из отвальных хвостов (фракция 2,5–5,0 мм): 1 — кварц; 2 — слюда; 3 — циркон; 4 — гематит

мовочные. Общие технические условия». Обозначение марки кварцевого формовочного песка включает обозначение группы по содержанию глинистой составляющей и диоксида кремния, коэффициенту однородности и среднему размеру зерна. Марка формовочного песка из хвостов обогащения кварцитов фракции 0,16–0,63 мм $5K_4O_1O3$ — кварцевый формовочный песок с массовой долей глинистой составляющей от 1,5 до 2,0 %, массовая доля SiO_2 не менее 92,0 %, коэффициент однородности более 80,0 %, средний размер зерна более 0,28 %.

Определены свойства и изучена возможность применения фракционированного кварцитового песка (из хвостов текущего выхода) в качестве зернистого фильтрующего материала для очистки водопроводной воды. Установлено, что исследованная фракция (0,63–2,5 мм) кварцитового песка может быть использована в качестве зернистой загрузки в напорных и безнапорных фильтрах. При фильтрации водопроводной воды через кварцитовый песок снижаются мутность, цветность, содержание железа и алюминия. Однако при этом незначительно возрастают содержание сухого остатка и марганца, а также перманганатная окисляемость, а содержание кремния практически остается неизменным.

Определена механическая прочность фильтровального кварцитового песка, характеризующаяся измельчаемостью и истираемостью. Установлено, что кварцевый песок в процессе механического воздействия не измельчается и не истирается и удовлетворяет требованиям ГОСТ 51641–2000 «Материалы фильтрующие зернистые. Общие технические условия».

ОТРАБОТАННЫЕ ФОРМОВОЧНЫЕ СМЕСИ

Крупномасштабные техногенные образования литейного производства представлены отработанными формовочными смесями (ОФС), запасы которых в России в отвалах составляют уже десятки миллионов тонн. Химический состав и характеристика продуктов регенерации ОФС приведены в табл. 7, 8.

В «Динур» с участием специалистов Уральского федерального университета проведены лабораторные и опытно-промышленные испытания песка ОФС в технологии производства динасовых изделий. На основании лабораторных исследований определены два варианта состава вводимых добавок (песок + пыль) ОФС, обеспечивающие нормативные показатели образцов — (7,8+3,0) и (5,6+4,5) мас. % соответственно для первого и второго составов [8].

Промышленную партию фасонного динаса с введением в шихту песка и пылевидной фракции ОФС выпускали по существующей технологической схеме производства в «Динур». Характеристика динасовых изделий приведена в табл. 9, из которой следует, что изделия с добавками ОФС по своим показателям не отличаются от промышленных и соответствуют требованиям ТУ 1533-005-00188162–96.

По материаловедческому заключению, характер микроструктуры и минеральный состав опытного динаса не имеют заметных отличий от характера серийного, изготовленного из аналогичной по химическому составу шихты с идентичным зерновым составом компонентов. Пылевидная фракция ОФС выполняет роль тонкомолотой фракции в шихте динаса и ее количество может быть увеличено в 2,0–2,5 раза взамен молотого кварцита с контролем Fe_2O_3 и других примесей.

МИКРОКРЕМНЕЗЕМ — ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ

При производстве кристаллического кремния и кремнистых ферросплавов в качестве компонента шихты используют кварцевые материалы, которые при восстановительной плавке в электродуговых печах частично испаряются в форме SiO , Si , SiO_2 и осаждаются в виде дисперсной пыли кремнеземистого состава в фильтрующих устройствах. Тонкодисперсный побочный кремнеземистый продукт, получаемый из дымовых газов ферросплавных электропечей, имеет два названия: *микрокремнезем* и *микросилика*. Совместно с кремнеземом происходит восстановление и испарение примесей в кварцевом сырье, углеродистом восстановителе и других компонентах шихты: SO_2 , P_2O_5 , Na_2O , K_2O , MgO , Fe_2O_3 и др.

Качество микрокремнезема, используемого наиболее часто в низкоцементных огнеупорных бетонах, определяется химическим и гранулометрическим составами. Наилучшей разновидностью является микрокремнезем, получаемый при выплавке кремния и высококремнистых

Таблица 7. Химический состав продуктов регенерации ОФС

Материал	$\Delta m_{\text{прк}}$, мас. %	Содержание оксида, мас. %					Содержание кварца, %
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	прочие	
Песок	0,93	98,00	0,64	0,23	0,04	0,16	94,3
Пылевидная фракция	2,35	95,04	1,22	1,07	0,11	0,21	88,5

Таблица 8. Физические свойства продуктов регенерации ОФС

Материал	Влажность, %	Плотность, г/см ³		Содержание, мас. %, фракции, мм			
		насыпная	истинная	1,25–0,63	0,63–0,315	0,315–0,16	<0,16
Песок	0,03	1140	2,63	1,0	37,1	56,8	5,1
Пылевидная фракция	0,30	920	2,58	–	2,6	25,2	72,2

Таблица 9. Характеристика динасовых изделий

Состав	Плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Температура начала размягчения, °С	Химический состав, мас. %		Фазовый состав, %		
					SiO_2	Fe_2O_3	кристобалит	тридимит	кварц
Опытный	2,35	19,1	47,5	1640	94,8	1,41	33	53	5,3
Промышленный (Динур)	2,35	18,7	46,8	1640	94,7	1,44	32	51	6,3
Норма по ТУ 1533-005-00188162–96	Не более 2,35	Не более 22,0	Не менее 30,0	Не ниже 1640	Не менее 94,0	Не более 1,50	Не норм.	Не норм.	Не более 6,0

Таблица 10. Химический состав микрокремнезема

Фирма-производитель или марка	Содержание, мас. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O + Na ₂ O	C	Δm _{прк}
СУАЛ-Кремний-Урал	91,80	1,80	0,92	1,90	0,85	1,80	0,25	5,50
ЧЭМК	94,10– 97,30	1,50–1,64	0,30–2,16	0,06–0,59	He опр.	1,50–1,60	He опр.	0,26–0,40
Ферросплавный завод (г. Новокузнецк)	90,00	0,62	1,36	0,42	1,90	3,40	» »	1,97
Ферросплавный завод (Казахстан)	96,10	0,49	0,82	0,20	He опр.	1,02	» »	1,16
Elkem 983U (Норвегия)	97,64	He опр.	0,07	He опр.	0,22	0,37	0,27	0,27
Fuller Q	97,00	0,15	0,03	0,15	0,30	0,85	0,40	0,40
Fuller	96,60	0,20	0,05	0,25	0,40	1,30	0,60	0,60
Silimis	91,00	1,20–1,30	1,5–3,0	0,50–1,00	1,50	2,60	1,50	1,50
High Carbon	81,05	1,80	0,92	1,90	0,85	1,80	He опр.	5,50
Winitoor Industry SF-96 (Китай)	96,08– 98,00	0,13	0,06–0,10	0,15–0,18	0,08–0,15	0,48–0,65	3,51	3,51

сплавов. Содержание SiO₂ варьируется в широких пределах — от 81,0 до 98,5 % (табл. 10). Удельная поверхность материала колеблется в пределах 48000–77000 см²/г, а средний размер частиц от 0,01 до 1,00 мкм.

Нами выполнено детальное исследование микрокремнезема, образующегося в качестве побочного продукта при электротермическом производстве кристаллического кремния в СУАЛ-Кремний-Урал [9]. Исходный продукт представлял собой агрегированный порошок из округлых комковидных частиц размерами менее 1,5 мм; преобладала фракция 0,09–1,0 мм (>75 %). Фазовый состав был представлен в основном высококремнеземистым стеклом (90–92 %). Примесями являлись рентгеноаморфный углерод, кремний (кристаллический), α- и β-SiC, в сумме 8–10 %. Для изучения поведения при нагревании, определения вещественного состава, микроструктуры, физико-химических свойств и областей применения изучен материал до и после обжига в окислительной среде при 1400 °C с выдержкой 5 и 15 ч. Установлено, что в обожженном продукте происходят почти полное превращение высококремнеземистого стекла в кристобалит (60–65 %) и тридимит (25–27 %), выгорание аморфного углерода и незначительное окисление Si и SiC. При этом открытая пористость крупных комочков фракции 0,5–1,5 мм увеличивается от 18,4 до 38 %. Огнеупорность обожженного материала 1630–1650 °C. Исходный продукт имеет низкую механическую прочность, частицы всех размеров легко измельчаются в руке в дисперсный порошок фракции мельче 0,063 мм. После термообработки механическая прочность частиц возрастает в 15–20 раз.

Особенностью микроструктуры всех фракций гранул является сфероидальная и в меньшей мере эллипсоидальная форма частиц, т. е. исходная форма гранул сохраняется и после обжига во всем интервале от 20 до 1400 °C. Обожженные гранулы имеют различную макро- и микроструктуру. В зависимости от внутреннего

строения выделяются следующие разновидности: относительно монолитные с внутренними микровключениями в центре, относительно монолитные без микровключений и пустотелые с центральной полостью (циносферы). Насыпная и истинная плотность гранул 0,39–0,63 и 2,13–2,18 г/см³ соответственно имеет тенденцию к увеличению в наиболее мелких фракциях. В отличие от чистого синтетического микрокремнезема этот техногенный продукт после обжига представлен немоминеральным кристобалитом, а его фазовый состав полиминеральный, во многом аналогичен динасу: тридимит, кристобалит, остаточная стеклофаза.

Изучено поведение микрокремнезема в виде модифицирующей добавки в низкоцементные бетоны высокоглиноземистого и магнезиальношпинельного составов. В первых при нагревании при 1100 °C синтезируется анортит по реакции $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ($T_{\text{пл}} = 1557$ °C), во вторых при 1160 °C образуется форстерит по реакции $2\text{MgO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ($T_{\text{пл}} = 1890$ °C). Микрокремнезем снижает температуру формирования керамической структуры бетонов на 100–150 °C.

Специфическое высокотемпературное поведение, вещественный состав и свойства позволяют считать техногенный микрокремнезем перспективным вторичным минеральным сырьем для различных видов огнеупорной и керамической продукции: модификатора динаса, добавки в огнеупорные бетоны различного состава и теплоизоляционные изделия с температурой службы до 1400–1500 °C, керамических пропантов, фильтрующей керамики, наполнителей эломов, теплоизоляционных засыпок, компонентов глазурей, эмалей, флюсов, шлакообразующих смесей и других композиционных материалов. Техногенный микрокремнезем является сравнительно дешевым и доступным минеральным высокоактивным сырьем полифункционального применения. Исследования по рациональному использованию этого сырья продолжаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложен вариант химико-минеральной классификации техногенного минерального сырья, включающей 15 групп вторичных минеральных ресурсов.

2. Рассмотрены вторичные минеральные ресурсы преимущественно кремнеземистого состава, представленные некондиционным кварцитом, хвостами механического обогащения кварцита, отработанными формовочными смесями и металлургическим микрокремнеземом.

3. Разработана безотходная технология комплексной переработки некондиционного (засланцованного) кварцита с получением огнеупорного заполнителя марки ЗКВ-97, строительного щебня и песка.

Библиографический список

1. **Перепелицын, В. А.** Техногенное сырье Урала для производства огнеупоров / В. А. Перепелицын, И. В. Юксеева, Л. В. Остряков // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 6. — С. 50–54.

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

3. **Перепелицын, В. А.** Ферросплавные алюминотермические шлаки / В. А. Перепелицын, В. М. Рывин, С. И. Гильварг [и др.]. — Екатеринбург : Уральский рабочий, 2014. — 368 с.

4. **Перепелицын, В. А.** Минерально-сырьевая база Первоуральского динасового завода (ОАО «Динур») и направления ее рационального использования / В. А. Перепелицын, Ф. А. Табулович // Минеральное сырье Урала. — 2007. — №5/6 (13). — С. 3–29.

5. **Флягин, В. Г.** Об использовании засланцованного кварцита для производства заполнителя монолитных футеровок сталеразливочных ковшей / В. Г. Флягин, Л. И. Солодова, С. Д. Гамзикова [и др.] // Огнеупоры. — 1987. — № 5. — С. 22–24.

Flyagin, V. G. Using slate quartzite for making fillers for monolithic linings of steel-casting ladles / V. G. Flyagin, L. I. Solodova, S. D. Gamzikova [et al.] // Refractories. — 1987. — Vol. 28, № 5. — P. 258–260.

6. **Перепелицын, В. А.** Минеральный состав кварцитов и вмещающих пород месторождения кварцитов Гора Караульная / В. А. Перепелицын, Л. А. Карпец, Л. А. Речнева [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 5. — С. 27–32.

Perepelitsyn, V. A. Mineral composition of the quartzites and enclosing rocks of the Karaul'naya deposit / V. A. Perepelitsyn, L. A. Karpets, L. A. Rechneva [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 1997. — Vol. 38, № 5. — P. 197–202.

7. **Перепелицын, В. А.** Геохимические особенности кварцитов месторождения Гора Караульная (Южный карьер) / В. А. Перепелицын, И. В. Юксеева, К. А. Максун [и др.] // Новые огнеупоры. — 2008. — № 3. — С. 103–106.

Perepelitsyn, V. A. Geochemical features of quartzites of the Karaul Mountain deposit (South quarry) / V. A. Perepelitsyn, I. V. Yukseeva, K. A. Maksunov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2008. — Vol. 49, № 2. — P. 103–107.

4. Установлена пригодность зернистой фракции кремнеземистых отходов (хвостов обогащения) для производства формовочных, фильтровальных, строительных песков, а также в качестве сырья для тарного стекла, тонкой керамики и ряда других силикатных материалов.

5. Показана возможность использования кремнеземистых продуктов регенерации отработанных формовочных смесей для изготовления качественного коксового динаса.

6. Исследованы химико-минеральный состав, микроструктура и свойства микрокремнезема, на основании которых разработаны перспективные направления его применения в качестве сырьевого компонента или в виде функциональной (модифицирующей) добавки в огнеупоры и керамику.

8. **Пономаренко, З. Г.** Использование отработанных формовочных смесей в производстве огнеупоров / З. Г. Пономаренко, А. Л. Речнева, Ф. Л. Капустин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 4. — С. 10–12.

Ponomarenko, Z. G. Use of spent molding sand in the production of refractories / Z. G. Ponomarenko, A. L. Rechneva, F. L. Kapustin [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 2. — P. 132–134.

9. **Перепелицын, В. А.** Микрокремнезем — полифункциональное техногенное минеральное сырье : тез. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (14–15 марта 2013 г., Москва) / В. А. Перепелицын, М. Н. Дунаева, К. А. Максун [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 32. ■

Получено 31.01.17

© В. А. Перепелицын, Ф. Л. Капустин, А. А. Пономаренко, К. Г. Земляной, З. Г. Пономаренко, Л. П. Яковлева, Л. А. Речнева, А. Ю. Колобов, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Д. т. н. А. И. Нижегородов (✉), А. В. Звездин

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

УДК 66.041.3-65:691.365

ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЕЧЕЙ ДЛЯ ОБЖИГА ВЕРМИКУЛИТА ЗА СЧЕТ «НУЛЕВЫХ» МОДУЛЕЙ, НЕ ПОТРЕБЛЯЮЩИХ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИЮ

Рассмотрены вопросы повышения энергетической эффективности электрических модульно-спусковых печей за счет использования тепловой эксергии вспучивающихся зерен вермикулита. Для создания благоприятных условий трансформации накопленной теплоты в энергию их окончательной дегидратации и структурообразования в конструкцию печи введен так называемый «нулевой» модуль, не потребляющий электрической энергии. В отличие от других вариантов этот дополнительный модуль является виброактивным и обеспечивает движение вспучивающихся зерен однослойным сплошным потоком без разрывов и зазоров. Такая структура потока позволяет наиболее эффективно использовать теплоту, накопленную вермикулитом и инертным материалом.

Ключевые слова: вермикулит, эксергия вермикулита, электрическая модульно-спусковая печь, виброактивный «нулевой» модуль, однослойный сплошной поток вермикулита.

ВВЕДЕНИЕ

До 50 % теплоты, поглощенной вермикулитом при обжиге, остается во вспученном при 700–750 °С материале, и эта энергия безвозвратно теряется, рассеиваясь в окружающую среду. Обзор публикаций по исследованиям вермикулита и вермикулитовым технологиям показал, что вопрос об использовании этой энергии прежде не ставился. Попытки создания аналитической модели кондуктивного переноса тепла по телу чешуек недовспученных зерен от их поверхности к центру авторами уже предпринимались, но с учетом анизотропии физических свойств, переменной структуры, массы и плотности зерен эта модель пока остается весьма приближенной. Однако по мере совершенствования электрических модульно-спусковых печей было найдено техническое решение — комплектация печных агрегатов так называемым «нулевым» модулем, не потребляющим электрической энергии. Главной задачей, которая решается за счет их применения, является снижение электрической мощности печи из-за пониженного температурного режима при неизменном качестве вспучивания.

Дополнительные неэлектрифицированные модули позволяют использовать «скрытую» в зернах вермикулита тепловую эксергию, накапливаемую ими в процессе теплоусвоения на этапе движения вермикулитового потока в электрифицированных модулях. Это энергосберегающая система вклю-

чает рекуператоры вторичных энергетических ресурсов — тепловой конвективной и лучистой энергии и дополнительный, так называемый «нулевой» термоизолированный модуль, использующий эту эксергию для завершения процессов дегидратации и структурообразования [1]. Система рекуперации в совокупности с термоизоляцией стенок обеспечивают поддержание высокой температуры в тепловых камерах дополнительного модуля, практически исключая потери внутренней эксергии, когда довспучивающийся вермикулит находится в его рабочем пространстве, куда он входит на стадии частично не завершенного процесса теплоусвоения.

Далее последовал ряд конструктивных модификаций этого изобретения. Сначала была предложена печь с «нулевым» модулем Г-образной формы, увеличивающим время пребывания вермикулита в стадии перехода тепловой эксергии в механическую энергию структурообразования [2], затем — клиновидная форма «нулевого» модуля, способствующая минимизации возрастающих из-за разгона зазоров между зернами вермикулита за счет сужения рабочего пространства [3], но такая конструкция не может быть Г-образной и дополнительное время структурообразования в ней ограничено. Еще два технических решения позволили уменьшить потери тепловой эксергии вермикулита в рабочем пространстве «нулевого» модуля: в первом применена вакуумная камера на его нижнем торце, исключаяющая подсос холодного воздуха [4], во втором сбережение эксергии зерен достигается устранением доступа холодного воздуха за счет тепловой завесы, которая одновременно отделяет вермикулит потоком горяче-



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

го воздуха из рекуператоров от тяжелых частиц инертного материала при обжиге грубообогащенного сырья [5]. Но наибольшую эффективность сбережения эксергии вермикулита в процессе его дегидратации и завершения структурообразования дает дополнительный неэлектрифицированный модуль с вибрационным перемещением термообрабатываемого материала.

Цель работы состоит в создании «нулевого» модуля электрической модульно-спусковой печи, способного управлять временем энергообменных процессов для полного завершения дегидратации и структурообразования вермикулита с максимальным использованием накопленной эксергии.

УСТРОЙСТВО И РАБОТА ПЕЧИ

На рис. 1 показана печь с вибрационным модулем, использующим эксергию вермикулита для завершения его дегидратации и структурообразования. Печь содержит дозатор сырья материала 1 со спусковым лотком и барабаном. В корпусе печи под углом друг к другу расположе-

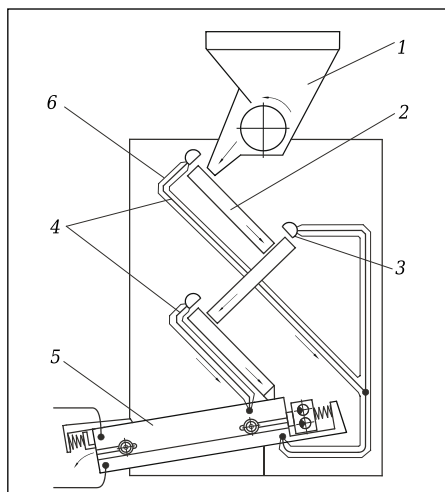


Рис. 1. Электрическая модульно-спусковая печь с вибрационным «нулевым» модулем

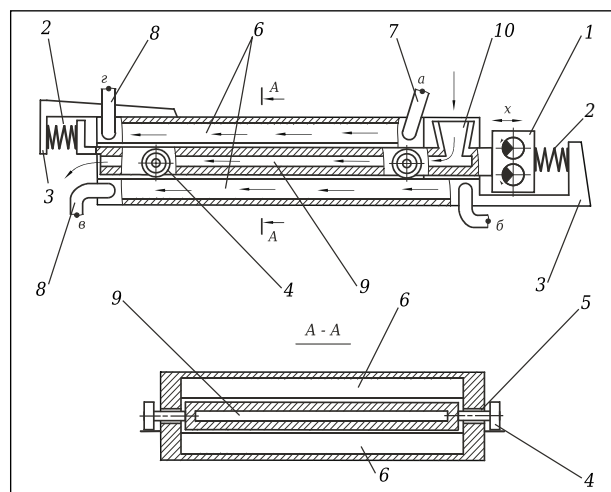


Рис. 2. Дополнительный «нулевой» модуль

ны электрифицированные модули 2 с рекуператорами тепловой энергии 3 и трубопроводами 4. Дополнительный модуль 5, расположенный под нижним электрифицированным модулем, в верхней части соединен с трубопроводами рекуператоров 3, а в нижней — с бункером-осадителем, снабженным вытяжным вентилятором (на рис. 1 не показаны). Для снижения теплопотерь трубопроводы покрыты термоизоляционным слоем 6.

Внутри «нулевого» модуля (рис. 2) размещен короб из жаростойкой стали с закрепленным на нем вибровозбудителем 1, поджатый цилиндрическими пружинами 2, упирающимися в выступы 3 корпуса дополнительного модуля. Короб содержит ролики 4, установленные на осях, которые выходят за пределы корпуса дополнительного модуля через прорези 5 в его боковых стенках и опираются на направляющие. В корпусе модуля имеются верхние и нижние тепловые камеры 6, утепленные термоизоляционным материалом (показан штриховкой), образующие пространство, в котором размещен короб. Тепловые камеры 6 сообщены с патрубками 7, которые в точках а и б присоединены через коллекторы к трубопроводам 4 (см. рис. 1), и с патрубками 8, которые в точках в и г присоединены к трубопроводам, сообщенным с вышеупомянутым бункером-осадителем, снабженным вытяжным вентилятором. Полые стенки модуля, заполненные теплоизоляционным материалом, образуют плоскую щелевидную камеру 9, сообщенную с раструбом 10.

Барабанный дозатор 1 (см. рис. 1) по спусковому лотку подает сырьевой материал, например вермикулитовый концентрат, на верхний электрифицированный модуль 2. Пересыпаясь с одного модуля на другой, материал подвергается воздействию теплового излучения, идущего с поверхностей электрических нагревателей. Но не вся излучаемая энергия поглощается вспучивающимся вермикулитом: часть энергии нагревает воздух и образует его конвективные потоки, выходящие из верхних торцевых частей модулей 2. Другая часть, отражаясь от основания и термокрышек и от самого вермикулита, выходит в виде теплового излучения через верхние торцевые части модулей. Рекуператоры 3, установленные вдоль верхних торцов модулей 2, «собирают» эту энергию и в виде разогретого воздуха с температурой 380–400 °С через изолированные трубопроводы 4 направляют ее за счет разряжения, создаваемого вытяжным вентилятором бункера-осадителя, в тепловые камеры 6 (см. рис. 2).

Тепловой режим печи подобран так, что вспучивающийся вермикулит входит в рабочее пространство короба «нулевого» модуля в состоянии незавершенности процессов дегидратации и теплоусвоения зерен. Благодаря наклону «нулевого» модуля и колебаниям короба, осуществляющимся в собственной плоскости за счет вибровозбудителя 1 и пружин 2 (см. рис. 2),

вермикулит движется к выходу из модуля некоторое время, определяемое средней скоростью вермикулитового потока. Наклон дополнительного модуля позволяет регулировать скорость в зависимости от размера зерен вермикулита и степени незавершенности процессов дегидратации и структурообразования.

ТЕПЛООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В «НУЛЕВОМ» МОДУЛЕ

При правильно подобранном температурном режиме электрифицированных модулей печи уровень запасенной в зернах эксергии окажется достаточным, чтобы теплообменные процессы полностью закончились и недовспученный вермикулит, вошедший в рабочее пространство короба «нулевого» модуля, полностью завершил свою дегидратацию и структурообразование. Основным теплообменным процессом осуществляется в зернах кондуктивным переносом тепла из внешних максимально нагретых слоев в глубинные слои, в которых дегидратация и структурообразование материала находятся еще в стадии развития. Время выравнивания температур на периферии и в центре недовспученных зерен, происходящего по плоскостям спайности, определяется по формуле [6]

$$\tau = 0,677 \frac{\delta^2}{\chi},$$

где δ — средняя толщина чешуйки вермикулитового зерна, м; χ — коэффициент ее теплопроводности, м²/с.

Кондуктивный перенос тепловой эксергии, запасенной при нагреве в электрифицированных модулях, идет по телу чешуек от поверхности зерна к центру. Этот процесс через механическую работу вспучивания завершает структурообразование в глубинных слоях, если перенесенной энергии достаточно. Однако одновременно с поверхности зерна идет лучистый перенос на окружающие зерна и в рабочее пространство «нулевого» модуля. Потоки теплоты из камер 6 (см. рис. 2), термоизоляция модуля и короба обеспечивают условия, при которых потери лучистой энергии зерен минимальны. Но они все-таки есть. При однослойном потоке вермикулита полностью заблокировать тепловое излучение зерен наружу невозможно, но при их максимальной концентрации на поверхности эти потери будут существенно ниже.

Второй теплообменный процесс — это лучистый и частично кондуктивный (в зонах контакта) перенос тепловой эксергии, идущий от относительно мелких вспученных зерен, теплоусвоение которых из-за их размеров завершилось еще до перехода в «нулевой» модуль, на крупные недовспученные зерна. Если мелкое зерно «наполнилось» теплотой в электрифицированном модуле в объеме, разрешенном его теплоемкостью, то в «нулевом» модуле оно начинает излучать с интенсивностью,

пропорциональной степени черноты его поверхностей. Торцевые и боковые (слиистые) поверхности зерен, согласно статичной аналитической модели [7], имеют различную излучательную способность, но средневзвешенное значение для единичного зерна любого размера равно $\varepsilon = 0,69$. Излучаемая мелкими зернами теплота компенсирует остывание поверхностей относительно крупных зерен, чем достигается усиление основного процесса — кондуктивного переноса тепла из внешних слоев в глубинные. Но эксергией она не является, так как не может вызывать механическую работу вспучивания крупных зерен, а лишь способствует ей.

Третий теплообменный процесс — лучистый перенос тепловой энергии частиц инертного материала на крупные зерна вермикулита [8]. Из-за более высокой истинной плотности и теплопроводности эти тяжелые частицы, присутствующие в концентратах в количестве 4–6 % [9–11], нагреваются раньше, чем мелкие зерна вермикулита, и, оказываясь в «нулевом» модуле, отдают свою теплоту [8].

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ В ВЕРМИКУЛИТОВОМ МАССИВЕ

Ранее [8] были изучены временные аспекты этих энергетических процессов и установлена зависимость для расчета продолжительности прохождения вермикулитового потока через «нулевой» модуль, в течение которого эксергия, определяемая произведением

$$E = k_t Q_c, \quad (1)$$

завершит дегидратацию и структурообразование: Q_c — теплота нагрева «сухой» части минерала, полностью дегидратированного и вспученного (~552 кДж/кг [12]); k_t — коэффициент полноты теплоусвоения, учитывающий долю этой поглощенной вермикулитом энергии.

Время термообработки в «нулевом» модуле определяется выражением [8]

$$t = 3t_m(1 - k_t) \cdot (Q_x + Q_b + Q_n + Q_r) / k_t Q_c, \quad (2)$$

где 3 — количество электрифицированных модулей; t_m — суммарное время движения вермикулита по трем электрифицированным модулям печи; Q_x — энергия высвобождения химически связанной воды (~197 кДж/кг); Q_b — энергия фазового перехода адсорбированной и гидратной воды (~259 кДж/кг); Q_n — энергия перегрева водяных паров (~119 кДж/кг); Q_r — теплота нагрева межслоевых адсорбированных газов (~82 кДж/кг) [12].

На рис. 3 показана зависимость t от k_t , построенная по выражению (2). Значение $k_t = 0,54$ указывает предельную границу теплоусвоения, за пределами которой печь слишком «холодна» и восполнить недополученное тепло за счет эксергии невозможно. При $k_t = 0,54$ необходимое время составит 8,3 с, но даже при столь продолжи-

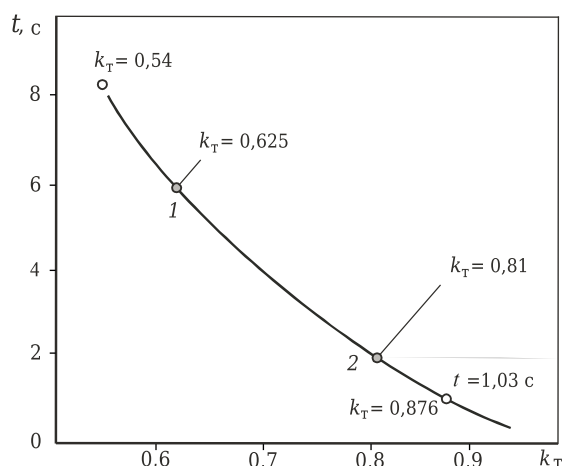


Рис. 3. Зависимость времени t термообработки в «нулевой» модуле от коэффициента полноты теплоусвоения k_T

тельном процессе лишь часть эксергии перейдет в механическую работу, потери неизбежны: при нагревании глубинных слоев остывающие внешние слои снижают интенсивность «перетекания» теплоты. Максимальное значение $k_T = 1$ соответствует полному теплоусвоению, когда «нулевой» модуль не работает. Для печи с Г-образным нулевым модулем было установлено значение $k_T = 0,876$, соответствующее $t = 1,03$ с (см. рис. 3) [8].

Запас энергии в зернах мелких фракций вермикулита не зависит от конструкции «нулевого» модуля [8]: и для Г-образного, и для вибрационного модулей он одинаков. Тепловая энергия мелких фракций, с которой их зерна входят в «нулевой» модуль, зависит от долевого коэффициента, определяющегося гауссовым распределением размеров частиц исходного концентрата и весовой долей от-

носительно мелких фракций [8]. При долевым коэффициенте $k = 0,275$ запасенная энергия будет равна $Q_1 = k \cdot Q_c = 0,275 \cdot 552 = 152$ кДж.

Но это значение не является константой, и для других видов и размерных групп вермикулитовых концентратов может существенно варьироваться. Уже только поэтому продолжительность прохождения минерала по «нулевому» модулю должна регулироваться.

Теплота, усвоенная инертным материалом к моменту входа в «нулевой» модуль с учетом весовой доли вермикулита в концентрате $k_b \sim 0,95$, будет равна $Q_2 = (1 - k_b) \cdot Q_n = 0,95 \cdot 714,5 = 36$ кДж,

где Q_n — теплота нагрева 1 кг инертного материала, кДж.

В сумме источник тепловой энергии — инертный материал и мелкофракционный вспученный вермикулит, потенциально способный поддерживать температуру поверхности крупных зерен в «нулевом» модуле, имеет запас энергии 188 кДж.

Для Г-образного «нулевого» модуля с $t = 1,03$ с и $k_T = 0,876$ уровень эксергии, способной преобразоваться в энергию структурообразования, равен 71 кДж, а источник энергии в виде инертного материала и мелких зерен имеет запас в 2,65 раза больший [8]. Это показывает, что в реальном процессе инертный материал и мелкая фракция вермикулита потенциально способны поддерживать температуру, например 720 °С, на поверхности крупных зерен. Но это лишь вероятность. Тем не менее расчеты [8] показывают, что потребляемая мощность при уменьшении накала нагревателей электрифицированных модулей от 750 до 720 °С снижается от 103,1 до 91,5 кВт, т. е. на 11,25 %, а эксперименты на печи с Г-образным «нулевым» модулем подтвердили этот результат: снижение до 12,5 %. Но этот эффект снижения, по-видимому, объясняется в основном тем, что в данном случае «срабатывает» собственная эксергия крупных зерен. И вот почему.

На рис. 4 показаны исходный кластер с регулярной структурой, идеализированный и выделенный из однослойного массива, и кластер, измененный в процессе движения по наклонному Г-образному модулю. Движение зерен по наклонной поверхности под углом примерно 45° без учета встречного потока разогретого воздуха описывается дифференциальным уравнением

$$\ddot{x} = g \sin \alpha - f_n g \cos \alpha - 3\pi \zeta \frac{D}{m} \cdot \dot{x}, \quad (3)$$

где g — ускорение свободного падения (9,81 м/с²); α — угол наклона поверхности к горизонту; f_n — коэффициент трения материала по стали (~0,51); ζ — коэффициент динамической вязкости воздуха (при 20 °С $\zeta = 17,2 \cdot 10^{-6}$ Па·с [13]). Решение уравнения (3) имеет вид

$$x = \frac{g(\sin \alpha - f_n \cos \alpha)}{3\pi \zeta \frac{D}{m}} t - \frac{g(\sin \alpha - f_n \cos \alpha)}{\left(3\pi \zeta \frac{D}{m}\right)^2} \left(1 - e^{-3\pi \zeta \frac{D}{m} t}\right), \quad (4)$$

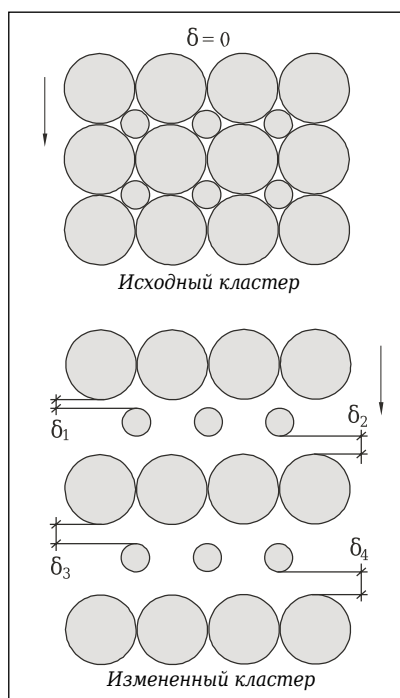


Рис. 4. Изменение зернового кластера в электрифицированном модуле печи

где D и m — средний диаметр и масса вспученного зерна для принятой размерной группы исходного вермикулитового концентрата (КВК-1, КВК-2, КВК-4 и др.).

Уравнение (4) описывает ускоренное движение частиц. Очевидно, что изменение среднего интервала δ (см. рис. 4) для каждой размерной группы вермикулита по мере движения зерен будет происходить по-разному. Решение уравнения (4) позволяет установить эти зависимости.

На рис. 5 показаны графики зависимости удельного интервала $\delta_{уд} = \delta / D$ от положения зерен вермикулита в «нулевом» модуле. В зоне пересыпания вермикулита через раструб 10 (см. рис. 2) в щелевидную камеру 9 (верхний кластер) среднее расстояние между зернами равно нулю. Но силы тяжести вызывают ускоренное движение, исходный кластер изменяется, интервалы δ возрастают, кондуктивный перенос из-за нарушения контактов прекращается, а интенсивность падающих потоков теплового излучения с мелких зерен на крупные уменьшается пропорционально соответствующим угловым коэффициентам [14]. Именно поэтому эффект снижения энергопотребления печи с Г-образным модулем мало связан с упомянутым выше запасом энергии 188 кДж и объясняется перетеканием внутрь собственной эксергии крупных зерен.

«Нулевой» модуль с вибрационным внутренним коробом обеспечивает движение однослойного массива вспучивающегося вермикулита без ускорения, поэтому структура исходного кластера (см. рис. 4) сохраняется на всем периоде движения. Конечно, если подача концентрата дозатором и производительность печи согласованы. Возможность управлять средней скоростью сыпучего материала при вибротранспортировании вблизи резонанса за счет изменения частоты возбуждения колебательной системы [15] позволяет настраивать «нулевой» модуль на требуемую продолжительность прохождения однослойного массива вермикулита в пространстве обжига. Это главное достоинство вибрационного модуля по сравнению со всеми ранее рассмотренными [1–5].

Возвращаясь к рис. 3, рассмотрим область возможных значений коэффициента полноты теплоусвоения на графике $t = f(k_t)$, в которой благодаря вибрационному движению материала может быть реализован широкий диапазон значений t , например от 2 до 6 с. Область лежит в диапазоне 0,625–0,81. При этих значениях уровни эксергии, накопленной в крупных зернах и способной завершить их дегидратацию и структурообразование, будут равны:

– при времени термообработки 6 с:

$$Q_1 = (1 - k_{т.1})k_k(Q_x + Q_b + Q_n + Q_r) = 0,375 \cdot 0,725 \cdot 657 = 178,6 \text{ кДж},$$

– при времени термообработки 2 с:

$$Q_2 = (1 - k_{т.2})k_k(Q_x + Q_b + Q_n + Q_r) = 0,19 \cdot 0,725 \cdot 657 = 90,5 \text{ кДж},$$

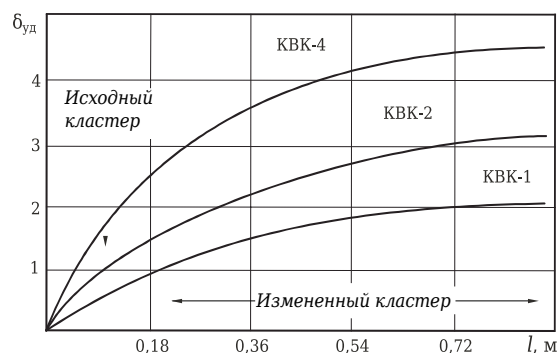


Рис. 5. Зависимость удельного интервала $\delta_{уд}$ между зернами от положения в «нулевом» модуле l

где $k_{т.1}$ и $k_{т.2}$ — коэффициенты полноты теплоусвоения в точках 1 и 2 (см. рис. 3); k_k — долевого коэффициент крупной фракции [8].

В отличие от Г-образного модуля в данном случае ввиду плотного прилегания компонентов вермикулитового потока часть запасенной в мелких зернах и частицах инертного материала энергии (188 кДж) может быть трансформирована в энергию дегидратации и структурообразования крупных зерен на стадии их завершения. Но никакие модельные представления не ответят на вопрос о том, какова эта часть и насколько снизится потребление электроэнергии. Учитывая один порядок этих энергий, можно сделать прогноз — 20–30 %. И тогда уровни эксергии крупных зерен возрастут:

– при времени термообработки 6 с:

$$Q_1 = 0,25 \cdot 188 + 178,6 = 225,6 \text{ кДж},$$

– при времени термообработки 2 с:

$$Q_2 = 0,25 \cdot 188 + 90,5 = 137,5 \text{ кДж},$$

при среднем значении $Q_{ср} = 182 \text{ кДж/кг}$.

Это сэкономленная эксергия для 1 кг вермикулитового концентрата.

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ ВИБРАЦИОННОГО «НУЛЕВОГО» МОДУЛЯ

При производительности трехмодульной электрической печи, взятой за аналог в работе [8], $1,75 \text{ м}^3/\text{ч}$ ($0,486 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$) и коэффициенте вспучивания $k_b = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ [12] прохождение материала в пересчете на вермикулитовый концентрат через печь, в том числе через «нулевой» модуль, составит

$$P_g = P_v / k_b = 0,486 \cdot 10^{-3} / (8,5 \cdot 10^{-3}) = 0,0572 \text{ кг/с},$$

где P_v и P_g — объемная и весовая производительность печи соответственно.

Умножая $Q_{ср}$ на весовую производительность, получим дополнительно сэкономленную электрическую мощность:

$$\Delta N = Q_{ср} P_g = 182000 \cdot 0,0572 = 10410,4 \text{ Вт} = 10,4 \text{ кВт}.$$

В других временных режимах — 6 и 2 с (см. рис. 3, крайние точки 1 и 2) снижение мощности будет равно 12,9 и 7,7 кВт.

С учетом вышеприведенных данных дополнительное снижение потребляемой электрической мощности печи от 91,5 до 12,9 и 7,7 кВт составит соответственно 14,1 и 8,4 % и только за счет иного способа организации движения вермикулита в «нулевом» модуле печи. Но это прогноз, требующий опытной проверки. К какому режиму, какому времени термообработки вермикулита в дополнительно неэлектрифицированном модуле он приведет, покажет эксперимент.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Учитывая новые возможности, которые дает вибрационный «нулевой» модуль, — повышение уровня запасенной эксергии крупных зерен вермикулитового массива за счет плотности потока и энергии

мелких зерен и инертного материала, можно сказать, что электрические модульно-пусковые печи остаются перспективными энерготехнологическими агрегатами, и не только для обжига вермикулитовых концентратов и конгломератов, но и для термоактивации другого минерального сырья [16, 17].

В настоящее время в технопарке ИРНИТУ начато проектирование экспериментального виброактивного модуля к электрической печи, работающей на предприятии «Иркутский вермикулит». Совместные испытания и эксперименты покажут, насколько эффективным окажется новый «нулевой» модуль. Такими модулями можно дополнять конструкции электрических печей новой концепции — печей с подвижными подовыми платформами [18], что дополнительно уменьшит энергоемкость обжига вермикулита еще на 8–14 %.

Библиографический список

1. Пат. 146731 Российская Федерация, МПК F 27 В 9/06. Электрическая печь для обжига вермикулитовых концентратов / Нижегородов А. И.; заявитель и патентообладатель Иркутский государственный технический университет (ФГБОУ ВПО ИРГТУ). — № 2014106540/02; заявл. 20.02.2014; опубл. 20.10.2014, Бюл. № 29.
2. Пат. 154263 Российская Федерация, МПК F 27 В 9/06. Электрическая печь для обжига вермикулитовых концентратов / Нижегородов А. И., Звездин А. В.; заявитель и патентообладатель Иркутский национальный исследовательский технический университет (ФГБОУ ВО ИРНИТУ). — № 2015112982/02; заявл. 08.04.15; опубл. 20.08.15, Бюл. № 23.
3. Пат. 155942 Российская Федерация, МПК F 27 В 9/06. Электрическая печь для обжига вермикулитовых концентратов / Нижегородов А. И.; заявитель и патентообладатель Иркутский государственный технический университет (ФГБОУ ВПО ИРГТУ). — № 2015108580/02; заявл. 11.03.15; опубл. 20.10.15, Бюл. № 29.
4. Пат. 156977 Российская Федерация, МПК F 27 В 9/06. Электрическая печь для обжига вермикулитовых концентратов / Нижегородов А. И.; заявитель и патентообладатель Иркутский национальный исследовательский технический университет (ФГБОУ ВО ИРНИТУ). — № 2015130460/02; заявл. 22.07.15; опубл. 20.11.15, Бюл. № 32.
5. Пат. 162418 Российская Федерация, МПК F 27 В 9/06. Электрическая печь для обжига вермикулитовых концентратов и конгломератов / Нижегородов А. И., Звездин А. В.; заявитель и патентообладатель Иркутский национальный исследовательский технический университет (ФГБОУ ВО ИРНИТУ). — № 2015155497/02; заявл. 23.12.15; опубл. 10.06.16, Бюл. № 16.
6. Расчет времени для выравнивания температуры. Вунивер.ру [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://vunivere.ru/work27956/page2> (31.01.2016).
7. Звездин, А. В. Аналитическая модель поглощательно-отражательной способности вермикулита в условиях теплового излучения / А. В. Звездин, Т. Б. Брянских, А. И. Нижегородов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 1. — С. 15–20.
8. Нижегородов, А. И. Преобразование эксергии вермикулита в энергию его механической трансформации при обжиге в электропечах с «нулевым» модулем / А. И. Нижегородов, А. В. Звездин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 5. — С. 19–25.
9. Nizhegorodov, A. I. Transformation of vermiculite energy into mechanical transformation energy during firing in

electric furnaces with a «zero» module / A. I. Nizhegorodov, A. V. Zvezdin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 239–245.

9. Росгеолфонд. Ковдорское месторождение вермикулитовых руд [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.rfgf.ru/license/itemview.php?iid=2659696> (25.07.2016).

10. Росгеолфонд. Татарское месторождение вермикулита. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.rfgf.ru/bal/a/itemview.php?iid=328520> (25.07.2016).

11. Роснедра. Кокшаровское вермикулитовое месторождение [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.rosnedra.gov.ru/article/2132.html> (25.07.2016).

12. Нижегородов, А. И. Технологии и оборудование для переработки вермикулита: оптимальное фракционирование, электрический обжиг, дообогащение / А. И. Нижегородов. — Иркутск: Изд-во ИРГТУ, 2011. — 172 с.

13. Воздух [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/воздух> (10.08.2016).

14. Телегин, А. С. Тепломассоперенос / А. С. Телегин, В. С. Швыдкий, Ю. Г. Ярошенко. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. — 455 с.

15. Вибрации в технике: справочник в 6 т. Т. 4. Вибрационные процессы и машины / под ред. Э. Э. Лавендела. — М.: Машиностроение, 1981. — 509 с.

16. Кременеца, И. П. Амorfизация серпентиновых минералов в технологии получения магнезиально-силикатного реагента для иммобилизации тяжелых металлов / И. П. Кременеца, А. Т. Беляевский, Т. Н. Васильева [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. — 2010. — № 1. — С. 41–49.

17. Кременеца, И. П. Реагент для иммобилизации тяжелых металлов из серпентинсодержащих вскрышных пород / И. П. Кременеца, О. П. Корытная, Т. Н. Васильева // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. — 2008. — № 4. — С. 33–40.

18. Нижегородов, А. И. Энергоэффективная электрическая печь с подвижной подовой платформой для обжига вермикулита / А. И. Нижегородов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 2. — С. 19–24. ■

Получено 19.09.16
© А. И. Нижегородов,
А. В. Звездин, 2017 г.

К 50-летию публикации статьи П. П. Будникова и Ю. Е. Пивинского
«Кварцевая керамика»

Д. т. н. Ю. Е. Пивинский (✉)

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

УДК 666.762.2(091)

ПОЛУВЕКОВАЯ ЭПОХА РАЗВИТИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ. Часть 2*¹

Разработка и реализация технологий производства кварцевой керамики для ракетно-космической техники, а в дальнейшем для разливки стали и огнеупоров другого назначения — уникальные примеры наукоемких отечественных технологий в области неорганического материаловедения. Отличительная особенность технологии производства кварцевых изделий — высокая прочность и пониженная пористость исходного полуфабриката, что позволяет достигать требуемых эксплуатационных характеристик изделий при пониженной температуре обжига и незначительной усадке. Охарактеризованы принципиальные различия технологии производства кварцевых огнеупоров и технической кварцевой керамики.

Ключевые слова: кварцевые огнеупоры для разливки стали, плавленный кварц, кварцевая керамика и пено-керамика, обтекатели ракет, шликерное литье, центробежное формование, керамобетонная технология.

В части 1 настоящей статьи рассмотрены приоритетные аспекты разработки и реализации технологии получения кварцевой керамики технического назначения, и в особенности материалов для ракетно-космической техники. В части 2 статьи основное внимание уделено реализации этих технологий в производстве материалов и изделий конструкционного назначения (прежде всего ракетно-космической техники), а также в производстве огнеупоров (прежде всего для разливки стали).

КВАРЦЕВАЯ КЕРАМИКА ДЛЯ РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

Крайне жесткие требования, предъявляемые к керамическим конструкционным материалам для ракетно-космической техники, объясняются исключительно сложными условиями их эксплуатации при высоких температурах. Например, головные обтекатели и радиопрозрачные окна летательных аппаратов испытывают при службе воздействие высоких температур и давлений, что вызывает разрушение конструкций вследствие испарения, сублимации, сгорания и уноса разрушенных и оплавившихся частиц материала [6, 29]. Головной керамический антенный обтекатель является одним из важнейших элементов современных ракет, управляемых методом радиолокационного наведения. Его функция — не только защита

антенного блока от воздействия климатических и аэродинамических факторов, но и определение тактико-технических характеристик самой ракеты. Высокие требования к головным антенным обтекателям для ракет, работающих при скоростях 5–12 М, определяются тем, что температура за счет аэродинамического нагрева на поверхности может достигать 2000 °С, а силовые нагрузки 10 т [29].

Чтобы обеспечить требования надежной эксплуатации обтекателей высокоскоростных ракет, материалы для их получения должны обладать комплексом специальных свойств: низкой теплопроводностью, что позволяет локализовать тепло в тонком поверхностном слое; высокой термостойкостью, позволяющей использовать конструкции в условиях интенсивного нагрева без разрушения; повышенной механической прочностью, обеспечивающей несущую способность конструкций при высоких температурах; высокой устойчивостью к абляции; стабильностью радиотехнических характеристик в широком диапазоне температур и целым рядом других свойств [4–6, 29, 30]. Кроме того, эти материалы должны обладать высокой технологичностью при изготовлении на их основе крупногабаритных и точных по геометрическим размерам изделий.

Как показала многолетняя практика, наиболее подходящим и перспективным материалом для этой цели является кварцевая керамика, полученная по технологиям, разработанным еще в конце 60-х годов прошлого века [4–6]. При изготовлении заготовок антенных обтекателей по технологии технической кварцевой керамики важна исключительно высокая концентрация исходных формовочных систем (ВКВС), что позволяет получить на их основе прочный полуфабрикат исходной пористостью 10–13 % [4, 5]. Столь низких значений исходной пористости полуфабриката не было достигнуто ни

*¹ Продолжение. Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 3 за 2017 г.



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

на одном из керамических материалов при формировании изделий не только шликерным литьем, но и прессованием при сверхвысоком давлении (не только в 60–70-е годы прошлого века, но и до настоящего времени). И если в традиционных технологиях керамики основная стадия уплотнения материала достигалась преимущественно в процессе спекания, то в новой технологии ее удалось перенести на процессы получения суспензий и формования. Благодаря этому впервые удалось получить высокоплотную прочную керамику при низких значениях усадки и температуры спекания [4–6], что позволило избежать неблагоприятного эффекта кристобалитизации. Исключительно важным в технологии изготовления заготовок обтекателей является тот факт, что в высушенном состоянии они обладают высокой плотностью и поэтому их требуемые показатели пористости ($< 10\%$) и предела прочности при изгибе (40–50 МПа) достигаются при температуре обжига 1210–1260 °С. При этом усадка при спекании, как правило, не превышает 1 %. Благодаря этому достигнуто уменьшение короблений изделий при обжиге, что, в свою очередь, позволило уменьшить допуски на их механическую обработку.

На начальном этапе реализации технологии технической кварцевой керамики были изготовлены радиопрозрачные окна антенн телеметрии и малогабаритные обтекатели бортовых систем связи [30]. Уже в 70–80 годах прошлого века Обнинское ОНПП «Технология» становится единственным в России разработчиком и производителем керамических антенных обтекателей для ракет наземного, воздушного и морского базирования, работающих при температурах до 3000 °С [29–33]. Только в Обнинске *«производятся обтекатели для ракет самых совершенных в мире ракетных комплексов ПВО С-300-300. Ракеты С-300 с обнинскими обтекателями сегодня охраняют не только рубежи России, стран СНГ, но и многих других стран. Кроме того, обтекатели из кварцевой керамики в составе комплексов С-300 поставляются в Китай, Индию, Вьетнам, на Кипр и в другие страны»* [34, 35]. Известно [32], что во многом благодаря обтекателям из кварцевой керамики по точности и скорости полета ракеты ракетный комплекс С-300 не имеет себе равных в мире. Это же относится к обтекателям сверхскоростной ракеты для сверхдальнего зенитно-ракетного комплекса С-400. Ракеты как зенитно-ракетного комплекса С-300 (С-300В, С-300ПМУ, С-300ПМУ1), так и зенитно-ракетной системы С-400 «Триумф» относятся к ракетам класса поверхность – воздух по принципу радиолокационного наведения. При этом диапазон скорости поражаемых целей находится в пределах 2253–6450 м/с [29], что соответствует скорости в пределах 7–19 М. Следует отметить, что по критерию стоимости – эффективность зенитно-ракетная система С-400 «Триумф» обеспечивает выигрыш примерно в 2 раза по сравнению с С-300. Эта система способна работать с применением как новых ракет, так и ракет старой разработки, входивших в С-300 1ПМУ-2*².

Кварцевая керамика является актуальным материалом для изготовления обтекателей ракет рассмотренного класса благодаря сочетанию комплекса свойств. Самым существенным при этом является термостойкость. По показателям экспериментального критерия ΔT (температурному перепаду по толщине стенки, который выдерживает материал без разрушения) кварцевая керамика в зависимости от толщины стенки изделия и коэффициента теплопередачи в 4–7 раз превосходит пирокерам 9606 (материал обтекателей в США) и в 5–15 раз корундовую керамику [29]. Для материала обтекателя весьма важной является также его теплопроводность, поскольку при температуре наружной поверхности 1000 °С температура антенного блока не должна превышать 200 °С. Для обтекателей, работающих при скорости 6–12 М, только оболочки из кварцевой керамики удовлетворяют этим требованиям [29, 30]. Важными преимуществами кварцевой керамики являются увеличение ее прочности при нагреве выше 900 °С [4, 6], а также стабильность диэлектрической проницаемости в широком интервале температур [29, 30]. Благодаря низкой теплопроводности кварцевой керамики в условиях кратковременного нагрева температура локализуется в поверхностном слое до 0,5 мм, что не ухудшает радиотехнические характеристики материала.

Применительно к разработке головных обтекателей из кварцевой керамики создаются также композиционные конструкции, позволяющие минимизировать механические нагрузки на керамическую оболочку. Так, для ракет типа ПРО 5Я27 «Стрела» керамическая оболочка из кварцевой керамики, модифицированной оксидом хрома [36] для увеличения излучательной способности, выполняет в основном функцию теплозащиты, а вся несущая нагрузка приходится на внутреннюю стеклопластиковую оболочку. Обтекатели такой конструкции работоспособны при полетах на скорости 10–15 М, что соответствует температуре на поверхности обтекателя за счет аэродинамического нагрева в интервале 2500–3000 °С [30]. Следует отметить, что при разработке и внедрении обтекателей из кварцевой керамики весьма сложная техническая задача возникла в их стыковке с металлическим шпангоутом, с помощью которого обтекатель состыковывается со вторым отсеком ракеты. Некоторые из многих вариантов, апробированных при решении возникшей при этом проблемы, обусловленной различием теплового расширения керамики и металла, описаны в публикации [28, с. 95–100].

Накопленные знания и технологический опыт реализации производства кварцевой керамики в ОНПП «Технология» способствовали применению технологий ВКВС в разработке стеклокерамических (ситалловых) материалов литийалюмосиликатного состава для создания обтекателей ракет со сред-

*² Зенитно-ракетная система С-400 «Триумф» / Армейский вестник / <http://www.army-news.ru> > 2010/09.

ней скоростью полета класса воздух – воздух и поверхность – воздух. В технологии материалов этого состава, разработанной Е. И. Суздальцевым [6, 29, 37–39], удалось не только «переварить» уже существовавшие принципы и технологические процессы получения кварцевой керамики применительно к материалам нового состава, но и успешно использовать имеющееся для производства кварцевой керамики оборудование. Стеклокерамические обтекатели производятся по этой технологии в значительных количествах [28, 39]. Благодаря значительному бюджетному финансированию инвестиционного проекта (168 млн руб. за 2001–2008 гг.) ОНПП «Технология» *«удалось по этой технологии разработать обтекатели для ракет ОКБ «Вымпел» РВВ и РВВАЕ и создать их производство, позволившее обеспечить комплектацию этих ракет нашими обтекателями взамен украинских обтекателей с завода «Автостекло», а также разработку ситалловых обтекателей для других ракет»* [28, с. 313–314]. Эту работу вполне можно привести в пример успешного инновационного импортозамещения.

В противоположность развитию работ по получению плотной и прочной керамики для ракетно-космической техники важное значение имеют также высокопористые и относительно низкопроводные материалы, характеризующиеся низкой теплопроводностью [4–6]. Высокопористая кварцевая керамика имеет значительное преимущество по сравнению с аналогичными по пористости другими керамическими материалами. Так, в публикации [40, с. 24] еще за многие годы до разработки и пуска американских «Шатлов» и советского «Бурана» отмечено: *«Вес системы, необходимой для защиты корабля от перегрева, является одним из основных показателей. В этом смысле пенокерамика из кварцевого стекла имеет преимущества перед такими материалами, как Al_2O_3 , ZrO_2 . По теплоизоляционным свойствам, отнесенным к одинаковому весовому показателю, названные материалы в порядке улучшения своих теплоизоляционных свойств располагаются в следующий ряд: $Al_2O_3 > ZrO_2 > SiO_2$, чему соответствуют уменьшающиеся значения произведения $\lambda \cdot \rho$ (λ — коэффициент теплопроводности, ρ — объемный вес): $10,5 > 3,4 > 1,8$ »*. На основе концентрированных суспензий кварцевого стекла [4, 41, 42] получена кварцевая пенокерамика, характеризующаяся кажущейся плотностью 0,4–0,8 г/см³, пористостью 60–80 %, пределом прочности при сжатии 2–7 МПа и теплопроводностью 0,2–0,5 Вт/(м·град). Технология получения и основные характеристики всех известных высокопористых материалов на основе кварцевого стекла обобщены в публикации [6, с. 189–217].

Особые проблемы с теплоизоляцией объектов возникли в процессе освоения космического пространства с помощью орбитальных кораблей многократного использования («Колумбия», «Челенджер», «Буран»). По данным различных авторов, обобщенным в публикации [6], температура на поверхности корабля при запуске и возвращении до-

стигает 1000–1500 °С, а при полете в космосе может снижаться до минус 150 °С. По некоторым данным [6, с. 208], площадь корабля, подверженная нагреву выше 1260 °С, составляет 480 м². Для тепловой защиты орбитальных кораблей применяли теплозащитные материалы на основе высокочистого супертонкого кварцевого волокна, полученные по известной технологии [6, с. 211]. Характеристика этих материалов: плотность 0,14–0,35 г/см³, предел прочности при изгибе 0,15–1,16 МПа, теплопроводность 0,05–0,13 Вт/(м·°С). Сообщается [32], что в корабле «Буран» (рис. 1) из 100 т общей его массы 10 т составила продукция ОНПП «Технология». При этом значительную долю занимает сверхлегкая теплозащита из волокнистой высокопористой кварцевой керамики, разработанной и изготовленной на этом предприятии. В настоящее время в Обнинском ОНПП «Технология» разработан новый материал ТЗМ-23 на основе более дешевого кремнеземного волокна марки PS-23 и кремнийорганического связующего [6, с. 212].

КВАРЦЕВАЯ КЕРАМИКА В КАЧЕСТВЕ ОГНЕУПОРОВ (КВАРЦЕВЫЕ ОГНЕУПОРЫ)

Несмотря на множество примеров положительного применения изделий и конструкций из кварцевой керамики в качестве огнеупоров [4–6], по объему производства и технической значимости доминирующими в этом ряду являются погружаемые стаканы и защитные трубы для МНЛЗ [5, 6, 16–20]. Работы, связанные с созданием кварцевых огнеупоров для МНЛЗ, были начаты в СССР в конце 1970-х годов. Первое сообщение об успешном испытании образцов, изготовленных в Обнинске из высокоплотной кварцевой керамики, относится к 1971 г. [43]; фактические испытания проведены в 1970 г. Вставки-дозаторы, испытанные в промежуточном ковше



Рис. 1. Орбитальный корабль «Буран» с ракетоносителем «Энергия» перед стартом

МНЛЗ завода «Сиб-электросталь» при разливке инструментальной стали, показали преимущество кварцевых изделий перед глиноземографитовыми.

В связи с освоением непрерывной разливки стали на НЛМК еще в начале 1970-х годов на Подольском заводе огнеупорных изделий (ПЗОИ) был построен первый в СССР специализированный цех по производству огнеупоров на основе плавленного кварца. Производство плавленного кварца из кварцевого песка тоже было организовано на ПЗОИ [5]. Поскольку попытки освоения технологии производства кварцевых огнеупоров по рекомендациям специалистов ВАО не дали положительных результатов, была принята технология, близкая к технологии получения освоенной уже в то время кварцевой керамики: одностадийный мокрый помол предварительно дробленного плавленного кварца, стабилизация суспензий механическим перемешиванием, шликерное литье в гипсовые формы [5, 6]. Обжиг изделий осуществлялся в специально разработанных для этой цели туннельных печах. Фундаментальное отличие этой технологии от технологии кварцевой керамики [4] состояло в том, что плотность полученных суспензий находилась в пределах 1,68–1,72 г/см³, что обуславливало низкое качество изделий. Стойкость погружаемых стаканов первого этапа освоения их производства на ПЗОИ составила в среднем 100–160 т для низколегированных и рядовых марок сталей. Постепенно по мере освоения технологии и повышения плотности суспензий до 1,75–1,80 г/см³ стойкость стаканов была увеличена до 140–200 т [6].

Еще начиная с середины 1970-х годов автор настоящей статьи практически на общественных началах сотрудничал с ПЗОИ, пытаясь совершенствовать технологию и повысить качество изделий. Именно на этом заводе совместно с его работниками еще в 1970-е годы были получены и успешно испытаны на НЛМК опытные партии безобжиговых кварцевых огнеупоров для разливки стали [44–46]. Официальное наше сотрудничество с ПЗОИ (в рамках хоздоговоров) было возобновлено в 1984 г., когда автор уже работал в ВАО. В те годы задача состояла не только в значительном увеличении объема производства, но и в стабилизации качества изделий. Сложности, которые возникли на ПЗОИ при попытке автором кардинально совершенствовать технологию, иллюстрирует фрагмент под заглавием «Проигнорированные рекомендации, или как умирают производства» [4, с. 41–45, 16, с. 621–625], в котором приведен перечень рекомендаций, предложенных заводу в марте 1987 г. Главная причина низких технико-экономических показателей производства и низкого качества продукции (из-за присутствия кристобалита отмечались случаи аварийного разрушения стаканов на МНЛЗ) состояла в следующем: пониженная плотность суспензий при помоле (до 1,80 г/см³) не позволяла получать полуфабрикат повышенной плотности, а для достижения требуемой пористо-

сти изделий их обжиг необходимо было проводить в области тех температур, где возможно образование кристобалита, приводящего к браку в производстве или к аварийным ситуациям при разливке стали. Однако эти рекомендации руководителями ПЗОИ были проигнорированы. Они считали, что, являясь монополистами в производстве кварцевых огнеупоров, технологию можно не совершенствовать, и в середине 1987 г. договор автора с ПЗОИ был аннулирован. Однако очень скоро у ПЗОИ появился конкурент — Первоуральский динасовый завод с принципиально новым подходом к новым технологиям. «Заморозив» технологию на уровне начала 1980-х годов, ПЗОИ начал уменьшать объемы производства. Еще в 2001–2002 гг. было прекращено производство сначала погружаемых стаканов (до самого конца — литье в гипсовых формах), а затем и защитных труб. Таким образом, через 30 лет исчезло процветающее и самое прибыльное для завода производство.

Первые опытные работы по получению кварцевых огнеупоров на ПДЗ были начаты в середине 80-х годов прошлого века в связи с заданием Минчермета СССР по разработке технологии и организации импортозамещающего производства оболочек роликов для печей типа Тандем, применяемых на НЛМК и ЧерМК для отжига стали специальных марок [6, 26]. На таких печах, поставляемых французской фирмой, ранее эксплуатировали импортные огнеупоры марки МАСРОК (MASROK). Оболочки роликов характеризовались значительно большими, чем сталеразливочные трубы и стаканы, габаритными размерами — длиной до 1800 и диаметром 230 мм при массе до 100 кг и высокой точностью размеров. В связи с этим резко усложнилась технология их производства. Попытки применения существовавшей в те годы технологии кварцевых огнеупоров на ПЗОИ для новой цели не привели к успеху. Так, за весь 1986 год интенсивной работы не было получено ни одного качественного изделия.

В конце 1986 г. к решению этой проблемы совместно с коллективом инженерно-технических работников ПДЗ приступили сотрудники лаборатории огнеупоров и масс на основе керамических суспензий ВАО, возглавляемой Ю. Е. Пивинским [26]. В результате этого плодотворного сотрудничества уже в 1987 г. впервые были разработаны промышленный вариант технологии мокрого помола высококонцентрированных суспензий SiO₂ (1,88–1,90 г/см³), а также метод центробежного литья оболочек роликов с переменной частотой вращения формы [5, 26, 47–49]. Сотрудниками ВАО был разработан и поставлен на завод опытный образец уникального формовочного агрегата; по его принципу и подобию были изготовлены на заводе все действующие ныне формовочные станки. Принципиально важным в освоении технологии кварцевых огнеупоров оказался тот факт, что применение высокоплотных суспензий (а соответственно, и высокоплотных и прочных отливок на их основе)

позволило достичь требуемой прочности изделий с помощью гидротермальной обработки или термообработки в печах при пониженных температурах [5, 26, 47]. Таким образом, уже в начале 1987 г. проблема производства оболочек роликов в СССР была решена (рис. 2), а их стойкость превышала стойкость импортных изделий [47]. Постепенно начали осваивать производство и более массовой продукции — погружаемых стаканов и защитных труб по центробежной технологии. По сравнению с процессом литья в гипсовые формы в условиях крупномасштабного производства этот метод оказался исключительно эффективным — продолжительность формования сократилась в 50–70 раз, а срок службы форм увеличился в тысячи раз [48, 49]. В 1990 г. аналогичная технология кварцевых огнеупоров с применением высокоплотных суспензий и центробежного метода формования была внедрена на Красногоровском огнеупорном заводе. Производство в относительно небольшом объеме (300–400 т в год) продолжалось на протяжении 25 лет и было прекращено в 2014 г.

Следует отметить, что в годы освоения технологии кварцевых огнеупоров на ПДЗ эта продукция не считалась особенно перспективной. Еще в середине 80-х годов прошлого века ведущими специалистами ВИО и ВПО «Союзогнеупор» Минчермета СССР разрабатывались планы перспективного развития огнеупорной отрасли страны вплоть до 2000 г. В области огнеупоров для МНЛЗ, следуя общепринятой мировой тенденции, бесспорный приоритет был отдан корундографитовым огнеупорам. Доля кварцевых огнеупоров в общем объеме их потребления к концу 1990-х годов, согласно прогнозу, должна была уменьшиться до 10–20 %. В те годы практически монопольным производителем кварцевых огнеупоров являлся ПЗОИ; на ПДЗ в 1988 г. было выпущено всего лишь 74 т кварцевых огнеупоров. Несмотря на это, в декабре 1988 г. между ПДЗ и нашей лабораторией в ВИО был составлен договор о творческом содружестве, предусматривающий резкий ежегодный рост производства до 5000 т кварцевых огнеупоров в год, хотя в то время общий выпуск этой продукции в СССР не превышал 1000 т в год.

На рис. 3 показана динамика производства кварцевых огнеупоров за 20-летний период (1987–2006 гг.) [26]. В начальный период (до 1991 г.) рост объема производства был незначительным. Резкий рост отмечался во второй половине 1990-х годов. От 1990 до 1995 г. объем производства увеличился в 5,5 раза и оказался для ПДЗ жизненно важным. В те годы в силу ряда причин, не зависящих от завода, он обвально (в 5–6 раз) терял объемы производства основной своей почти монопольной продукции — динаса. В условиях развала хозяйственных связей между предприятиями металлургического комплекса страны и хлынувшей на российский рынок более качественной огнеупорной продукции западных производителей завод для своего выживания был обязан найти выход из создавшегося положения. И



Рис. 2. Оболочки роликов печей для термообработки листовой стали специальных марок, полученные на основе ВКВС плавленного кварца центробежным методом

один из первых шагов в решении проблем состоял в значительном расширении производства на заводе огнеупорной продукции из плавленного кварца (кварцевых огнеупоров).

В те годы кварцевые огнеупоры (прежде всего погружаемые стаканы и защитные трубы) оказались более востребованными, чем большинство традиционных. Их рост производства был обусловлен не только необходимостью в высокорентабельной продукции, но и возрастающей потребностью металлургов в этой продукции. Согласно хронике важнейших событий в деятельности ПДЗ, уже в 1996 г. производство кварцевой керамики достигло 28 % всего объема товарной продукции завода [50, с. 213]. С учетом самой высокой рентабельности этого производства его доля в прибыли завода была существенно выше (60–70 %). Между тем, как следует из рис. 3, в последующие годы объемы ее производства существенно увеличились, и уже в середине 1990-х годов кварцевые огнеупоры производства ПДЗ по своим эксплуатационным характеристикам заметно превосходили аналогичные изделия, производимые тогда на ПЗОИ [51]. Поэтому ПДЗ в эти годы становится сначала основным производителем этой продукции, а с 2001 г. — монопольным. В последующие 10 лет (1996–2006 гг.) отмечается значительный рост объема производства, который

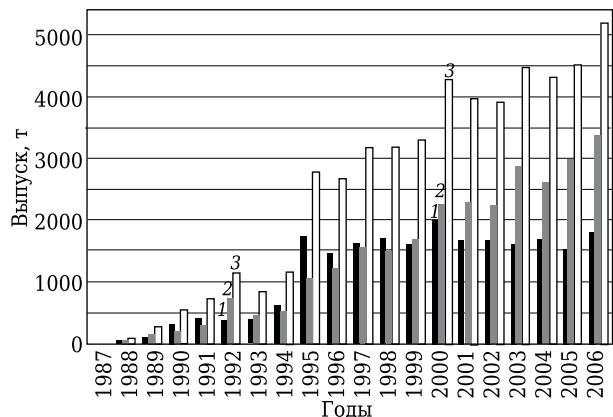


Рис. 3. Динамика производства кварцевых огнеупоров на ПДЗ: 1 — погружаемые стаканы; 2 — защитные трубы; 3 — общий объем производства

в 2006 г. достиг 5200 т, что даже несколько превысило максимальные объемы по нашему прогнозу 1988 г. [18, с. 628]. Согласно [26] за 20 лет (1987–2006 гг.) на ПДЗ произведено около 52 тыс. т, или около 2,8 млн погружаемых стаканов и защитных труб. Кроме того, за тот же период изготовлено около 8 тыс. оболочек роликов и 760 тыс. других изделий для других областей промышленности. По ориентировочным суммарным данным, общее производство кварцевых огнеупоров на ПДЗ за 30-летний период по состоянию на 2017 г. составляет около 80 тыс. т, что по современным ценам этих изделий соответствует примерно 10 млрд руб. товарной продукции.

История развития технологии материалов на основе ВКВС за весь предшествующий почти 50-летний период свидетельствует о том, что каждый из этапов ее продвижения сопровождался упреждающим созданием реальных изобретений и реализацией технико-экономических инноваций [5, 26, 52–59]. Так, чтобы раздвинуть рамки технологии — от технической кварцевой керамики (очень дорогие материалы для ракетно-космической техники) до относительно дешевых по сравнению с обтекателями огнеупоров аналогичного химического состава с такой же высокой термостойкостью, нужно было решить казавшуюся нереальной задачу — увеличить объемы производства в тысячи раз, а себестоимость материалов снизить в десятки, а может быть, и в 100 раз [53, 58]. Каким же образом была решена эта задача, позволившая создать огнеупоры, присутствующие на сверхконкурентном рынке уже более 45 лет? Исходя из принципа разумной достаточности, в допустимых пределах были снижены требования к чистоте исходного сырья (содержание примесей); был разработан и внедрен принципиально новый плазменный реактор для получения плавленного кварца [5, 26, 53], что уменьшило стоимость сырья в десятки раз. Были сконструированы и изготовлены шаровые мельницы с 20–30-кратным увеличением рабочего объема [4]. При этом их футеровка из плавленного кварца была заменена на высокоглиноземистую, что повысило ее стойкость от 10–12 до 500–600 помолов. Дорогостоящие и быстро изнашиваемые мелющие тела из прозрачного кварцевого стекла были заменены на высокоглиноземистые, которые в 10 раз дешевле и ускоряют помол в 3 раза.

Важным шагом в совершенствовании производства была разработка керамобетонной технологии огнеупоров, что позволило уменьшить расход ВКВС почти в 2 раза [53, 54]. При этом была не только значительно снижена их себестоимость, но и повышена стойкость в службе [5, 6, 27, 51–54]. Кроме того, были уменьшены энергозатраты, связанные с сушкой и обжигом. Благодаря минимальной усадке при термообработке изделий (до 0,2–0,3 %) и высокоточным размерам металлических форм для центробежного формования отпала необходимость в механической обработке изделий, что весь-

ма энергозатратно при изготовлении как заготовок обтекателей, так и корундографитовых изделий [5, 53]. Если в производстве обтекателей доля брака производства составляет 60 %, то в производстве кварцевых огнеупоров она превышает 2 % (при этом последний полностью утилизируют). При этом технология постоянно совершенствуется и превосходит технологию производства ракетных обтекателей, которая по основным технологическим параметрам осталась «замороженной» на уровне начала 70-х годов прошлого века [5, 23].

Принципиально важным инновационным достижением в области производства кварцевых огнеупоров для разлива стали на ПДЗ, реализованным во второй половине 90-х годов прошлого века, явилась разработка технологии центробежного формования огнеупоров зернистого строения с керамобетонной структурой [5, 6, 17, 53–59]. С применением этой технологии удалось получить относительно равномерную по толщине изделия структуру материала при содержании крупной фракции (0,05–2 мм) до 60–70 %. Такой среднезернистый керамобетон характеризуется пористостью 10–12 % и вместе с тем тонкокапиллярной структурой. Реализация этой технологии сопровождалась одновременным понижением затрат производства за счет использования эффекта введения при мокром помоле слива (отхода производства центробежного формования). При этом представилось возможным не только эффективно использовать отходы, но и значительно (в 1,5 раза) ускорить процесс измельчения, а также повысить плотность суспензии до 1,91–1,93 г/см³.

В 2005–2006 гг. в серии опытных помолов достигнут рекордный уровень плотности ВКВС (1,98–2,0 г/см³, влажность <9 %) [5, 18]. Погружаемые стаканы, полученные на основе этих ВКВС, характеризовались значительно меньшим (на 40–50 %) износом в службе (по результатам контрольных замеров износа изделий после эксплуатации на МНЛЗ ММК в начале 2006 г.). При необходимости погружаемые стаканы могли быть изготовлены с дополнительным утолщением стенки, находящейся при эксплуатации в шлаковой зоне. Использование керамобетонной технологии при получении кварцевых огнеупоров как имеет значительные экономические преимущества (сокращается расход вяжущего), так и определяет повышенную стойкость изделий в службе. В настоящее время весь ассортимент погружаемых стаканов и защитных труб на ПДЗ производится по лицензии ООО «НВФ «Керамбет-Огнеупор» по этой технологии.

В отличие от вариантов безобжиговой технологии кварцевых огнеупоров, предусматривающих, как правило, гидротермальную (автоклавную) обработку предварительно высушенных изделий [44–47], в последние годы разработан и опробован новый способ получения безобжиговых кварцевых огнеупоров [60–63]. В этом способе эффект упрочнения материала по УХАКС-механизму [16–19, 47] достигается вве-

дением в исходную формовочную систему оптимальной добавки порошка силикат-глыбы (дисперсный метасиликат натрия) с последующими формованием и сушкой [60–63]. Режим сушки должен обеспечивать растворение в поровом объеме материала частиц метасиликата натрия, а соответственно, и SiO_2 на контактах частиц полуфабриката с последующей полимеризацией порового раствора на заключительной стадии сушки (до 110–120 °С), что сопровождается значительным ростом прочности [62, 63]. В результате промышленных испытаний кварцевых защитных труб для разлива стали установлено, что по эксплуатационным характеристикам они не уступают аналогичным обожженным изделиям [63].

Одними из важнейших факторов продолжительной «живучести» разработанных нами кварцевых огнеупоров для разлива стали вопреки отрицательным предсказаниям являются их высокие технико-экономические показатели, оцениваемые обычно соотношением цена : качество. Их производство является высокорентабельным для производителя и весьма эффективным для потребителя [53, 55–58]. При этом особую роль играет их надежность в службе — за последние 25 лет не известен ни один

случай аварийности, связанный с качеством кварцевых огнеупоров. В то же время применительно к различным типам корундографитовых огнеупоров как зарубежного, так и отечественного производства в связи с их недостаточной термостойкостью такие случаи далеко не единичны.

Таким образом, в основе технологии как технической керамики (материалы и изделия для ракетно-космической техники), так и различных видов кварцевых огнеупоров лежит одностадийный способ получения ВКВС кварцевого стекла или плавленного кварца, позволяющий посредством шликерного или центробежного литья получить исходный полуфабрикат с высокими плотностью и прочностью. При относительно низкой усадке при обжиге изделия не содержат кристобалита и имеют высокие прочность и термостойкость. Охарактеризованы принципиальные различия технологии производства кварцевых огнеупоров и кварцевой керамики, а также отличительные особенности технологии и свойства кварцевой керамики, благодаря которым изделия на ее основе нашли широкое применение как в ракетно-космической технике, так и в металлургии.

(Продолжение следует)

Библиографический список

29. **Суздальцев, Е. И.** Керамические радиопрозрачные материалы: вчера, сегодня, завтра / Е. И. Суздальцев // Новые огнеупоры. — 2014. — № 10. — С. 5–18.
30. **Ромашин, А. Г.** Конструкционные керамические и волокнистые материалы на основе кварцевого стекла / А. Г. Ромашин, М. Ю. Русин, Ф. Я. Бородай // Новые огнеупоры. — 2004. — № 10. — С. 12–18.
31. **Ромашин, А. Г.** Научные и практические аспекты изготовления крупногабаритных, сложнопровольных изделий из кварцевой керамики. Часть I. Статистический анализ устойчивости технологического процесса изготовления изделий / А. Г. Ромашин, Е. И. Суздальцев, М. Ю. Русин // Новые огнеупоры. — 2004. — № 9. — С. 34–40.
32. **Ромашин, А. Г.** ФГУП «ОНПП «Технология» — 45 лет / А. Г. Ромашин // Новые огнеупоры. — 2004. — № 10. — С. 3–8.
33. **Ромашин, А. Г.** Создание и развитие ОАО «ОНПП «Технология» / А. Г. Ромашин // Новые огнеупоры. — 2014. — № 10. — С. 3, 4.
34. **Русин, М. Ю.** От технологического задания на разработку к экспорту обтекателей / М. Ю. Русин // Наука производству. — 1999. — № 22. — С. 14–16.
35. **Русин, М. Ю.** Как «Технология» камни летать научила / М. Ю. Русин // Журнал «Город» (г. Обнинск). — 1999. — № 2. — С. 20, 21 (юбилейный выпуск, посвященный 40-летию ОНПП «Технология»).
36. **Бородай, Ф. Я.** Легирование кварцевой керамики / Ф. Я. Бородай // Стекло и керамика. — 1990. — № 11. — С. 22–24.
37. **Суздальцев, Е. И.** Радиопрозрачные высокотермостойкие материалы 21 века / Е. И. Суздальцев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2002. — № 3. — С. 42–50.
38. **Суздальцев, Е. И.** Исследование процессов получения высокоплотных водных суспензий и формования заготовок из стекла литийалюмосиликатного состава / Е. И. Суздальцев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2002. — № 11. — С. 10–23.
39. **Суздальцев, Е. И.** Статистический анализ технологического процесса изготовления изделий из стеклокерамики литийалюмосиликатного состава / Е. И. Суздальцев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 3. — С. 12–18.
40. **Будников, П. П.** Новые керамические материалы / П. П. Будников, Ю. Е. Пивинский. — М.: Знание, 1968. — 48 с.
41. **Пивинский, Ю. Е.** Реологические и технологические свойства пенокварцевых суспензий / Ю. Е. Пивинский, Р. Г. Макаренко // в сб. «Жаропрочные неорганические материалы». — М.: ОНТИ, НИТС, 1974. — С. 28–35.
42. **Пивинский, Ю. Е.** Пенокварцевая керамика ПКК — 0,8 / Ю. Е. Пивинский, Р. Г. Макаренко // в сб. «Новые неорганические материалы». — М.: ОНТИ, НИТС, 1976. — С. 142–144.
43. **Фроловский, Н. М.** Служба графито-глиноземистых и плотных кремнеземистых вставок дозаторов при непрерывной разливке стали / Н. М. Фроловский, М. Г. Чигринов, Ю. Е. Пивинский [и др.] // Огнеупоры. — 1971. — № 10. — С. 19–23.
44. **А. с. 688482.** Способ производства кварцевых огнеупоров / Ю. Е. Пивинский, В. А. Бевз, А. С. Шаталин [и др.]; заявл. 25.04.78; опубл. 30.09.79, Бюл. № 36.
45. **А. с. 804607.** Способ изготовления кварцевой керамики / В. А. Бевз, Ю. Е. Пивинский; заявл. 04.04.79; опубл. 15.02.81. Бюл. № 6.
46. **Пивинский, Ю. Е.** Получение безобжиговых керамических материалов путем упрочнения химическим активированием контактных связей / Ю. Е. Пивинский, В. А. Бевз, Р. Я. Попильский // Огнеупоры. — 1981. — № 4. — С. 50–56.
- Pivinskii, Yu. E.** Production of unfired ceramic materials by strengthening with chemical activation of the contact bonds / Yu. E. Pivinskii, V. A. Bevez, R. Ya. Popil'skii // Refractories. — 1981. — Vol. 22, № 3. — P. 234–241.
47. **Пивинский, Ю. Е.** Разработка, внедрение в производство и служба кварцевых безобжиговых огнеупоров / Ю. Е. Пивинский, Т. И. Литовская, О. Н. Самарина, Ф. С. Каплан // Огнеупоры. — 1989. — № 9. — С. 40–44.
- Pivinskii, Yu. E.** Development, introduction and service of unfired quartz refractories / Yu. E. Pivinskii, T. I. Litovskaya, O. N. Samarina, F. S. Kaplan // Refractories. — 1989. — Vol. 30, № 9. — P. 572–578.
48. **Пивинский, Ю. Е.** Изучение центробежного литья керамики. Основные параметры и закономерности процесса / Ю. Е. Пивинский, Т. И. Литовская, О. Н. Самарина [и др.] // Огнеупоры. — 1991. — № 11. — С. 2–6.

- Pivinskii, Yu. E.* Centrifugal casting of ceramics. Main parameters and regularities of the process / *Yu. E. Pivinskii, T. I. Litovskaya, O. N. Samarina* [et al.] // *Refractories*. — 1991. — Vol. 32, № 11. — P. 551–558.
49. *Пивинский, Ю. Е.* Изучение центробежного литья керамики. Свойства отливок / *Ю. Е. Пивинский, Т. И. Литовская, О. Н. Самарина* [и др.] // *Огнеупоры*. — 1992. — № 3. — С. 6–9.
- Pivinskii, Yu. E.* Centrifugal casting of ceramics and properties of the castings / *Yu. E. Pivinskii, T. I. Litovskaya, O. N. Samarina* [et al.] // *Refractories*. — 1992. — Vol. 33, № 3. — P. 138–143.
50. *Сонин, Л.* Динур: рубежи настоящего. К 80-летию Первоуральского динасового завода / *Л. Сонин*. — Екатеринбург : Паркус, 2012. — 222 с.
51. *Гришпун, Е. М.* О технологии производства и службе кварцевых сталеразливочных огнеупоров. Часть 1. Технологические особенности. Часть 2. Некоторые свойства и особенности службы / *Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский, Е. В. Рожков* // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 1999. — № 4. — С. 42–45; № 6. — С. 42–46.
- Grishpun, E. M.* Production process and service of quartz steel — casting refractories. Part 1. Features of the process / *E. M. Grishpun, Yu. E. Pivinskii, E. V. Rozhkov* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 1999. — Vol. 40, № 3/4. — P. 170–173.
52. *Пивинский, Ю. Е.* Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 1. Сопоставительная оценка и отличительные особенности технологии кварцевой керамики и огнеупоров / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин* // *Новые огнеупоры*. — 2014. — № 7. — С. 33–40.
- Pivinskii, Yu. E.* Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 1. Comparative evaluation and distinguishing features of quartz ceramic and refractory technology / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2014. — Vol. 58, № 4. — P. 311–317.
53. *Пивинский, Ю. Е.* Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 2. Кварцевые сталеразливочные огнеупоры / *Ю. Е. Пивинский* // *Новые огнеупоры*. — 2015. — № 1. — С. 17–23.
- Pivinskii Yu. E.* Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 2. Quartz steel — pouring refractories / *Yu. E. Pivinskii* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 20–25.
54. *Пивинский, Ю. Е.* Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 3. Изучение и совершенствование процесса центробежного формования / *Ю. Е. Пивинский* // *Новые огнеупоры*. — 2015. — № 3. — С. 79–90.
- Pivinskii, Yu. E.* Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 3. Study and improvement of centrifugal casting / *Yu. E. Pivinskii* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 126–135.
55. *Гришпун, Е. М.* ВКВС и керамобетоны — прорыв в технологии огнеупоров XXI века / *Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский* // *Новые огнеупоры*. — 2002. — № 2. — С. 28–33.
56. *Рожков, Е. В.* Разработка и служба кварцевых погружаемых стаканов повышенной стойкости / *Е. В. Рожков, Ю. Е. Пивинский, В. И. Хабарова* [и др.] // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 1997. — № 12. — С. 22–25.
- Rozhkov, E. V.* High-durability submerged fused silica nozzles for continues steel casting machines: Design, fabrication and service / *E. V. Rozhkov, Yu. E. Pivinskii, V. I. Khabarova* [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 1997. — Vol. 38, № 11. — P. 467–470.
57. *Пивинский, Ю. Е.* О рекордной стойкости в службе кварцевых защитных труб для разливы стали / *Ю. Е. Пивинский, А. М. Гороховский, А. В. Макаров* // *Новые огнеупоры*. — 2004. — № 12. — С. 17, 18.
- Pivinskii, Yu. E.* Record-breaking durability of quartz protecting tubes for steel teeming tested under service conditions / *Yu. E. Pivinskii, A. M. Gorokhovskii, A. V. Makarov* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2005. — Vol. 46, № 1. — P. 27, 28.
58. *Пивинский Ю. Е.* Разработка технологий, производство и служба формованных и неформованных огнеупоров на основе ВКВС / *Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский* // *Новые огнеупоры*. — 2015. — № 5. — С. 29–39.
- Pivinskii, Yu. E.* Engineering, manufacturing and servicing of shaped and highly concentrated ceramic binding suspensions / *Yu. E. Pivinskii, E. M. Grichpun, A. M. Gorokhovskii* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 245–253.
59. *Пивинский, Ю. Е.* ВКВС и керамобетоны в XXI веке — проблемы и перспективы применения технологий в области силикатного материаловедения / *Ю. Е. Пивинский* // *Новые огнеупоры*. — 2011. — № 3. — Часть 1. — С. 120–130; № 4. — Часть 2. — С. 39–50.
- Pivinskii, Yu. E.* HCBS ceramic concretes in the XXI century — problems and prospects for applying technology in the field of silicate materials science. Part 1 / *Yu. E. Pivinskii* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2011. — Vol. 52, № 2. — P. 107–115.
60. *Пивинский, Ю. Е.* Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 8. Влияние щелочных добавок на спекание и кристобалитизацию керамики в режиме неизотермического нагрева / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов* // *Новые огнеупоры*. — 2016. — № 1. — С. 22–28.
- Pivinskii, Yu. E.* Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 8. Effect of alkali additions on ceramic sintering and cristobalitzation in a nonisothermal heating regime / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 27–32.
61. *Пивинский, Ю. Е.* Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 9. Влияние щелочных добавок на кристобалитизацию и тепловое расширение материалов после неизотермического нагрева / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов* // *Новые огнеупоры*. — 2016. — № 3. — С. 123–128.
- Pivinskii, Yu. E.* Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 9. Effect of alkali additions on material cristobalitzation and thermal expansion after nonisothermal heating / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2016 — Vol. 57, № 2. — P. 135–140.
62. *Пивинский, Ю. Е.* Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 10. О некоторых свойствах кристобалитсодержащих материалов / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов* // *Новые огнеупоры*. — 2016. — № 5. — С. 27–33.
- Pivinskii, Yu. E.* Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 10. Some properties of cristobalite-containing materials / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 252–257.
63. *Пивинский, Ю. Е.* Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 11. Опыты по реализации новой безобжиговой технологии кварцевых огнеупоров / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Д. Бураков* [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2016. — № 6. — С. 31–38.
- Pivinskii, Yu. E.* Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 11. Tests for implementing new unfired quartz refractory technology / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. D. Buravov* [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2016. — Vol. 57, № 4. — P. 373–377. ■

Получено 28.11.16
© Ю. Е. Пивинский, 2017 г.

Д. т. н. С. Я. Давыдов¹ (✉), д. т. н. Г. Г. Кожушко², к. т. н. В. Н. Корюков²

¹ ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

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

УДК 621.867.2:69.002.68

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛЕНТОЧНЫХ КОНВЕЙЕРОВ ДЛЯ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ СТРОЙИНДУСТРИИ

Перечислены способы переработки шлаков от электролизеров и отражательных печей, шлаков производства вторичного алюминия, образующихся после извлечения из них алюминия, а также зол и шлаков ТЭС, ГРЭС и техногенных отходов черной металлургии и стройиндустрии. Дана сравнительная оценка трубчатых ленточных конвейеров (ТЛК) в странах БРИКС, а также технические параметры ТЛК Лебединского ГОКа и Рефтинской ГРЭС. Перечислены преимущества ТЛК. Предложен ТЛК с шаровыми опорами.

Ключевые слова: техногенные отходы, трубчатый ленточный конвейер (ТЛК), трение скольжения, дорожка качения, шаровые опоры.

Для улучшения свойств керамики часто применяют специальные сырьевые добавки, в частности золу тепловых электростанций. Несмотря на большой опыт в применении золошлаковой смеси в строительной индустрии, объем потребления золы остается незначительным — на уровне 5–8 % ее выхода, что приводит к необходимости дальнейшего совершенствования способов ее применения [1]. Существует множество технологий переработки отходов, накопившихся на металлургических, машиностроительных, химических заводах, ТЭС, ГРЭС, горно-обогатительных комбинатах. Наиболее хорошо изучены и нашли применение золы и шлаки ТЭС, ГРЭС, отходы черной металлургии.

По параметрам изменения пластической прочности установлено, что при введении золы происходят повышение нормальной формовочной влажности и снижение прочности связи в коагуляционной структуре. Установлены причины улучшения сушильных свойств глинистого сырья при использовании золы. Введение золы уменьшает чувствительность глины к сушке и улучшает качество высушенных образцов. Процесс образования прочной структуры керамического материала на стадии обжига протекает активнее в присутствии добавки золы, флюсующее действие которой обуславливает раннее и интенсивное образование расплава пониженной вязкости, криптокристаллических фаз, а также равномерное распределение расплава на межфазных границах. Связыва-

нию оксидов кальция и магния в высокопрочные алюмосиликаты способствуют анортит и диопсид, кристаллизации альбита и шпинели. Низковязкий расплав растворяет кремнезем в глинистых системах, препятствуя процессу кристобалитизации. Это повышает прочность и морозостойкость керамического изделия. Кроме того, установлено, что добавка золы снижает брак при сушке и обжиге. Расход топлива на обжиг снижен на 5–6 %. Керамические изделия с добавкой золы от сжигания осадков сточных вод относятся к низкорadioактивным объектам и соответствуют первому классу радиационной безопасности, пригодны для строительства. В ЗАО НПО «Керамика» разработаны ТУ 5718-001-03323809-98 на золу от сжигания осадков сточных вод и дополнения к технологической карте производства керамического изделия (ТК 05173538-01-00) [2].

Одним из видов отходов, не утилизируемых в настоящее время, являются отходы производства алюминия (шлаки от электролизеров и отражательных печей, производства вторичного алюминия — ОПВА). ОПВА являются достаточно ценным сырьем, так как содержание Al_2O_3 в них достигает 60 мас. % [4]. В настоящее время известно лишь несколько способов переработки таких отходов [4]:

- частичная замена природных бокситов на ОПВА при производстве глиноземистого цемента доменным способом. Это позволяет снизить расход кокса в доменных печах на 0,67–1 кг (в расчете на 1 кг поданных ОПВА);

- использование ОПВА в качестве комплексной добавки при производстве ячеистого бетона, а также после водной отмывки от солей и обработки суспензии ОПВА минеральными кислотами, получение технических солей алю-



С. Я. Давыдов
E-mail: davidovtrans@yandex.ru

миния (сульфатов, гидроксосульфатов, гидроксохлоридов), которые можно использовать в качестве коагулянтов при фильтрации иловых осадков городских сточных вод;

– получение шпинельнопериклазового материала и периклазошпинельных огнеупоров. Алюмомагнезиальная шпинель, входящая в состав синтезированного материала, обладает ценными техническими свойствами.

Для перемещения техногенного сырья используют трубчатые ленточные конвейеры (ТЛК) со специальной дорогостоящей лентой, которые широко применяются за рубежом и единично в России (на Лебединском ГОКе и Рефтинской ГРЭС). Лента, свернутая в трубу, позволяет улучшить санитарные условия труда, обеспечить полную сохранность груза, исключить вредное воздействие химических агрессивных грузов на металлоконструкцию конвейера, удлинняя срок его эксплуатации. Появляется возможность транспортировать материалы под углом 20–25°. Основной недостаток существующих ТЛК — дороговизна запатентованной ленты, на которой они работают. Эта лента в России не производится, а затраты при ее замене сопоставимы с ценой самого конвейера. Комплектуя в России тоже не производятся, а стоимость их при последующих закупках резко увеличивается. Фактически это продуманная стратегическая политика зарубежных производителей — создание зависимости российских потребителей от поставок извне.

В России для транспортирования насыпных грузов используют конвейеры нового поколения компании «Конвейер-групп» [4] (<http://www.mining-media.ru/ru/article/transport/1254>). Характеристика ТЛК ContiTech [5] (ориентировочные данные для определения размеров при проектировании): ширина ленты B от 600 до 3200 мм; наружный диаметр D от 150 до 900 мм*; рекомендуемый коэффициент заполнения η_F 75 %; рекомендуемая скорость транспортировки (в зависимости от наружного диаметра роликоопор) v от 2,3 до 6,5 м/с; максимальный размер кусков (в зависимости от внутреннего диаметра трубчатой ленты и параметров конвейерной установки) a от 50 до 350 мм; угол отклонения для горизонтальных и вертикальных поворотов α 0–90°; максимальный угол наклона β 30°. Наименьший радиус кривой для горизонтальных и вертикальных поворотов трассы транспортировки: $R_{\text{тк}}$ = внешний диаметр $\times$ 300 (для резинотканевых трубчатых лент), $R_{\text{тр}}$ = внешний диаметр $\times$ 600 (для резинотросовых трубчатых лент); наименьшая длина для участков сворачивания и разворачивания трубчатой конвейерной ленты: $l_{\text{тк}}$ = внешний диаметр $\times$ 30 (для резинотканевых трубчатых лент),

$l_{\text{тр}}$ = внешний диаметр $\times$ 60 (для резинотросовых трубчатых лент); максимальная объемная производительность V_{max} при скорости транспортировки $v = 1$ м/с, максимальном наружном диаметре $D = 900$ мм и коэффициенте заполнения $\eta = 75$ %: $V_{\text{max}} \approx 1500$ м³/ч.

Многолетний опыт эксплуатации ТЛК в жестких условиях, конструктивные особенности и оригинальные технические решения определили ряд важных преимуществ ТЛК по сравнению с классическими конвейерами [5]:

– уменьшенную на 30–50 % потребность в конвейерной ленте и возможность использовать дешевую ленту отечественного производства с увеличением в 1,5–2,0 раза срока ее службы;

– возможность транспортирования как крупнокусковых, так и пылящих мелкодисперсных материалов с сохранением их качества, исключением пыления и просыпания транспортируемых грузов;

– возможность повышения угла наклона конвейера до 35–45° при использовании гладкой отечественной ленты и до 60–70° — шевронной ленты;

– уменьшение энергоемкости транспортирования грузов в 1,5–2,0 раза;

– возможность реконструкции классических ленточных конвейеров с увеличением производительности до 30 %;

– защита грузов от внешних воздействий для улучшения экологической обстановки в зонах эксплуатации конвейеров;

– возможность горизонтальных и вертикальных изгибов трассы конвейера, что позволяет транспортировать грузы на значительные расстояния без узлов перегрузки, которые снижают надежность конвейерных линий.

Применение современных антистатических и негорючих полимерных материалов при изготовлении роликов позволит еще более продвигаться в решении вопросов безопасной эксплуатации ленточных конвейеров. В конструкции конвейеров учтены такие важные параметры, как эксплуатационная надежность и ремонтопригодность. Проводятся испытания по замене металлических роликов на ролики, изготовленные из антистатических полимеров, что позволит уменьшить массу ролика до 200–800 г, увеличить срок его службы и улучшить условия труда в шахтах, рудниках и на обогащательных фабриках [3]. Ужесточение мер по охране окружающей среды способствует интенсивному развитию герметически закрытых способов транспортирования грузов строительной промышленности при использовании ТЛК. В табл. 1 представлен перечень ТЛК стран БРИКС с длиной трассы 400 м и более [7–10].

В России ТЛК эксплуатируется на Лебединском ГОКе для подачи окатышей с фабрики окомкования в цех горячебрикетированного

* Наружный диаметр свыше $D = 700$ мм имеет новое изделие серии Conti® MegaPipe.

Таблица 1. Перечень ТЛК стран БРИКС с длиной трассы 400 м и более*

№ п/п	Локализация ТЛК	Длина, м	Диаметр, мм	Производительность, т/ч	Дата ввода в эксплуатацию, год	Размер частиц, мм
1	Tadipatri, Индия	470	315	800	2000	<25
2	RichardsBay, Южная Африка	870	360	≤2500	2002	2
3	VikramCement, Индия	400	240	385	2004	4000
4	Sterlite LDC, Индия	5000	400	1150	2005	<80
5	CNOOC, Китай	2200	–	400	2011	–
6	Рефтинская ГРЭС, Россия	4390	570	2200	2014	–
7	Huainan Coal Mining М. Р., Китай	2300	–	800	–	–
8	Indo Gulf, Индия	3400	–	1800	–	–
9	Jordan, Phosphate, Индия	2800	–	1250	–	–

* Техническая характеристика ТЛК Лебединского ГОКа указана в тексте статьи.

железа [8]. В 2015 г. компания «Спецстроймонтажпром» приступила к реализации контракта по объекту «Открытая эстакада трубчатого конвейера транспортировки оксидов» в рамках строительства цеха горячебрикетированного железа № 3 (ЦГБЖ-3) на Лебединском ГОКе [9]. Техническая характеристика ТЛК Лебединского ГОКа [8]: производительность 900 т/ч, длина конвейера 1010 м, радиус изгиба 140 м, диаметр трубы 300 мм, ширина ленты 1100 мм, скорость движения ленты 2,62 м/с.

В 2015 г. на Рефтинской ГРЭС запущен экологический проект по использованию золы в стройиндустрии. При этом для транспортировки 2200 т/ч материала с температурой +90 °С при температуре окружающей среды -45 °С со скоростью 5,2 м/с использован ТЛК (рис. 1), который при длине конвейера 4390 м и высоте транспортировки 30 м имеет пять горизонтальных и один вертикальный поворот. Минимальный радиус кривизны 420 м [10]. Промышленное применение ТЛК показало, что обжимные ролики с затруднением вписываются в поперечное сечение этих конвейеров [11]. При любом незначительном их перекосе (см. рис. 1, б) относительно движущейся ленты возникают значительные силы сопротивления их вращению. Происходит это за счет создания трения между их поверхностями триботехнической системы. Это, в свою очередь, отражается на потреблении энергозатрат, долговечности и безотказности конструктивных элементов конвейера. Следует отметить, что сохранение трубчатой формы ленты и удержание свернутой ленты внахлест приводит к отказам ее элементов, переходу режима трения качения к трению скольжения, увеличению площади фактического контакта поверхностей трения и повышению энергозатрат.

Ранее [11] было рассмотрено влияние перекоса ролика на сопротивление движению ленты. Вследствие перекоса тратится больше энергии на преодоление сил трения, а учитывая то, что длина трассы ТЛК может составлять десятки



Рис. 1. ТЛК для транспортировки золы Рефтинской ГРЭС: а — общий вид трассы 4390 м; б — грузовая и порожняя ветви свернутой в трубу ленты с цилиндрическими роликоопорами

километров, потери получаются довольно внушительными. Во избежание излишних потерь на преодоление сил трения была предложена замена роликов на шары,двигающиеся по дорожке качения вдоль движения ленты. В японском патенте [12] шары заключены внутри своих чашек в виде вогнутых полусфер и контактируют с ними, фиксируются уплотнительными прокладками и пластинами, которые находятся в контакте с полусферами, что в сумме вызывает значительное повышение коэффициентов трения, приводящих к интенсивному износу и нагреву поверхностей трения триботехнической системы. Отсутствие зазора между сферами шаров и многочисленных контактных элементов также вызывает значительное повышение коэффициента трения. Все перечисленное создает дополнительные сопротивления

вращению шаров и усложняет конструкцию данного узла. Сопротивление вращению шаров отражается на потреблении энергии, долговечности и безотказности конструктивных элементов конвейера. Поэтому с учетом этих недостатков разработан конвейер с опорами, выполненными в виде пустотелых сфер [13]. Для уменьшения давления на пятно контакта шаров и поверхности трубчатой ленты поверхность шаров предложено выполнить из антифрикционного материала. Примером длительного использования полиэтиленовых роликов служит их эксплуатация без замены в течение 11 лет на конвейере платиновой шахты в Ботсване, где конвейером перегружено 120 млн т угля. При этом ролики до сих пор не требуют замены [14].

Для уменьшения сил трения скольжения разработан вариант шаровых опор с дорожками качения [15]. Ленточный конвейер (рис. 2) с шаровыми опорами [15] включает С-образную конвейерную ленту 1 с кромками 2, расположенными вверх на грузовой и порожней ветвях конвейера (порожняя ветвь не показана). Вокруг конвейерной ленты 1 установлены опоры 3, снабженные дорожками качения 4, которые имеют замкнутый (закольцованный) контур. Между наружной поверхностью ленты 1 и дорожками качения 4 вставлены шары (тела качения) 5, распределенные по окружности ленты. Шары 5 объединены в замкнутую цепь сепараторами 6, смонтированными между центрами вращения шаров 5, контактирующих с завернутой лентой 1, и ее наружной поверхностью. Дорожки качения 4 опор 3 выполнены вытянутыми, например в виде овала. Дорожки качения 4 имеют два прямолинейных ряда 7 и 8, расположенных друг над другом с возможностью поочередного прижатия шаров 5

к наружной поверхности ленты 1, и установлены вдоль движения конвейерной ленты 1. Количество шаров и дорожек качения 4 определяется расчетным путем с учетом упругости ленты, диаметра завернутой ленты и физико-механических свойств транспортируемого материала.

При движении ленты сыпучий материал, особенно пылеобразный, постепенно обжимается этой движущейся лентой и уплотняется, превращаясь в движущуюся пробку, что дает возможность повышенного подъема материала и поворота в горизонтальной и вертикальной плоскости. В исходный момент времени лента 1 контактирует в каждой опоре с n или $n + 1$ телами качения. Число n определяется по формуле $n = l/t$, где l — длина прямолинейного участка дорожки качения 7; t — расстояние между двумя соседними телами качения (шарами). На рис. 2 показан контакт ленты с $n + 1$ шарами. Основная часть веса ленты с транспортируемым материалом приходится на нижние опоры, причем в каждой опоре нагрузка воспринимается не одним, а несколькими телами качения. При движении ленты (см. стрелку на рис. 2) со скоростью v силы трения между лентой и шарами вовлекают контактирующие с лентой шары во вращение, вследствие чего все шары в замкнутой цепи перекатываются по направляющей 7 с относительной скоростью $v / 2$. После того как правый верхний шар 5 (см. рис. 2) сойдет с прямолинейного участка направляющей 7, в контакте с лентой останется n шаров, а в момент, когда слева на прямолинейный участок выйдет очередной шар, лента снова будет взаимодействовать с $n + 1$ шарами. Распределение нагрузки от ленты между шарами в опоре приводит к уменьшению деформации, снижению сопротивления перемещению и повышению долговечности ленты. Предлагаемое исполнение опоры позволяет распределить приходящуюся на нее нагрузку между несколькими (не менее чем двумя) телами качения и таким образом снизить напряжения на поверхности контакта ленты с телом качения, уменьшить сопротивление перемещению и повысить долговечность ленты.

Для исследования целесообразности использования шаров в ТЛК вместо цилиндрических роликов выполнена сравнительная оценка контактного взаимодействия в двух случаях: цилиндр – цилиндр и шар – цилиндр. Свернутая в трубу лента представляет собой цилиндр, так же как и опорный ролик, а шаровая опора соответственно шар, поэтому была выполнена сравнительная оценка контактного взаимодействия в двух случаях: цилиндр – цилиндр и шар – цилиндр [16]. Расчет контакта опорных цилиндрических и шаровых роликов, одинаковых по массе, и трубчатой ленты был выполнен с использованием следующих исходных данных [2, 13]: радиус трубы ленты $R_1 = 0,15$ м, радиус опорного ролика или шара $R_2 = 0,054$ м, модуль упругости стали $E_1 =$

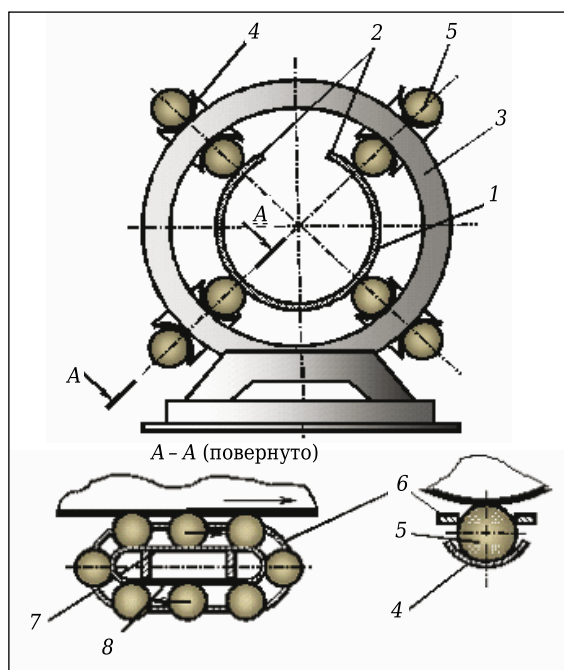


Рис. 2. Рабочая ветвь ленты ТЛК

$= 2 \cdot 10^5$ МПа, коэффициент Пуассона для стали $\nu_1 = 0,3$, модуль упругости резины $E_2 = 27$ МПа, коэффициент Пуассона для резины $\nu_2 = 0,5$, модуль упругости углепластика $E_3 = 1,4 \cdot 10^5$ МПа (<http://emtc.ru/media/1444.pdf>), коэффициент Пуассона для углепластика $\nu_1 = 0,3$, насыпная плотность груза $\rho = 2100$ кг/м³, плотность ленты $\rho = 1800$ кг/м³, ширина ленты $B = 1,1$ м, толщина ленты $\delta = 0,012$ м, коэффициент заполнения $\varphi = 70$ %, расстояние между роlikоопорами $l = 1,2$ м.

Прикладываемую нагрузку рассчитаем по формуле

$$P = \rho \cdot g \cdot \pi \cdot R_1^2 \cdot l \cdot \varphi + \rho \cdot g \cdot l \cdot \delta \cdot B = 1223 + 279 = 1502 \text{ Н.}$$

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ КОНТАКТА ДЛЯ ДВУХ ЦИЛИНДРОВ

Размеры площадки контакта для тел из разных материалов:

– радиус контактной площадки a определяется по формуле

$$a = m \sqrt[3]{\frac{3 \cdot \pi}{4} \cdot \frac{P \cdot E^*}{A + B}},$$

где E^* — эквивалентный модуль упругости, если материал контактирующих тел разный; A и B — постоянные коэффициенты, зависящие от радиусов:

$$A + B = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right),$$

$$B - A = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{R_1^2} + \frac{1}{R_2^2} + 2 \cdot \frac{2 \cdot \cos(2\psi)}{R_1 \cdot R_2} \right)^{\frac{1}{2}};$$

ψ — угол между плоскостями, содержащими радиусы R_1 и R_2 ; m и n — коэффициенты, которые берутся в зависимости от отношения $(B - A)/(A + B)$;

– половина ширины контактной площадки b определяется по формуле

$$b = n \sqrt[3]{\frac{3 \cdot \pi}{4} \cdot \frac{P \cdot E^*}{A + B}};$$

– максимальное давление определяется по формуле

$$q = \frac{3 \cdot P}{2 \cdot \pi \cdot a \cdot b}.$$

После подстановки конкретных значений имеем:

$$a = 1,424 \cdot \sqrt[3]{2,356 \cdot \frac{1502 \cdot 0,008842}{0,013}} = 19,084 \text{ мм,}$$

$$b = 0,741 \cdot \sqrt[3]{2,356 \cdot \frac{1502 \cdot 0,008842}{0,013}} = 9,93 \text{ мм,}$$

$$q = \frac{3 \cdot 1502}{2 \cdot 3,14 \cdot 19,298 \cdot 9,93} = 3,784 \text{ МПа.}$$

Размеры площадки контакта для тел из одинакового материала:

$$a = m \sqrt[3]{1,36 \cdot \frac{P}{E \cdot (A + B)}} = 1,424 \cdot \sqrt[3]{1,36 \cdot \frac{1502}{27 \cdot 0,013}} = 25,614 \text{ мм,}$$

$$b = n \sqrt[3]{1,36 \cdot \frac{P}{E \cdot (A + B)}} = 0,741 \cdot \sqrt[3]{1,36 \cdot \frac{1502}{27 \cdot 0,013}} = 13,329 \text{ мм.}$$

Максимальное давление:

$$q = \frac{3 \cdot P}{2 \cdot \pi \cdot a \cdot b} = \frac{3 \cdot 1502}{2 \cdot 3,1415 \cdot 25,902 \cdot 13} = 2,102 \text{ МПа.}$$

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ КОНТАКТА ДЛЯ ПАРЫ ШАР – ЦИЛИНДР

Радиус площадки контакта для тел из разного материала (сталь и резина):

$$a = m \sqrt[3]{P \cdot E^* \cdot R_1} = 1,424 \cdot \sqrt[3]{1502 \cdot 0,008842 \cdot 150} = 17,918 \text{ мм.}$$

Максимальное давление для тел из разного материала (сталь и резина):

$$q = m \sqrt[3]{\frac{P}{(E^*)^2 \cdot R_1^2}} = 1,424 \cdot \sqrt[3]{\frac{1502}{0,008842^2 \cdot 150^2}} = 13,509 \text{ МПа.}$$

Радиус площадки контакта для тел из разного материала (углепластик и резина):

$$a = m \sqrt[3]{P \cdot E^* \cdot R_1} = 1,424 \cdot \sqrt[3]{1502 \cdot 0,008844 \cdot 150} = 17,919 \text{ мм.}$$

Максимальное давление для тел из разного материала (углепластик и резина):

$$q = m \sqrt[3]{\frac{P}{(E^*)^2 \cdot R_1^2}} = 1,424 \cdot \sqrt[3]{\frac{1502}{0,008844^2 \cdot 150^2}} = 13,5 \text{ МПа.}$$

Результаты расчета представлены в табл. 2. По результатам расчета давления опорного ролика на ленту при ее радиусах 100, 150, 200 и 250 мм на рис. 3 показан график зависимости давления от радиуса ленты. Поскольку модуль упругости углеволокна и стали практически не различается, зависимость для углеволокна описывается кривой 3 (см. рис. 3). По результатам выполненной работы можно сделать вывод, что у шарового ролика давление больше, чем у цилиндрического, следовательно, необходимо увеличить их число.

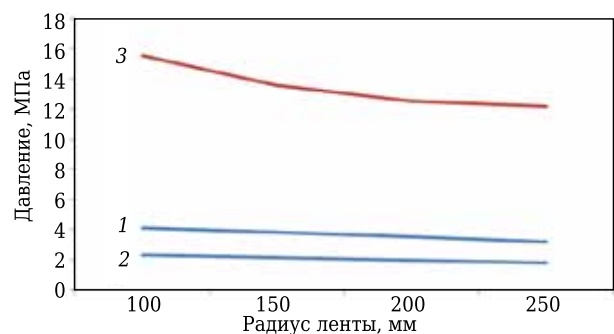
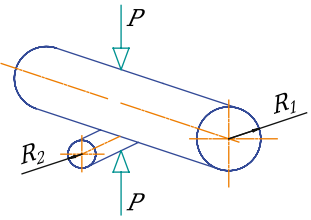
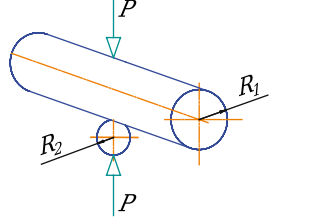


Рис. 3. Зависимость давления, оказываемого на ленту, от радиуса ленты. Для цилиндрического ролика: 1 — разные материалы; 2 — одинаковый материал; для шарового ролика: 3 — разные материалы

Таблица 2. Результаты расчета

Цилиндр – цилиндр  Стальной опорный ролик и прорезиненная трубчатая лента Цилиндрический ролик $a = 19,084$ мм $b = 9,93$ мм $q = 3,784$ МПа Футерованный резиной опорный ролик и прорезиненная трубчатая лента Цилиндрический ролик $a = 25,614$ мм $b = 13,329$ мм $q = 2,102$ МПа	Шар – цилиндр  Шаровой ролик $a = 17,918$ мм $q = 13,509$ МПа
--	---

Библиографический список

1. <http://tekhnosfera.com/primenenie-zol-teplovyyh-elektricheskikh-stantsiy-dlya-proizvodstva-keramicheskikh-izdeliy#ixzz4PhrSsWZO>
2. <http://www.dissercat.com/content/keramicheskii-kirpich-s-zoloi-ot-szhiganiya-osadkov-stochnykh-vod#ixzz4PhteCyCS>
3. <http://www.mining-media.ru/ru/article/transport/1254>
4. <http://indinn.ru/stati/2015-02-10/otkhody-proizvodstva-vtorichnogo-alyuminiya-syre-dlya-polucheniya>
5. <http://www.mining-media.ru/ru/article/transport/1254-besprosyynye-lentochnye-konveyery>
6. http://www.contitech.de/pages/produkte/transportbaender/brochures/wt9016_conti_pipe_ru.pdf
7. <http://pandia.ru/text/80/138/9642.php>
8. Давыдов, С. Я. Энергосберегающее оборудование для транспортировки сыпучих материалов : исследование, разработка, производство / С. Я. Давыдов. — Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2007. — 317 с.
9. <http://ssmprom.ru/otkrytaya-estakada-trubchatogo-konveyera-transportirovki-oksidov/>
10. http://www.contitech.de/pages/produkte/transportbaender/brochures/wt9016_conti_pipe_ru.pdf
11. Давыдов, С. Я. Предпосылки создания энергосберегающих конструкций трубчатых ленточных конвейеров / С. Я. Давыдов, Н. П. Косарев, Н. Г. Валиев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 10. — С. 22–26.
12. Пат. 2006256781 (А) JP. Трубчатый конвейер / Kanesada Michio. — № 20050076335 ; заявл. 17.03.05.
13. Пат. 2548218 Российская Федерация. Ленточный конвейер / Давыдов С. Я., Косарев Н. П., Валиев Н. Г., Боярский Г. А. — № 2013134805 ; заявл. 23.07.13 ; опубл. 20.04.15, Бюл. № 11.
14. <http://chinaguitar.ru/primenenie-konveyernih-lent-i-remney/transilonovaya-konveyernie-lenti-v-rossii.html>
15. Заявка 2016145381 Российская Федерация. Ленточный конвейер с шаровыми опорами / Таугер В. М., Давыдов С. Я., Боярских Г. А., Филатов М. С. ; заявитель ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет» ; заявл. 18.11.16.
16. Менькова, Н. М. Применение контактной задачи теории упругости в прикладной механике. Общий обзор / Н. М. Менькова. — М., 2012. — 14 с. ■

Получено 09.01.17

© С. Я. Давыдов, Г. Г. Кожушко,
В. Н. Корюков, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ЕАМС — Европейский конгресс по высокотехнологичным материалам

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

www.vbripress.com/eamc



М. А. Коломеец¹, к. т. н. А. В. Маецкий² (✉), Т. В. Новосёлова³,
д. т. н. Н. П. Тубалов², О. В. Яковлева⁴

¹ ФГБОУ ВО «Алтайский государственный медицинский университет»,
г. Барнаул, Россия

² ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет
им. И. И. Ползунова», г. Барнаул, Россия

³ Политехнический институт – филиал ФГБОУ ВПО «Донской
государственный технический университет», г. Таганрог, Россия

⁴ Восточно-Казахстанский государственный технический университет
им. Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, Казахстан

УДК 666.3-127.091

ПОРИСТЫЕ СВС-МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ С ДОБАВКАМИ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Разработан оптимальный состав шихты для получения пористых проницаемых металлокерамических СВС-материалов с заданными эксплуатационными свойствами для очистки отработавших газов промышленных установок и двигателей внутреннего сгорания. Определены физико-механические характеристики полученных материалов с различным содержанием компонентов в шихте и установлен диапазон частот колебаний, пригодный для эксплуатации материалов в качестве фильтров. Показано, что введение в шихту 0,5–1,5 мас. % легирующих элементов повышает механическую прочность и виброустойчивость СВС-материалов.

Ключевые слова: пористые проницаемые металлокерамические материалы (ППММ), СВС-материалы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), оксиды металлов, модуль упругости, виброустойчивость.

ВВЕДЕНИЕ

Пористые проницаемые металлокерамические материалы (ППММ) широко применяются в различных отраслях промышленности, и в частности в качестве фильтрующих элементов тонкой очистки жидкостей и газов от ненужных примесей. Технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) позволяет изготавливать ППММ на основе окалины легированной стали (до 60 мас. %) [1–6], пригодные для применения в качестве фильтров отработавших газов ДВС, и в частности дизелей [7–9].

Одно из необходимых условий оптимизации свойств полученного СВС-материала — изучение зависимости свойств ППММ от концентрационного состава исходных компонентов шихты. Для каждой СВС-композиции существует определенный интервал концентрационного состава исходных реагентов, при котором возможно проведение СВС. Цель работы — изучение такой зависимости, что позволит влиять на

свойства ППММ и, кроме того, служит основой технологических рекомендаций по модифицированию его эксплуатационных свойств. Для ППММ в качестве фильтров основными эксплуатационными свойствами являются механическая прочность, виброустойчивость, средний размер пор, извилистость, пористость, проницаемость.

Для получения ППММ с заданными эксплуатационными свойствами предварительно определяется концентрация каждого из реагентов, при которой возможно горение при СВС-процессе. Нами были установлены следующие пределы их концентрации, мас. %: окалина стали 40–60, оксид алюминия 6–30, алюминий 8–20. Железо как легирующий элемент обеспечивает твердорастворное упрочнение матрицы. Окалина легированной стали является отходом горячей обработки металлов (ковки, штамповки) и представляет собой нестехиометрический оксид железа со следами легирующих элементов. Фазовый состав окалины, определенный рентгенофазовым анализом, мас. %: оксиды железа (II) 58–59, железо (феррит) 40–48, оксиды легирующих элементов 0,5–1,5. В исходных пластинах окалины составляющие расплавляются по поверхности и в приповерхностном слое глубиной до 25 мкм (измерено на специально



А. В. Маецкий
E-mail: maetscky@yandex.ru

приготовленном поперечном шлифе пластины окалины, более глубокие слои образованы ферритом). Процесс горячей обработки стали, сопровождающийся окалинообразованием, достаточно кратковременен, и феррит не претерпевает внутреннего окисления.

При проведении исследований использовали окалину сталей 18ХНВА, 18ХНМА, 40ХНМА, имеющих высокую реакционную способность. Было подтверждено ранее обнаруженное свойство СВС-материалов — резкое уменьшение механической прочности при введении в шихту окалины стали более 50 мас. % за счет снижения полноты превращений исходных компонентов [10]. При увеличении концентрации железа в исходной смеси до указанных пределов на поверхности его частиц образуются интерметаллидные соединения. При определении содержания окалины легированной стали в шихте для изготовления ППММ соотношение легирующих компонентов (оксид хрома, хром, никель) сохранялось одинаковым, а изменялось соотношение оксида железа и алюминия.

Сложность подбора состава шихты для получения ППММ заключается в целом ряде ограничений: с одной стороны, касающихся среднего приведенного диаметра пор d_n , их извилистости, пористости и удельной поверхности пористого материала, определяющих его функциональные свойства — эффективность снижения содержания отдельных компонентов в отработавших газах дизелей, подлежащих очистке [4–6, 8, 9], а с другой — обеспечивающих прочность материала при сжатии, изгибе, ударе, высокую стойкость к коррозии. Конечный продукт СВС-реакции образует пористую скелетную структуру [3].

По результатам металлографического анализа установлено, что поровое пространство в исследуемых ППММ представляет собой сеть каналов с геометрией, образующей внутреннюю неупорядоченную шероховатость (рис. 1). Исходя из условий обеспечения каталитических процессов в порах и создания при этом допустимых противо-

давлений от фильтров был определен наиболее приемлемый диаметр пор $d_n = 100\div150$ мкм. Поскольку d_n в материале зависит от соотношения в шихте окалины стали и алюминия, был проведен опыт на 40 образцах и определена зависимость d_n от соотношения Fe_2O_3 / Al :

$$d_n = 5,661 \cdot \left(\frac{Fe_2O_3}{Al} \right)^2 - 73,091 \cdot \left(\frac{Fe_2O_3}{Al} \right) + 345,41. \quad (1)$$

Пористость ППММ, определенная по стандарту, также связана с соотношением в шихте Fe_2O_3 / Al . Результаты анализа 40 образцов с различным Fe_2O_3 / Al показали, что пористость материала нелинейно зависит от Fe_2O_3 / Al . Определена зависимость пористости P материала от соотношения Fe_2O_3 / Al :

$$P = 0,0153 \cdot \left(\frac{Fe_2O_3}{Al} \right)^2 - 0,194 \cdot \left(\frac{Fe_2O_3}{Al} \right) + 0,903. \quad (2)$$

При этом между d_n и P установлена линейная связь. Определена зависимость P ППММ от среднего d_n :

$$d_n = 522,53 \cdot P - 63,824. \quad (3)$$

Извилистость пор ξ_n в используемых материалах также зависит от соотношения Fe_2O_3 / Al :

$$\xi_n = 0,0551 \cdot \left(\frac{Fe_2O_3}{Al} \right) + 0,9798. \quad (4)$$

С пористостью материала, средним приведенным диаметром пор и их извилистостью связан очень важный для пористых материалов параметр — удельная поверхность. Поскольку соотношение в шихте Fe_2O_3 / Al во многом определяет пористость материала, был изучен вопрос о влиянии этого соотношения на удельную поверхность $F_{уд}$. Полученные данные свидетельствуют о том, что зависимость носит нелинейный характер и описывается выражением

$$F_{уд} = 3,1634 \cdot \left(\frac{Fe_2O_3}{Al} \right)^2 - 39,949 \cdot \left(\frac{Fe_2O_3}{Al} \right) + 207,57. \quad (5)$$

Следует отметить, что увеличение доли Al по отношению к Fe_2O_3 ведет к повышению $F_{уд}$ получаемого материала. В то же время увеличение соотношения ($Fe_2O_3 / Al > 3,75$) приводит к ухудшению физико-механических характеристик, что нежелательно для материалов в изделиях, эксплуатируемых в условиях вибраций и ударов [8]. При росте содержания Fe_2O_3 в шихте P материала снижается при изменении концентрации оксида железа от 45 до 52,5 % в 1,6 раза.

При изучении проницаемости пористого материала стандартным методом было обнаружено, что при содержании в шихте 47,5 % Fe_2O_3 этот показатель составляет $2,24 \cdot 10^{-2}$ – $2,31 \cdot 10^{-2}$ %. Исследован диапазон изменения содержания Fe_2O_3 в шихте от 44 до 52 %. Характер изменения проницаемости в зависимости от содержания окалины железа в шихте оказался нелинейным. Сниже-

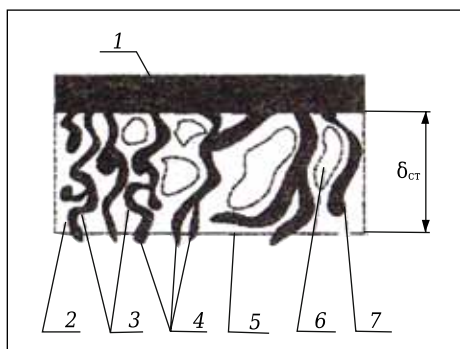


Рис. 1. Схема слепка с ППММ: 1 — цельная пята слепка; 2 — монолитная часть материала; 3 — слепки сквозных пор; 4 — выступы за пределы пористого материала образца; 5 — границы пористого материала; 6 — полости в материале; 7 — слепки тупиковых пор

ние проницаемости с повышением концентрации Fe_2O_3 связано с увеличением количества твердой фазы железа в пористом проницаемом каркасе СВС-материалов. Коэффициент проницаемости $K_{\text{п}}$ является одним из структурно зависимых показателей пористых проницаемых материалов, определяющим пригодность и эффективность этих материалов к конкретным условиям эксплуатации в системах очистки отработавших газов как от твердых частиц, так и от токсичных газообразных компонентов. Зависимость величины $K_{\text{п}}$ от дозирования Fe_2O_3 в шихте получена в виде

$$K_{\text{п}} = -0,0294 \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)^2 + 2,6699 \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3) - 58,162. \quad (6)$$

Предел прочности при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$ полученных ППММ зависит от содержания железа в исходном составе шихты. С увеличением содержания Fe_2O_3 в шихте от 45 до 60 % $\sigma_{\text{сж}}$ снижается от 10,5–15,5 до 1,75–2,70 МПа. Предел прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ полученных ППММ так же, как и $\sigma_{\text{сж}}$, зависит от содержания железа в исходном составе шихты. С увеличением содержания Fe_2O_3 от 45 до 60 % $\sigma_{\text{изг}}$ снижается от 2,6–4,25 до 1,3–1,1 МПа. При дозировке Fe_2O_3 в шихте 47,5 % $\sigma_{\text{сж}}$ находятся в пределах 7,25–10,0 МПа, а $\sigma_{\text{изг}}$ — в пределах 2,6–3,75 МПа. Зависимости $\sigma_{\text{сж}}$ и $\sigma_{\text{изг}}$ от содержания Fe_2O_3 в шихте могут быть описаны следующими формулами:

$$\sigma_{\text{сж}} = -0,0033 \cdot (C_{\text{Fe}_2\text{O}_3})^2 + 0,1881 \cdot (C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) + 1,6324, \quad (7)$$

$$\sigma_{\text{изг}} = 0,0368 \cdot (C_{\text{Fe}_2\text{O}_3})^2 - 4,5469 \cdot (C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) + 142,51. \quad (8)$$

Экспериментально на образцах получены данные об ударной вязкости СВС-материалов. Обнаружено, что ударная вязкость материала при концентрации Fe_2O_3 более 50 мас. % резко уменьшается. Это объясняется тем, что в процессе горения снижается полнота превращения исходных компонентов, железо меньше выступает в роли компонента твердого раствора, остаток твердых частиц железа в системе Fe–Al увеличивается, так как растворимость в Al составляет 40–65 мас. %.

Зависимость ударной вязкости $\nu_{\text{уд}}$ от содержания Fe_2O_3 в шихте может быть описана выражением

$$\nu_{\text{уд}} = -0,002 \cdot (C_{\text{Fe}_2\text{O}_3})^2 + 0,1871 \cdot (C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) - 4,1026. \quad (9)$$

С ростом содержания окислы железа от 44 до 52 % наблюдается рост модуля упругости E от $104 \cdot 10^3$ до $118,25 \cdot 10^3$ МПа (рис. 2), т. е. при росте содержания Fe_2O_3 на 9 % E возрастает на 13,7 %.

В табл. 1 приведены физико-механические параметры ППММ в зависимости от содержания в шихте Fe_2O_3 . Рост E нельзя считать значительным, но он сказывается и на изменении частот собственных колебаний образцов. Это выражается в том, что с ростом содержания в шихте Fe_2O_3 в указанных пределах происходит рост частот собственных колебаний на 0,194 Гц, или на 6,7 % (см. табл. 1).

Следует отметить, что составы шихты ППММ, явившиеся базовыми, различаются соотношением массовых долей алюминия и оксида железа. Получена зависимость E ППММ от соотношения в шихте $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al}$ (рис. 3). Экспериментальные данные позволили определить физико-механические параметры и частоты собственных колебаний образцов ППММ в зависимости от соотношения в шихте $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al}$ (табл. 2). При соотношениях $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al}$, обеспечивающих физико-механические и эксплуатационные свойства полученных материалов, их частоты собственных колебаний изменяются незначительно в интервале от 2,975 до 3,144 Гц. При проведении натурных исследований было обнаружено, что частоты собственных колебаний лежат в области 2,9–3 Гц, в то время как частоты вынужденных колебаний, соответствующие максимальным ускорениям, в области от более 400 до 500 Гц. Из этого следует, что при совпадении частот вы-

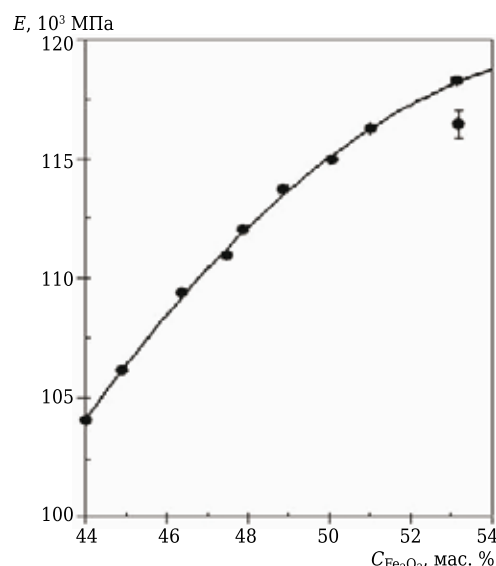


Рис. 2. Зависимость модуля упругости E ППММ от содержания в шихте Fe_2O_3

Таблица 1. Физико-механические параметры ППММ в зависимости от содержания в шихте Fe_2O_3

Содержание в шихте Fe_2O_3 , мас. %	E , 10^3 МПа	Коэффициент жесткости C , 10^3 Н/м	Частота собственных колебаний образца f_0 , Гц
44	104	57,096	2,918
46,5	109,4	60,060	2,993
47,5	111	60,939	3,015
48	112	61,488	3,028
49	113,5	62,312	3,049
51	116,25	63,821	3,085
53	118,25	64,919	3,112

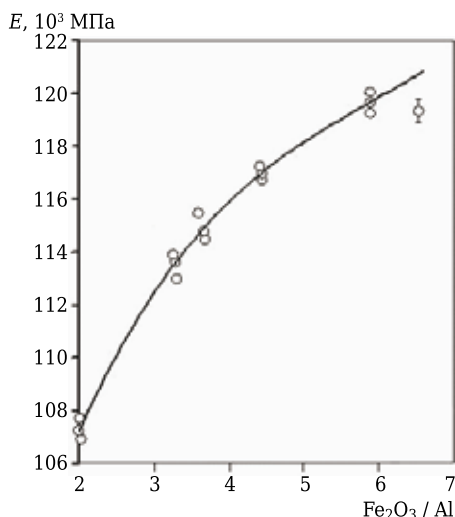


Рис. 3. Зависимость E ППММ от соотношения в шихте $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al}$

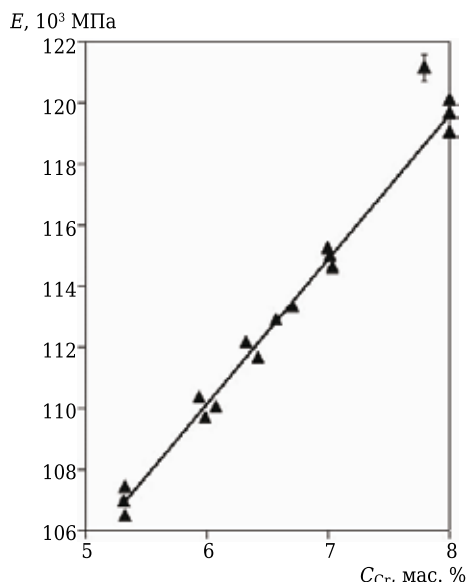


Рис. 4. Изменение E ППММ от содержания в шихте Cr

Таблица 2. Значения частот собственных колебаний образцов ППММ в зависимости от соотношения в шихте $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al}$

$\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al}$	$E, 10^3 \text{ МПа}$	$C, 10^3 \text{ Н/м}$	$f_0, \text{ Гц}$
2,924	108,125	59,361	2,975
3,676	111,000	60,939	3,015
4,292	113,100	62,092	3,043
4,808	114,350	62,778	3,059
6,667	120,750	66,292	3,144

Таблица 3. Значения частот собственных колебаний образцов ППММ в зависимости от содержания в шихте Cr

Содержание в шихте Cr, мас. %	$E, 10^3 \text{ МПа}$	$C, 10^3 \text{ Н/м}$	$f_0, \text{ Гц}$
5,33	107	58,743	2,960
6,0	110	60,390	3,001
6,33	112	61,488	3,028
7,0	115	63,135	3,068
8,0	119,5	65,605	3,128

нужденных колебаний с частотами собственных колебаний в материале появляются микротрещины, которые могут привести к разрушению на отдельные куски. При частотах, соответствующих частотам с максимальными ускорениями, материал разрушается повсеместно по границам зерен компонентов шихты. Такое предположение было подтверждено результатами испытаний на вибростенде, на котором отдельные куски материалов разделялись на зерна компонентов шихты по границам, состоящим из оксидов металлов.

Хром относится к эвтектоидообразующим и α -стабилизирующим элементам по отношению к более легкоплавким металлам. Этими факторами определяются особенности структуры продуктов, полученных в процессе СВС в системе, легированной хромом (табл. 3). Эксперименты показали, что с увеличением массовой доли Cr от 5,33 до 8,0 % в шихте значение коэффициента жесткости материала в образце возрастает в 1,12 раза и зависимость имеет линейный характер. Так, рост содержания Cr от 5,33 до 8 % привел к увеличению E материала от $170 \cdot 10^3$ до $119,5 \cdot 10^3$ МПа, или на 11,6 % (рис. 4). При этом рост частоты собственных колебаний материала составил всего 1 %. Поскольку содержание хрома в шихте, с одной стороны, сдерживается увеличением хрупкости материала, а с другой — возможностью появления дефектов — свищей, в указанном диапазоне изменения содержания Cr не следует ожидать значительного увеличения частоты собственных колебаний, а уровень частот собственных колебаний приблизительно будет находиться в одном и том же интервале колебаний (см. табл. 3).

Увеличение содержания Cr в системе не приводит к существенному изменению фазового состояния конечного продукта реакции. Структура материала при этом становится более однородной за счет большего объема зафиксированного β -твердого раствора, образующего вместе с α -фазой микроструктуру игольчатого типа. Незначительное изменение частоты собственных колебаний образцов ППММ при изменении дозировки хрома в шихте можно объяснить узким диапазоном самого изменения от 5,33 до 8 %, с одной стороны, а с другой — тем, что изменение дозировки происходило путем замещения алюминия.

На основании расчетов и экспериментальных исследований образцов ППММ можно сделать следующие выводы:

- резонансные частоты колебаний образцов ППММ при изменении содержания в шихте хрома изменяются незначительно;

- максимальное виброускорение при увеличении доли хрома в шихте от 5,0 до 7,2 % снижается от 1,72 до 1,52 g.

Оксид хрома участвует в металловосстановительных реакциях с окалиной стали в СВС-

процессе. При содержании Cr_2O_3 в шихте более 17,5 % прочность материала снижается за счет образования в пористой структуре раковин и свищей. Оценено влияние содержания в шихте Cr_2O_3 на изменение частоты собственных колебаний образцов материалов. Обнаружено, что при содержании Cr_2O_3 в шихте от 16 до 19,8 % E уменьшается на 12,75 % (рис. 5). Это приводит к снижению жесткости материала в изделии (табл. 4). Частота собственных колебаний образцов ППММ при этом изменении содержания Cr_2O_3 снижается приблизительно на 6 % (от 3,055 до 2,877 Гц).

Следует признать, что указанное выше изменение частоты собственных колебаний образцов материалов нельзя считать существенным. Характеристики вибраций, представленные в табл. 4, свидетельствуют о том, что их значение изменяется незначительно. Анализируя полученные расчетные и экспериментальные данные о частотах собственных колебаний образцов материалов и величинах, характеризующих изменение при вынужденных колебаниях (вибросмещений, виброскоростей и виброускорений), можно сделать следующие выводы:

- увеличение концентрации Cr_2O_3 в шихте от 16 до 19 мас. % приводит к снижению резонансного виброускорения от 2,165g до 1,816g, что объясняется уменьшением жесткости материала;
- увеличение концентрации Cr_2O_3 в шихте приводит к изменению собственной частоты колебаний образца от 3,055 до 2,877 Гц.

Ранее при исследовании системы Ni–Al–Fe было обнаружено, что присутствие в системе Ni способствует увеличению прочности материалов, повышает их коррозионную стойкость, термостойкость, снижает величину среднего приведенного диаметра пор и повышает их упорядоченность [10]. Предложена схема взаимодействия Ni (температура плавления 1728 K) с Al (температура плавления 933 K) в волне горения. Расплавленный Al, растекаясь по образцу, взаимодействует с твердым Ni, образуя на его поверхности тонкий слой продуктов. Подобный процесс наблюдается и с Fe (температура плавления 1812 K). Одновременно расплав насыщается Ni, в нем возникают твердые промежуточные включения. Структурные исследования показали, что во всем интервале легирования основной составляющей взаимодействия в системе Ni–Al–Fe является твердый раствор на основе интерметаллического соединения Ni–Al. Экспериментальными исследованиями на образцах ППММ обнаружен целый ряд закономерностей изменения физических и физико-механических характеристик при изменении содержания в шихте Ni (табл. 5). Обнаружено, что частоты собственных колебаний в диапазоне изменения соотношения Ni/Al от 0,246 до 0,976 изменяются

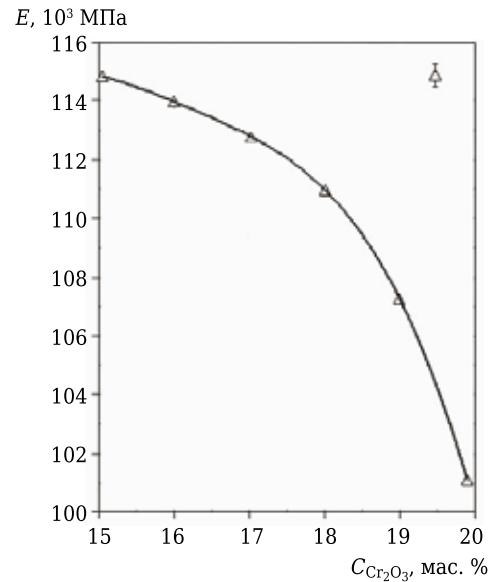


Рис. 5. Зависимость E ППММ от содержания в шихте Cr_2O_3

Таблица 4. Значения частот собственных колебаний образцов ППММ в зависимости от содержания в шихте Cr_2O_3

Содержание в шихте Cr_2O_3 , мас. %	E , 10^3 МПа	C , 10^3 Н/м	f_0 , Гц
16	114	62,586	3,055
17	112,8	61,927	3,039
18	111	60,389	3,015
19	107,4	58,963	2,965
19,8	101,1	55,504	2,877

Таблица 5. Значения физико-механических параметров ППММ в зависимости от содержания в шихте Ni

Содержание в шихте Ni, мас. %	E , 10^3 МПа	C , 10^3 Н/м	f_0 , Гц
5	104,8	57,54	3,090
8	106,1	58,24	3,019
11,75	109,8	60,28	3,016
12,5	111	60,94	3,015
13,60	115,5	63,41	3,005

незначительно — от 3,020 до 3,005 Гц. В то же время диапазон «опасных» частот разрушения от виброускорений от 420 до 490 Гц.

Практическая неизменность частот собственных колебаний может объясняться следующим образом. При увеличении концентрации Ni в шихте в образцах растет модуль упругости. В нашем случае при изменении концентрации Ni в шихте от 5 до 13,6 % увеличивается модуль упругости на 10,2 %. Это приводит к увеличению жесткости образцов. Таким образом, явление резонансного разрушения могло ожидать-ся в области частот колебаний около 3 Гц, что соответствовало среднеквадратичному уровню колебаний 97 дБ. При этом наблюдался особый характер разрушения образцов — в виде отдельных кусков. Характер разрушения материала в

диапазоне частот 420–490 Гц заключался в его измельчении по границам зерен отдельных компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Шихта на основе оксидов алюминия (корунд), железа с добавкой порошкового алюминия обеспечивает получение ППММ, предназначенных для эксплуатации в качестве фильтров отработавших газов дизелей. Для получения этих материалов использовали СВС-технология, позволяющую регулировать физико-механические свойства готового продукта.

1. Полученные СВС-материалы способны выдерживать механические и вибрационные на-

грузки, характерные для эксплуатации в двигателях внутреннего сгорания, и в частности, дизелях.

2. Определены физико-механические характеристики СВС-материалов с различным содержанием компонентов и экспериментально установлены диапазоны частот колебаний, опасные с точки зрения их разрушения.

3. Установлено, что увеличение концентрации в указанных пределах компонентов, участвующих в синтезе (Fe_2O_3 , Cr , Ni), приводит к росту модуля упругости, что увеличивает жесткость получаемых материалов, в то же время увеличение содержания в шихте Cr_2O_3 снижает жесткость материала.

Библиографический список

1. **Тубалов, Н. П.** Пористые композиционные керамические материалы, полученные самораспространяющимся высокотемпературным синтезом в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Al}$ / Н. П. Тубалов, О. А. Лебедева, В. И. Верещагин // Новые огнеупоры. — 2003. — № 9. — С. 40–42.
2. **Tubalov, N. P.** Porous composite ceramic materials produced by a self-propagating high-temperature synthesis in the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Al}$ system / V. I. Vereshchagin, S. V. Smirnov, A. N. Shvaitser // Refractories and Industrial Ceramics. — 2003. — Vol. 44, № 5. — P. 343–345.
3. **Верещагин, В. И.** СВС-технология изготовления пористых проницаемых материалов / В. И. Верещагин, В. В. Евстигнеев, Д. В. Колесников [и др.] // Новые огнеупоры. — 2005. — № 12. — С. 40–43.
4. **Vereshchagin, V. I.** Self-propagating high-temperature synthesis technology for preparation of porous permeable materials / V. I. Vereshchagin, V. V. Evstigneev, D. V. Kolesnikov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 6. — P. 416–418.
5. **Тубалов, Н. П.** Структура и эксплуатационные свойства пористых металлокерамических материалов на основе окалина легированных сталей / Н. П. Тубалов, О. А. Лебедева // Изв. Томского политехнического университета. — 2007. — Т. 311, № 2. — С. 142–146.
6. **Бразовский, В. В.** Исследование параметров, влияющих на качество очистки отработавших газов дизелей / В. В. Бразовский, Г. М. Кашкаров, А. А. Ситников [и др.] // Ползуновский вестник. — 2012. — № 3/1. — С. 224.
7. **Горлова, Н. Н.** Влияние технологии изготовления пористого композиционного материала каталитического нейтрализатора отработавших газов дизелей на его микроструктуру / Н. Н. Горлова, М. А. Коломеец, Г. В. Медведев, А. А. Ситников // Ползуновский вестник. — 2014. — № 4. — С. 200–203.
8. **Бакланов, А. Е.** Получение пористых проницаемых материалов с использованием руд полиметаллов взамен редкоземельных элементов / А. Е. Бакланов // Ползуновский вестник. — 2016. — № 2. — С. 205–212.
9. **Гейнман, А. А.** Очистка газовых и жидких сред металлокерамическими СВС-фильтрами / А. А. Гейнман, В. Д. Гончаров, А. Л. Новосёлов, Н. Ю. Щетинина // Изв. Томского политехнического университета. — 2007. — Т. 311, № 2. — С. 146–150.

8. **Коломеец, М. А.** Вибрация каталитических фильтров нейтрализаторов отработавших газов дизелей / М. А. Коломеец, Н. П. Тубалов, А. Л. Новосёлов // Ползуновский вестник. — 2012. — № 3. — С. 7.

9. **Бакланов, А. Е.** СВС-материалы для очистки отработавших газов дизелей: монография / А. Е. Бакланов, О. Е. Бакланова, М. С. Канапинов [и др.]. — Усть-Каменогорск: ВКГТУ, 2016. — 132 с.

10. **Евстигнеев, В. В.** Повышение прочности пористых материалов, полученных СВС-методом в системе оксиды железа – оксид алюминия – алюминий – ферросилиций / В. В. Евстигнеев, Н. П. Тубалов, О. А. Лебедева // Перспективные материалы. — 2005. — № 6. — С. 70.

11. **Найбороденко, Ю. С.** Закономерности горения композиционных металлических систем / Ю. С. Найбороденко, В. И. Итин, А. Д. Братчиков // Материалы Междунар. симп. по физике горения и взрыва. Т. 1. — Черноголовка, 2000. — С. 117–119. ■

Получено 21.02.17

© М. А. Коломеец, А. В. Маецкий, Т. В. Новосёлова, Н. П. Тубалов, О. В. Яковлева, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

15-Й ВСЕМИРНЫЙ КОНГРЕСС И ОБЪЕДИНЕННАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ

26–29 сентября 2017 г.

г. Сантьяго, Чили



<http://www.expoclub.ru/db/exhibition/view/7983/>
<http://unitecr2017.org>

А. В. Насибулин¹ (✉), к. т. н. **Е. А. Антипов²**, д. т. н. **Н. Ю. Бейлина³**,
к. т. н. **Г. С. Догадин⁴**, д. т. н. **Н. А. Макаров¹**, **Н. Г. Бардин¹**,
Р. С. Курасов¹, **А. В. Петров³**, **А. А. Швецов¹**

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

² ЦНИИСМ, г. Хотьково Московской обл., Россия

³ АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит», Москва, Россия

⁴ ФГБОУ ВО НИУ «Московский энергетический институт (МЭИ)», Москва, Россия

УДК 661.66:620.22-419.18].017.532.135

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕКА

Приведены результаты исследований влияния наномодификации на реологические свойства пека. Установлено, что введение углеродных наноматериалов в пек способствует его структурным преобразованиям, более равномерной пропитке каркасов углерод-углеродных конструкционных материалов, снижению вязкости и незначительному изменению краевого угла смачивания.

Ключевые слова: пек, углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ), углеродные наноматериалы (УНМ), модификация, реологические свойства, краевой угол смачивания.

Цель работы — определить, влияет ли введение нанодобавок (наномодификация) на реологические свойства пека. Необходимость данной работы обусловлена непосредственным использованием пека при пропитке каркасов в процессе изготовления углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ), а также при производстве искусственных графитов различных марок. От реологических свойств пека напрямую зависят качество пропитки и однородность получаемых изделий, а соответственно, и высокие показатели прочности, плотности и износостойкости.

ВЫБОР СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПЕКА

В лабораторных условиях углеродные наноматериалы (УНМ) вводили в среднетемпературный (с/т) пек различными способами:

- путем механического перемешивания в герметичных пластиковых цилиндрах с пеком фракции мельче 300 мкм в шаровой мельнице с последующим заправлением полученной смеси;
- нанесением модифицирующей добавки в электростатическом поле на частицы пека фракции мельче 300 мкм с последующим заправлением полученной смеси.

Во втором случае для перемешивания в электростатическом поле смесь частиц пека с УНМ помещается в вертикальную емкость, через которую пропускают газ (инертный) для создания псевдооживленного слоя. При этом материал обрабатывается в униполярном коронном разряде [1, 2]. Свойства модифицированных пеков приведены в табл. 1.

В результате анализа полученных данных отмечено следующее:

- для всех проб модифицированных пеков характерны повышение T_p — температуры размягчения и снижение V — выхода летучих веществ по сравнению с показателями исходного пека независимо от способа введения нанодобавки. Однако у наномодифицированных материалов T_p несколько выше (до 71 °С). Это можно объяснить изменением вязкого течения связующего при повышении температуры в связи с участием в нем образующихся структурных составляющих пека и углеродных нанотрубок;

- пробы пека, модифицированные МУНТ (многостенные углеродные нанотрубки), характеризуются повышенной зольностью A_c (0,45–0,48 %) по сравнению с зольностью чистого пека и пеков, модифицированных УНМ Таунит (0,30–0,33 %);

- фракционный состав модифицированных пеков изменяется в сторону увеличения содержания высококонденсированных структур (массовой доли веществ, нерастворимых в толуоле — $\alpha_{фр}$), причем при использовании электростатического метода этот эффект проявляется сильнее. Однако содержание $\gamma_{фр}$ в модифицированных и исходном пеках практически не меня-



А. В. Насибулин

E-mail: nasibulinaalexander@gmail.com

Таблица 1. Свойства пеков, модифицированных в лабораторных условиях

Пек	T _p , °C	V, %	A _c , %	Компонентный анализ, %			θ при 120 °C, град	Термический анализ			
				α _{фр}	β _{фр}	γ _{фр}		Δm _{прк} , %			КО при 800 °C, %
								до 360 °C	при 360–480 °C	при 480–620 °C	
Исходный с/т	69,0	62,5	0,3	27,0	21,5	51,5	34	18,0	34,2	5,5	40,2
Механическое перемешивание											
Модифицированный:											
0,2 % УНМ Таунит	71,0	60,0	0,32	28,0	20,7	51,3	33	16,6	33,3	6,5	41,8
0,3 % УНМ Таунит	69,5	60,3	0,33	28,2	20,4	51,4	35	16,0	32,6	6,7	42,3
0,2 % МУНТ	70,0	61,3	0,48	27,8	21,3	50,9	37	16,2	34,6	7,3	40,5
0,3 % МУНТ	69,0	61,1	0,48	28,1	20,6	51,3	37	16,0	31,9	7,8	41,6
Перемешивание в электростатическом поле											
Модифицированный:											
0,2 УНМ Таунит	71,0	60,5	0,33	29,9	19,3	50,8	36	17,5	30,4	7,6	42,9
0,3 % УНМ Таунит	70,0	60,7	0,31	29,3	19,2	51,5	36	18,0	31,1	7,3	42,3
0,2 % МУНТ	70,5	60,6	0,46	28,9	19,9	51,2	36	18,6	30,1	7,1	42,7
0,3 % МУНТ	70,5	60,6	0,45	29,3	19,0	51,7	36	18,0	29,4	7,8	42,2

ется (51,5 %). Это сказывается на сохранении хороших реологических свойств в модифицированных образцах, что подтверждается мало изменяющимся краевым углом смачивания θ_{120} у всех исследованных пеков (34–37 град);

– по результатам термического анализа потеря массы до 360°C (Δm_{360}), обусловленная испарением низкомолекулярных составляющих у модифицированных образцов, несколько ниже, чем исходного пека. У образцов, модифицированных в электростатическом поле, величина Δm_{360} не меняется (ДТГ). Выход коксового остатка КО при 800°C возрастает у всех модифицированных пеков по сравнению с исходным; наибольший эффект наблюдается при электростатическом методе обработки (42,9 и 40,2 % соответственно);

– у всех модифицированных пеков основная область потери массы шире, чем у исходного, причем расширение происходит в области высоких температур. В большей степени это наблюдается у пеков, модифицированных УНМ Таунит в электростатическом поле (на $15\text{--}20^\circ\text{C}$).

На основании полученных результатов комплексного исследования свойств лабораторных образцов пеков, модифицированных наноуглеродными добавками различной морфологии, а также использования разных способов введения модификатора при изготовлении опытных партий модифицированных каменноугольных пеков была выбрана модификация в электростатическом поле.

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ВЯЗКОСТЬ ПЕКА

Для технологии пропитки многомерно-армированных углерод-углеродных композиционных материалов вязкость пека является одной из важнейших характеристик. При нагревании выше температуры размягчения пек ведет себя как термопластичный материал,

который размягчается и течет. Вязкость, текучесть расплава, его смачивающие свойства определяют условия смешивания коксопечковых композиций, а также способность пропитывать армирующие наполнители в композиционных материалах (стержни углеродного волокна, частицы измельченного кокса).

В статье [3] приведены полимеры вязкости образцов с/т пеков. У модифицированных образцов в исследованном интервале ($110\text{--}150^\circ\text{C}$) наблюдается тенденция некоторого снижения вязкости в сравнении с исходными. Снижение вязкости обусловлено размягчением пека; в процессе перехода пеков из исходного стеклообразного состояния в жидкотекучее при повышении температуры происходят структурные изменения, связанные с ослаблением межмолекулярных связей надмолекулярных структур. Использование углеродных нанотрубок в качестве модифицирующего материала уменьшает вязкость пека, не снижает температурный диапазон вязко-текучего состояния связующего, что делает их пригодными для улучшения характеристик каменноугольных пеков-связующих в углерод-углеродных композитах. Улучшенные реологические свойства пека обеспечивают хорошее взаимодействие волокна или кокса (наполнитель) с пек (связующим). Наилучшее изменение вязкости происходит при модификации пеков механическим перемешиванием, однако модификация в электростатическом поле обеспечивает также текучее состояние пека при более низких температурах нагрева.

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА КРАЕВОЙ УГОЛ СМАЧИВАНИЯ ПЕКА

Для оценки модификации пека различными углеродными нанодобавками были приготовлены 32 пробы, по 16 проб каждого вида пека (высокотемпературного — в/т и с/т) с различным содержанием добавки. Для оценки краевого

угла смачивания на установке ОСА-20 готовили пробу модифицированного пека сферической формы с диаметром сферы $(1,5 \pm 0,2)$ мм. Такой размер необходим для уменьшения воздействия силы тяжести самого образца при растекании. Образец пека сферической формы помещали при комнатной температуре на стеклоглеродную подложку в камере нагрева без доступа воздуха. Зависимость смачивающей способности пека, наблюдаемая при проведении опыта со стеклоглеродом, применима к коксовой подложке, пропитанной фенолформальдегидной смолой [4].

Измерение краевого угла смачивания с/т пека

Пек нагревали до 120°C со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ в термоизолированной камере со встроенной термопарой с применением компьютерной программы SCA-20, идущей как программное обеспечение к установке ОСА-20. При 120°C измеряли краевой угол смачивания с использованием встроенной в установку ОСА-20 камеры. Опыт с образцом одной и той же модификации проводили 3 раза для достижения сходимости результатов. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Зависимость θ с/т пека от концентрации в нем нанодобавок показана на рис. 1, а. Наименьшее влияние на смачивающие свойства модифицированного пека оказывают три добавки (0,3 мас. %): углерод нанодисперсный, Таунит и МУНТ. Показания краевого угла смачивания находятся в пределах стандартной ошибки (± 2 град) относительно немодифицированного пека (исходного). Из этого следует, что модифицированный пек с добавками Таунит, МУНТ и углерод нанодисперсный в количестве 0,3 мас. % можно использовать как связующее в производстве УУКМ для улучшения их характеристик без изменения технологии производства.

Измерение краевого угла смачивания в/т пека

Нагрев в/т пека также осуществляли на установке ОСА-20. Температура нагрева 240°C , скорость $1,5^\circ\text{C}/\text{мин}$. При 240°C θ измеряли с применением встроенной в установку ОСА-20 камеры. При достижении образцом $\theta = 90$ град фиксировали температуру начала смачивания. Опыт с образцом одной и той же модификации проводили 3 раза до достижения сходимости результатов. Камеру предварительно прогревали до 50°C . Высокая скорость нагрева и предварительный нагрев камеры предотвращают выход из образца легколетучих компонентов. Без этого невозможен процесс равномерного смачивания стеклоглеродной подложки и получения воспроизводимых результатов (табл. 3).

Таблица 2. Краевой угол смачивания θ с/т пека, модифицированного различными нанодобавками

Добавка	Содержание нанодобавки в пеке, мас. %	θ при 120°C , град
Исходный пек	--	$42,7 \pm 2$
Таунит	0,3	$44,7 \pm 2$
	0,5	$46,2 \pm 2$
	1,0	$48,6 \pm 2$
	1,5	$53,4 \pm 2$
Углерод нанодисперсный	0,3	$42,5 \pm 2$
	0,5	$44,4 \pm 2$
	1,0	$50,2 \pm 2$
	1,5	$54,5 \pm 2$
МУНТ	0,3	$45,4 \pm 2$
	0,5	$48,5 \pm 2$
	1,0	$52,5 \pm 2$
	1,5	$53,5 \pm 2$
Таунит-М	0,3	$46,5 \pm 2$
	0,5	$49,1 \pm 2$
	1,0	$50,2 \pm 2$
	1,5	$51,3 \pm 2$

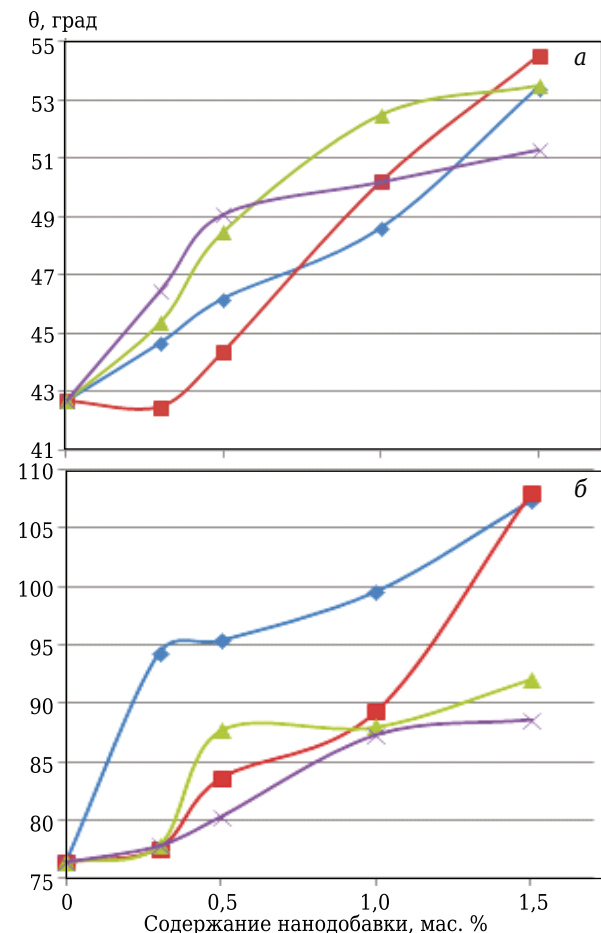


Рис. 1. Зависимости θ с/т (а) и в/т (б) пека от концентрации в нем нанодобавки: $\diamond$ — таунит; $\triangle$ — МУНТ; $\blacksquare$ — углерод нанодисперсный; $\times$ — Таунит-М

Зависимость θ в/т пека от концентрации нанодобавок показана на рис. 1, б. Наименьшее влияние на изменение θ оказывают углерод нанодисперсный, Таунит-М и МУНТ с концентра-

Таблица 3. Краевой угол смачивания и температура начала смачивания в/т пека, модифицированного различными нанодобавками

Добавка	Содержание нанодобавки в пеке, мас. %	Температура начала смачивания, °С	θ при 240 °С, град
Исходный пек	0	229,7	76,4±3
Таунит	0,3	Не смачивает	94,3±3
	0,5	» »	95,4±3
	1,0	» »	99,6±3
	1,5	» »	107,4±3
Углерод нанодисперсный	0,3	231,0	77,6±3
	0,5	233,6	83,6±3
	1,0	239,5	89,3±3
	1,5	–	108,0±3
МУНТ	0,3	230,3	77,8±3
	0,5	236,3	87,7±3
	1,0	237,6	88,0±3
	1,5	239,5	92,1±3
Таунит-М	0,3	230,0	77,8±3
	0,5	234,5	80,3±3
	1,0	236,5	87,3±3
	1,5	238,0	88,6±3

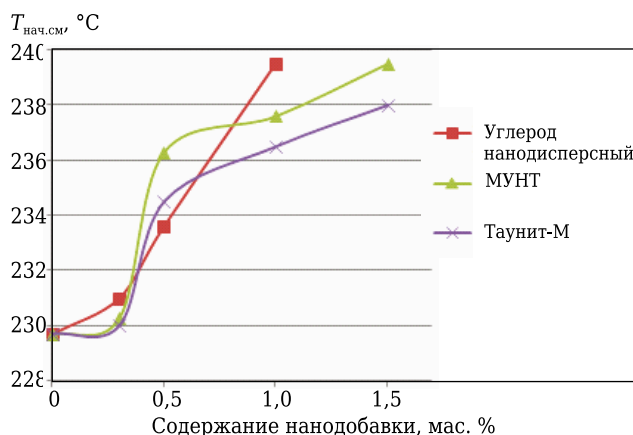


Рис. 2. Зависимость температуры начала смачивания $T_{нач.см}$ в/т пека от концентрации в нем нанодобавки

цией в пеке 0,3 мас. %, т. е. пек, модифицированный этими добавками, можно использовать в производстве УУКМ. Зависимость температуры начала смачивания при 90 °С от концентрации нанодобавки в пеке показана на рис. 2. Видно, что $T_{нач.см}$ пека, модифицированного различными добавками (0,3 мас. %), находятся в пределах стандартной ошибки ($\pm 3^\circ$) относительно исходного пека, за исключением пека, модифицированного добавкой Таунит, для которого не отмечалось начало смачивания в заданном интервале температур.

Разработанная методика измерения краевого угла смачивания с/т и в/т пеками на установке ОСА-20 позволяет исследовать зависимости краевого угла смачивания от концентрации нанодобавок в пеках в широком интервале температур. Отмечено, что введение в в/т пек нанодисперсного углерода, Таунит-М, МУНТ в количестве 0,3 мас. % в наименьшей степени влияет на смачивающие свойства пека.

ИСПЫТАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПЕКА ПРИ ПРОПИТКЕ УГЛЕРОДНЫХ СТЕРЖНЕВЫХ КАРКАСОВ

Для опробования модифицированных каменноугольных пеков при изготовлении объемно-армированных УУКМ были изготовлены опытно-промышленные образцы модифицированных пеков и объемно-армированные углерод-углеродные материалы с их применением. Армирующим материалом служили стержневые элементы из углеродного волокна. Пек предварительно измельчали на молотковой дробилке. Порошок пека (<300 мкм) модифицировали в электростатическом поле нанодобавкой Таунит. Смесь частиц пека с УНМ помещали в вертикальную емкость, через которую пропускали инертный газ для создания псевдооживленного слоя; материал при этом обрабатывался электрическим разрядом. После обработки в электростатическом поле пеки заправляли для предотвращения процессов окисления.

При изготовлении УУКМ пористый каркас из углеродных стержней пропитывали с/т пеком и подвергали термообработке до образования кокса из пека, затем проводили пропитку в/т пеком, термообработку под давлением и механическую обработку. Цикл пропитка – термообработка является многократным.

СТРУКТУРА ПОЛУЧЕННЫХ УУКМ

Из УУКМ были вырезаны образцы и изготовлены шлифы для исследования микроструктуры. На рис. 3 показаны наиболее характерные участки, встречающиеся в структуре заготовок. Следует отметить, что для заготовок с модифицированным пеком характерно большее содержание изотропных структурных составляющих (см. рис. 3, в, г), что указывает на структурные преобразования в самом пеке в присутствии нанодобавки. Ключевым моментом является исследование границы стержень – связующее.

Рассмотрим характерные участки структуры заготовок, изготовленных с использованием исходного пека (см. рис. 3, а, б). Во-первых, на границе раздела видны трещины, во-вторых, выделяется полоса связующего, отличающаяся по структуре от остальной части образца. Это свидетельствует о неравномерной пропитке стержней каркаса. Реологические свойства исходного пека не позволяют пропитать стержень углеродного материала до такого состояния, чтобы после высокотемпературной обработки каркас сохранял равномерную структуру без усадочных трещин. Однако судя по структуре характерных участков заготовок, пропитанных модифицированным пеком (см. рис. 3, в, г), использование нанодобавки позволяет решить эту проблему. Изменение реологических свойств модифицированного пека

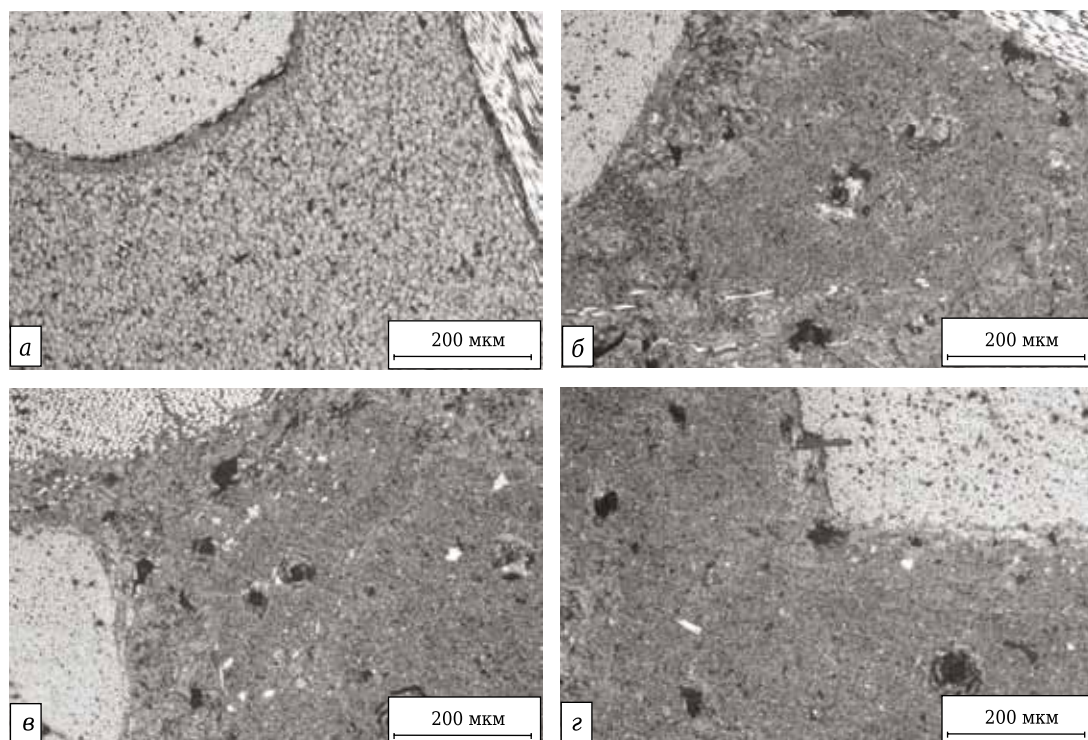


Рис. 3. Характерные участки структуры заготовки с использованием исходного пека (а, б) и модифицированного (в, г). $\times 50$

влияет на степень пропитки стержней и образование равномерной структуры материала. Наблюдается отсутствие усадочных трещин, что способствует достижению более высоких эксплуатационных показателей (плотность, прочность, износостойкость) конечного материала.

Анализ микроструктуры образцов уплотненных каркасов показывает большую текстурированность кокса из немодифицированного пека

и большую степень изотропии кокса модифицированной матрицы, что влияет не только на прочностные, но и на теплофизические характеристики как кокса из пека, так и материала, полученного на его основе в целом. Следует отметить, что для заготовок на основе модифицированного пека характерно большее содержание изотропных структурных составляющих и в коксе на поверхности стержня, и в коксе в порах каркаса.

Библиографический список

1. **Насибулин, А. В.** Исследование влияния способа введения наноструктурирующей добавки на свойства пековой матрицы / А. В. Насибулин, А. В. Петров, Н. Ю. Бейлина, Г. С. Догадин // Сборник тезисов и докладов «Участие молодых ученых в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и наноуглеродных материалов». — Иваново : Известия высших учебных заведений, издание Ивановского государственного химико-технологического университета, 2013. — С. 32–34.
2. **Пат. 2394870 Российская Федерация.** Наноструктурированный каменноугольный пек и способ его получения / Бейлина Н. Ю., Липкина Н. В., Петров А. В., Рощина А. А., Стариченко Н. С. ; опубл. 20.07.2010 г.
3. **Насибулин, А. В.** Исследование влияния способа введения наноструктурирующей добавки на свойства пековой матрицы / А. В. Насибулин, А. В. Петров, Н. Ю. Бейлина, Г. С. Догадин // Химия и химическая техно-

логия. — Иваново : Известия высших учебных заведений, издание Ивановского государственного химико-технологического университета, 2014. — С. 25–28.

4. **Бейлина, Н. Ю.** Влияние природы и степени анизотропии коксов на их взаимодействие с каменноугольным пеком и его компонентами / Н. Ю. Бейлина, Е. Л. Музитов, И. А. Бубненко // Химия твердого топлива. — 2006. — № 1. — С. 49–56.

5. **Fernández, A.** Functionalization of carbon nanofibres obtained by floating catalyst method / A. Fernández, P. Peretyagin, W. Solís, R. Torrecillas, A. Borrell // Research Article, Journal of Nanomaterials. — 2015. — Vol. 2015, Article ID 395014. — 7 pages. ■

Получено 17.03.16

© А. В. Насибулин, Е. А. Антипов, Н. Ю. Бейлина, Г. С. Догадин, Н. А. Макаров, Н. Г. Бардин, Р. С. Курасов, А. В. Петров, А. А. Швецов, 2017 г.

К. х. н. П. С. Соколов (✉), А. В. Аракчеев, И. Л. Михальчик, к. т. н. Л. А. Плясункова,
И. Ф. Георгиу, Т. С. Фролова, Р. А. Миронов, к. ф.-м. н. А. В. Ланин,
к. ф.-м. н. А. О. Забейжайлов, к. т. н. И. Ю. Келина (✉), д. т. н. М. Ю. Русин

АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина» ГНЦ РФ, г. Обнинск
Калужской обл., Россия

УДК 661.881.2+546.281'261]:66.091

СВЕРХВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ HfB_2 – 30 % SiC : ПОЛУЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

Методом горячего прессования из коммерчески доступных порошков получена плотная керамика HfB_2 – 30 об. % SiC . Измерены ее основные физико-механические свойства: предел прочности при изгибе при комнатной температуре составил 300–700 МПа, микротвердость по Виккерсу до 20 ГПа, критический коэффициент интенсивности напряжений — до $5,9 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Измерены температурное расширение и стойкость к окислению в широком диапазоне температур.

Ключевые слова: сверхвысокотемпературная керамика (СВТК), керамика на основе HfB_2 – SiC , горячее прессование (ГП), диборид гафния, карбид кремния.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых тугоплавких и жаростойких керамических композиционных материалов для авиакосмической промышленности является важной и актуальной задачей. Большую проблему представляет защита носовых частей и острых кромок крыльев гиперзвуковых летательных аппаратов (ГЛА). Традиционные авиационные материалы, такие как жаростойкие сплавы на основе титана и никеля, углерод-углеродные композиты и керамика на основе карбида кремния, работают только до 1650°C и уже не в состоянии отвечать возросшим требованиям. Сверхвысокотемпературная керамика (СВТК) на основе диборидов циркония и гафния является перспективным классом конструкционных материалов [1]. Высокая температура плавления ZrB_2 и HfB_2 ($>3000^\circ\text{C}$) в совокупности с их фазовой стабильностью, высокой твердостью, способностью в ходе эксплуатации при экстремальных температурах образовывать барьерные оксидные покрытия делает их потенциальным кандидатом для длительной работы при температурах выше 1800°C .

Ключевые свойства (модуль Юнга, микротвердость, ТКЛР, тепло- и электропроводность) керамики на основе ZrB_2 и HfB_2 в целом близки

[1–3]. В то же время у диборида гафния есть несколько важных преимуществ. Во-первых, кинетическая стойкость к окислению у HfB_2 примерно в 2–3 раза выше, чем у ZrB_2 . Во-вторых, температуры плавления HfB_2 и HfO_2 примерно на 130°C выше, чем у ZrB_2 и ZrO_2 соответственно*. В-третьих, энергия ионизации и стойкость в вакууме у HfB_2 также выше, чем у ZrB_2 . И, наконец, принципиальное различие ядерных свойств — сечения захвата тепловых нейтронов у соединений гафния на 3 порядка выше, чем у соединений циркония.

К недостаткам материалов на основе соединений гафния можно отнести только его сравнительно малую распространенность и рассеянность в земной коре. Гафний не образует самостоятельных минералов и обычно сопутствует цирконию. В циркониевых рудах его содержание составляет порядка 2–4 % от доли циркония. Коммерчески доступные порошки HfB_2 очень дороги, в силу этого исследований свойств керамики на его основе относительно мало по сравнению с диборидом циркония**. Относительно высокая плотность HfB_2 ($11,20 \text{ г/см}^3$ versus $6,12 \text{ г/см}^3$ у ZrB_2), по мнению авторов [2], не является недостатком, так как, напротив,

*1 Данный факт приводит также к тому, что температура эвтектик HfB_2 – MoSi_2 , HfB_2 – SiC , HfB_2 – B_4C , HfB_2 – C , HfB_2 – HfC строго выше на 100 – 200°C , чем в соответствующих парах с диборидом циркония.

*2 За последние пять лет было опубликовано не более 200 исследовательских работ, посвященных синтезу исходных порошков, спеканию и изучению свойств керамики на основе HfB_2 .



П. С. Соколов
E-mail: sokolov-petr@yandex.ru

И. Ю. Келина
E-mail: kelina@technologiya.ru

может оказаться полезной для выноса центра тяжести ГЛА вперед в некоторых аэродинамических схемах^{*3}. В настоящей работе в качестве объекта исследования была выбрана керамика состава HfB_2 – 30 об. % SiC , полученная методом горячего прессования. Ниже представлены экспериментальные данные об основных свойствах в широком диапазоне температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные материалы

Использованы тонкодисперсные порошки борида гафния отечественного производства квалификации ч. В качестве второго компонента керамики брали абразивные порошки карбида кремния технической чистоты. Фазовый состав и микроструктуру исходных порошков HfB_2 изучали методами рентгенофазового анализа (РФА), оптической и электронной микроскопии. Экспресс-анализ химического состава порошков HfB_2 проводили рентгеноспектральным методом (полуквантитативный РСМА) с помощью энергодисперсионной приставки Quantax Bruker. Содержание примесей в порошках карбида кремния определяли количественными химическими методами анализа.

Удельную поверхность $S_{уд}$ порошков измеряли методом газовой фильтрации на приборе ПСХ-9, пикнометрическую плотность ρ_n оценивали на гелиевом пикнометре «Ассурек II 1340», распределение частиц по размерам — методом лазерной дифракции на приборе «Fritsch Analysette 22 Microtec plus». Измерение проводили в дистиллированной воде с добавкой ПАВ и при обработке ультразвуком. Расчет распределения вели по теории Фраунгофера.

Синтез

Порошки HfB_2 были просеяны через латунное сито, отобраны рабочие фракции (<40 мкм). Для SiC предварительный просев не использовали. Затем порошки смешивали мокрым способом в лабораторной планетарной мельнице с шарами и помольными стаканами из нитрида кремния. Длительность перемешивания в изопропиловом спирте при 150 об/мин составляла 24 ч. Затем шихту извлекали из помольных стаканов, сушили и протирали через латунное сито с ячейкой 100 мкм. Все операции выполняли на воздухе. Образцы № 1 и 2 были получены из порошка HfB_2 от ООО КТМ, № 3 и 4 из HfB_2 от «Экос-Урал». В образцах № 1, 3 использовали SiC Запорожского абразивного комбината (ЗАК), № 2, 4 Волжского абразивного завода (ВАЗ).

Полученные смеси помещали в установку горячего прессования (ГП) оригинальной кон-

струкции. Компактирование и одновременное спекание проводили в графитовой пресс-форме с внутренним сечением 70×32 мм², смазанной нитридом бора. Максимальное давление прессования около 20 МПа, температура 1900–2000 °С. После ГП производили механическую обработку керамики алмазным инструментом (образцы № 1–3) или электроэрозионной проволоочной резкой (№ 4).

Анализ и подготовка проб керамики

Фактическую плотность ρ_f , открытую пористость P , водопоглощение W измеряли методом гидростатического взвешивания с использованием дистиллированной воды при 20 °С; геометрический метод также использовали для подтверждения полученных результатов. Теоретическую плотность (для состава HfB_2 – 30 % SiC $\rho_t = 8,80$ г/см³) рассчитывали по правилу смесей, принимая плотность HfB_2 и SiC 11,20 и 3,21 г/см³ соответственно. Содержание примесей HfO_2 и B_2O_3 в расчете ρ_t не учитывали. Относительную плотность считали из отношения ρ_f/ρ_t .

Для измерения предела прочности при статическом четырехточечном изгибе $\sigma_{изг}$ при комнатной температуре керамику сначала резали на заготовки размерами $3,5 \times 4,5 \times 47,0$ мм. Затем заготовки шлифовали вдоль длинной стороны до шероховатости $Ra \sim 0,3$ мкм^{*4} алмазным инструментом (100/80 мкм) и конечного размера балок $3,0 \times 4,0 \times 45,0$ мм. Фаски со всех балок снимали для минимизации эффекта концентрации напряжений. Испытания на $\sigma_{изг}$ проводили согласно ASTM C1161-13 с использованием машин «Walter+Bai AG LFM-50» и LFM-100. Скорость нагружения 1,5 мм/мин, расстояние между опорными элементами 40 мм, между верхними пуансонами 20 мм. Часть образцов была предварительно окислена при 1400 °С в течение 1 ч, а затем испытана при комнатной температуре. Всего были испытаны 40 образцов. Микротвердость HV измеряли при 20 °С методом Виккерса (нагрузка от 0,05 до 3 кг, время индентирования 10 с) на полированных поверхностях ($Ra \sim 0,03$ мкм) с помощью твердомера «EmcoTest DuraScan 50». Измерения проводили в трех точках при каждой нагрузке. Критический коэффициент интенсивности напряжений K_{Ic} оценивали методом индентирования по длине радиальных трещин (трещин Палмквиста), формирующихся около углов отпечатка алмазной пирамиды при нагрузке 3 кг в 16 точках.

Фазовый состав керамики определяли на полированной поверхности с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-6 ($\text{Cu } K_\alpha$ -излучение). Микроструктуру исследовали методами опти-

^{*3} Плотность HfB_2 близка к плотности молибдена (10,2 г/см³) и жаропрочных сплавов на его основе.

^{*4} Шероховатость обработанной поверхности керамики измеряли на профилометре TR-200 по ГОСТ 2789.

ческой и электронной микроскопии с приставкой PCMA на оптическом микроскопе AXIO Observer (Zeiss) и растровом микроскопе EVO 40 XVP (Zeiss). Для характеристики образцов изучали распределение зерен по размерам с помощью программного пакета ImageJ. Температурный коэффициент линейного расширения ТКЛР (α) измеряли по ГОСТ 10978–2014 на образцах размерами 4,0×4,0×50,0 мм на воздухе в диапазоне от 20 до 1100 °С на dilatометре «Netzsch DIL 402C», предварительно откалиброванном с использованием эталона из алюмооксидной керамики аналогичного размера. Данные представляли как средний ТКЛР в диапазоне от 20 °С до t . Стойкость к окислению образцов исследовали в стационарной атмосфере муфельной печи сопротивления в диапазоне 1000–1800 °С с использованием тиглей из Al_2O_3 . Образец СВТК нагревали со скоростью 10 °С/мин и выдерживали при максимальной температуре 30 мин, затем печь инерционно охлаждалась до комнатной температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные порошки

Основные характеристики исходного сырья представлены в табл. 1. Согласно полученным результатам у порошков HfB_2 производства КТМ измеренная ρ_n меньше, чем теоретическое значение ($\rho_n = 6,906$ против $\rho_t = 11,20$ г/см³). Это может свидетельствовать о наличии в порошке

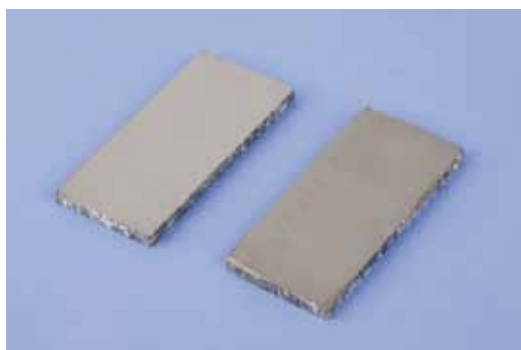


Рис. 1. Керамика HfB_2 – 30 % SiC после ГП и механической обработки: слева — после полировки; справа — после шлифовки

примесей оксида бора и борных кислот. По совокупности с данными элементного анализа можно оценить содержание B_2O_3 в порошках HfB_2 на уровне от 4 до 8 мас. %. Малое содержание примеси кислорода и углерода позволяет предположить, что исходные порошки HfB_2 были получены путем взаимодействия элементов или боротермией (восстановлением HfO_2 бором).

По данным РФА, порошки HfB_2 содержат HfO_2 (мон.) в количестве не более 1 мас. % (см. табл. 1). Каких-либо иных кристаллических примесей в порошках HfB_2 обнаружено не было. Вычисленные параметры кристаллической решетки HfB_2 обоих порошков в пределах погрешности ($a = 3,141(2)$ Å, $c = 3,474(2)$ Å) хорошо совпадают с литературными данными ($a = 3,139$ Å, $c = 3,473$ Å [1]). Электронная микроскопия показала, что форма частиц в порошках HfB_2 близка к сферической диаметром 1–4 мкм. Частицы собраны в агломераты неопределенной формы размерами 10–40 мкм. Эти данные хорошо совпадают с результатами лазерной дифракции. По совокупности характеристик (дисперсность, химическая и фазовая чистота) используемые нами порошки HfB_2 близки к порошкам, описанным в статьях [4–6]. Исходные порошки SiC технической чистоты*⁵ содержат допустимое количество кислорода и железа (см. табл. 1).

Ход ГП

Интенсивная усадка в условиях ГП обычно начиналась уже при 1300 °С и полностью завершалась при 1800 °С, что, видимо, связано с образованием фаз пониженной вязкости в системе HfO_2 – SiO_2 – B_2O_3 . При выходе на высокую температуру фактическая плотность керамики не увеличивалась.

Керамика после ГП

Типичный вид керамики после ГП, шлифовки и полировки показан на рис. 1. Видно, что была успешно получена монолитная керамика без видимых трещин и включений. По данным гидростатического взвешивания, относительная

*⁵ Для ГП лучше использовать специальные марки высокодисперсных порошков SiC.

Таблица 1. Основные характеристики исходных порошков

Материал	Поставщик; марка; стандарт	ρ_n , г/см ³	Фазовый состав* ²	Размер частиц, мкм	$S_{уд}$, см ² /г (ПСХ-9)	Основные примеси, мас. %
HfB_2	КТМ; ТУ 6-09-03-418–76	6,906* ¹	HfB_2 , слаб. сл. HfO_2	1–40, $d_{50} = 8,86$	1900 ($d = 2,80$)	Hf 83; B 11; Cu 0,7; O 5,3; C 1,0
	«Экос-Урал»; ТУ 6-09-03-418–76	10,914	HfB_2 , слаб. сл. HfO_2	1–40, $d_{50} = 9,40$	—	Hf 88; B 8,0; O 3,0; C 1,0
SiC	ЗАК; ККЗ, 64С, М5; ГОСТ 26327	—	α -SiC	2–18, $d_{50} = 7,21$	6675 ($d = 2,78$)	$C_{своб}$ 0,27; Fe 0,09; O 0,65
	ВАЗ; ККЗ, 64С, М5; ГОСТ 26327	—	α -SiC	1–13, $d_{50} = 4,97$	9898 ($d = 1,87$)	$C_{своб}$ 0,04; Fe 0,2; O 0,5

*¹ Может означать присутствие до 8 мас. % B_2O_3 .

*² Слаб. сл. — слабые следы (< 1 мас. %).

Таблица 2. Основные свойства* спеченной керамики (ГП: 20 МПа, 1800–2000 °С, выдержка 30 мин, длительность 2 ч)

Образец	Состав, об. %	ρ_f , г/см ³	$\rho_f/\rho_{т.}$, %	Π , %	W , %	$\sigma_{изг}$, МПа	$HV_{1,0}$, ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	$\alpha_{20-1100}$, 10 ⁻⁶ К ⁻¹
№ 1	HfB ₂ (КТМ) – 30SiC (ЗАК)	8,40	96,0	0,09	0,01	314–361	17,3±0,6	4,6±0,5	6,6
№ 2	HfB ₂ (КТМ) – 30SiC (БАЗ)	8,53	96,9	0,43	0,05	281–702	19,6±0,6	5,1±0,3	—
№ 3	HfB ₂ («ЭкосУрал») – 30SiC (ЗАК)	8,61	97,8	0,48	0,05	275–360	19,4±0,2	5,9±0,6	—
№ 4	HfB ₂ («ЭкосУрал») – 30SiC (БАЗ)	8,79	99,9	0,09	0,01	286–556	21,4±0,9	5,5±0,5	6,6

* $HV_{1,0}$ при нагрузке 1 кг (9,8 Н); K_{Ic} при нагрузке 3 кг при 20 °С.

плотность керамики составила 97–99 % (табл. 2). Немного меньшее значение ρ_f у образцов № 1 и 2 можно объяснить присутствием в исходном порошке HfB₂ (КТМ) большей доли В₂О₃. Минимальная пористость менее 0,1 % была получена у образцов № 1 и 4 (измерена на брусках 70×32×4,5 мм); у образцов № 2 и 3 пористость (~0,4 %) измерена на балках размерами 3,0×4,0×45,0 мм. Водопоглощение всех образцов на уровне сотых долей процента.

Согласно результатам оптической микроскопии (рис. 2) в матрице HfB₂ керамики присутствуют изолированные зерна SiC. Средний размер зерен неправильной формы (4,6 ± 0,3) мкм для HfB₂ (КТМ), (4,8 ± 0,5) мкм для SiC (ЗАК), (4,5 ± 0,3) мкм для HfB₂ («ЭкосУрал») и (2,9 ± 0,3) мкм для SiC (БАЗ). Средняя площадь зерен 13 мкм² для HfB₂ (КТМ) и 14,3 мкм² для SiC (ЗАК), 12 мкм² для HfB₂ («ЭкосУрал») и 5,7 мкм² для SiC (БАЗ). Таким образом, существенного роста размера зерен в ходе выбранного режима ГП не происходит. У образца № 3 обнаружено формирование отдельных агрегатов из зерен SiC размерами 40–60 мкм. Скорее всего, агрегаты образуются на стадии высыхания растворителя после помола. Возможно, УЗ-диспергирование, перемешивание в другом

растворителе и/или использование ПАВ, специальных технологий удаления растворителя из шихты (сублимационная сушка, использование роторного испарителя и пр.) позволят добиться более равномерного распределения частиц SiC в матрице HfB₂. Наличие большого количества агрегатов SiC в керамике может привести к ухудшению ее механических свойств [1].

По данным оптической микроскопии (до ×1000) присутствия каких-либо включений иных фаз, пор и трещин на шлифах обнаружено не было, что указывает на хорошее качество исходного сырья. Объемная доля SiC была оценена как 30–40 об. %, что соответствует исходному количеству. По результатам РФА все образцы имеют идентичный фазовый состав и состоят из HfB₂ (гекс.) и SiC (гекс. 6H с примесью ромб. 57R); в небольшом количестве наблюдается HfO₂ (смесь орторомб. и тетр. не более 1 мас. %). Присутствие иных фаз помимо исходного состава маловероятно. Доля SiC, исходя из РФА, около 11,0 мас. %, что соответствует исходному количеству.

ТКЛР (см. табл. 2) хорошо согласуется с данными, доступными в литературе [3]. В пределах погрешности измерения (~3 %) температурный ход кривых термического расширения образцов

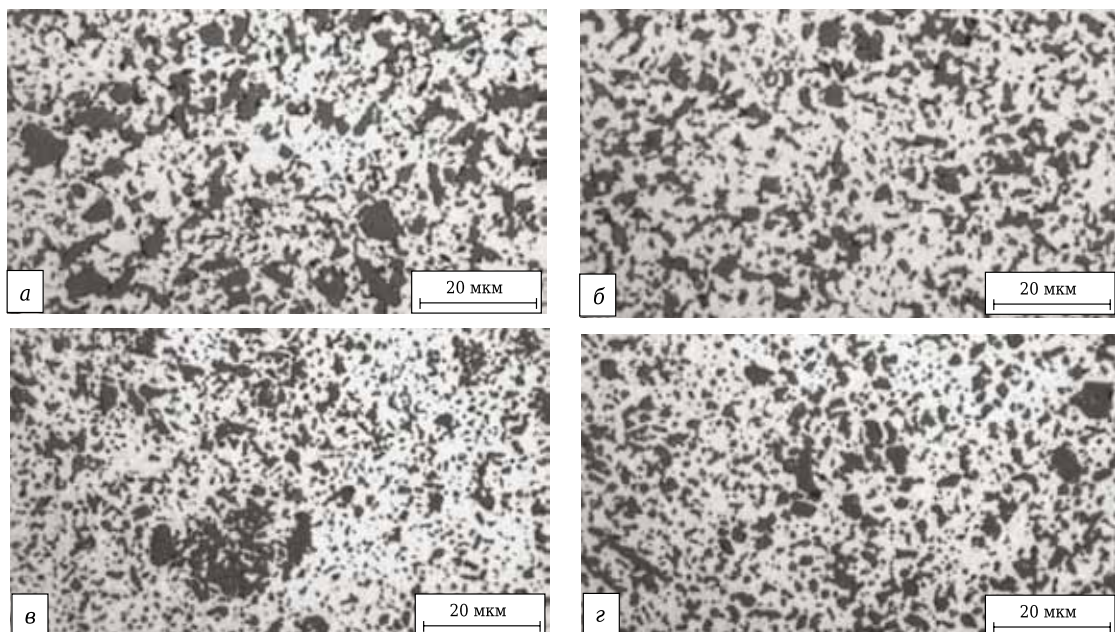


Рис. 2. Оптические фотографии (×1000) поверхности полированной керамики HfB₂ – 30 % SiC: а–г — соответственно образцы № 1–4; светлое — HfB₂, темное — SiC

№ 1 и 4 полностью совпадает. Средний ТКЛР резко возрастает от $5,2 \cdot 10^{-6}$ до $6,6 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ в диапазоне от 20 до 200 °С и от 20 до 1100 °С соответственно. Это обуславливает уменьшение плотности керамики от 8,79 до 8,61 г/см³ при 20 и 1100 °С. Полученные величины весьма близки к ТКЛР керамики на основе $ZrB_2 - 30\% SiC$ [3, 7].

Микротвердость всех образцов сравнима с твердостью сапфира ($\alpha-Al_2O_3$). Из рис. 3 и табл. 2 видны две закономерности: повышение относительной плотности керамики и уменьшение размера зерен HfB_2 и SiC (при номинально том же составе) увеличивают микротвердость; такая же тенденция наблюдалась и ранее [12]. Микротвердость керамики HfB_2-SiC существенно (на 5–6 ГПа) выше, чем ранее измеренная у СВТК ZrB_2-SiC [7, 8]. Это можно объяснить высокой химической чистотой исходных порошков HfB_2 . Полученная величина $HV \sim 20$ ГПа является типичной для горячепрессованной керамики HfB_2-SiC с размерами зерен, составляющими единицы микрометров (см. табл. 3 и рис. 3) [4–6, 9–14]. Вместе с тем в единичных работах по керамике HfB_2-SiC , по-

лученной методом электроимпульсного плазменного спекания (SPS), приводятся значения HV ($26,0 \pm 1,0$) ГПа ($d_{HfB_2} \sim 2$ мкм, $d_{SiC} \sim 1$ мкм) [13] и даже ($27,0 \pm 0,6$) ГПа ($d_{HfB_2} \sim 6,2$ мкм, $d_{SiC} \sim 1$ мкм) [9], однако эти значения HV могут быть существенно завышенными из-за значительных термических напряжений, характерных для керамики, закаленной методом SPS. Следует отметить, что размер зерен в нашей керамике примерно в 2 раза больше, чем в указанной в табл. 3 [4–6, 9–14]. Таким образом, у нас остается еще существенный задел для дальнейшего увеличения микротвердости.

У всех образцов керамики $K_{Ic} > 4,6$ МПа·м^{1/2}, что сравнимо с трещиностойкостью керамики на основе ZrB_2-SiC , спеченной методами ГП и SPS [7, 8]. В то же время наши данные K_{Ic} существенно превышают ряд значений, встречающихся в литературе по керамике HfB_2-SiC (см. табл. 3). Дальнейшее увеличение микротвердости и K_{Ic} возможно при существенном уменьшении размера зерна HfB_2 и SiC до 1 мкм (и менее) или путем введения добавки, например B_4C [5] (что, возможно, ухудшит стойкость к окислению и уменьшит теплопроводность).

Фрактографический анализ

Ключевая конструкционная характеристика композитной керамики на основе HfB_2-SiC — это статический предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$. У образцов после механической обработки $\sigma_{изг}$ составил 300–500 МПа при 20 °С (см. табл. 2). При этом верхняя граница прочности образцов № 2 и 4 с мелким SiC (БАЗ) выше, чем у образцов № 1 и 3 с относительно крупным SiC (ЗАК). Образцы обычно разрушались на 2–3 куска. При этом зависимости прочности от анизотропии образцов (вдоль и перпендикулярно оси приложения давления в ходе ГП) не наблюдались. Типичное значение $\sigma_{изг}$ горячепрессованной СВТК HfB_2-SiC 500–700 МПа (см. табл. 3) [5–6, 9–14]. Однако в работе [11] приводится значение $\sigma_{изг}$ до 1 ГПа.

Согласно результатам фрактографического анализа (табл. 4) причина большого разброса значений прочности заключается в наличии крупных дефектов, содержащих молибден размерами до 150 мкм в приповерхностном объеме керамики. Дефект обычно находится на рассто-

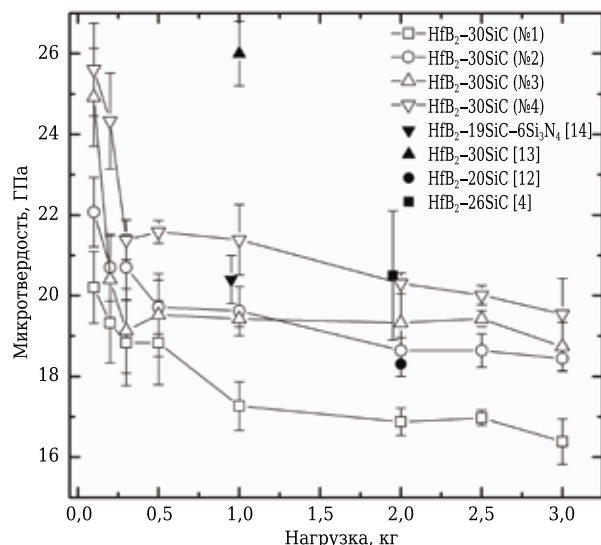


Рис. 3. Микротвердость по Виккерсу образцов № 1–4: незалитые значки — данные авторов статьи (один значок — 3 испытания); залитые значки — литературные данные. Для удобства данные для каждого образца соединены ломаной линией

Таблица 3. Сравнение характеристик горячепрессованной керамики по данным авторов и литературным данным

Состав, об. %	d_{HfB_2} , мкм	d_{SiC} , мкм	$\rho_{отн}$, %	$\sigma_{изг}$, МПа	HV , ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	Ссылка
$HfB_2-30SiC$	4,5	2,9	99,9	300–700	$21,4 \pm 0,9$	$5,5 \pm 0,5$	По данным авторов, № 4
$HfB_2-26SiC$	5,0	3,0	99,8	692 ± 58	$18,3 \pm 0,3$	$5,23 \pm 0,1$	[12]
$HfB_2-20SiC$	2,5	2,0	98,6	526 ± 86	$19,5 \pm 0,8$	$3,95 \pm 0,4$	[6]
$HfB_2-20SiC$	2,0	~1	—	993 ± 90	$20,2 \pm 0,1$	$6,29 \pm 0,65$	[11]
$HfB_2-20SiC-2B_4C$	3,5	~2	99,6	771 ± 30	$21,6 \pm 0,8$	$7,06 \pm 0,4$	[5]
$HfB_2-20SiC-5WC$	1,5	1,5	99	544 ± 135	$22,3 \pm 1,5$	$3,76 \pm 0,7$	[6]
$HfB_2-19SiC-6Si_3N_4$	~2	~1	95,5	560 ± 100	$20,4 \pm 0,6$	$4,3 \pm 0,1$	[14]
$HfB_2-20SiC-2TaSi_2$	~2	~1	—	665 ± 75	—	$3,6 \pm 0,5$	[10]
$HfB_2-30SiC$ (SPS)	~2	~1	>99	590 ± 50	$26,0 \pm 1,0$	$3,9 \pm 0,1$	[13]
$HfB_2-20SiC$ (SPS)	6,2	~1	>99	620 ± 50	$27,0 \pm 0,6$	$5,0 \pm 0,4$	[9]

Таблица 4. Результаты фрактографического анализа ключевых образцов СВТК HfB₂-SiC*

Образец	$\sigma_{изг}$, МПа	Вид дефекта, инициирующего разрушение	Расположение дефекта	Расстояние до фаски, мкм	Размер дефекта, мкм	Примечание
№ 1	329	Включение Мо	У поверхности	У фаски	70×70	Без окисления
№ 2	281	Включение Мо, Fe, O	» »	1500	50×60	» »
№ 2	500	Включение Zr, Ca, O	» »	850	30×40	» »
№ 4	275	Включение Мо, Fe, S, O, Cl	» »	1300	90×90	» »
№ 4	499	Включение Al, O	» »	1100	30×40	» »
№ 4	302	Включение Мо, Fe, Cr, O, C	В объеме, 250 мкм от грани	1700	150×200	» »
№ 1	342	Включение Мо, S	В объеме, 400 мкм от грани	1200	120×150	С окислением
№ 2	624	Включение Zr	В объеме, 450 мкм от грани	1400	50×70	» »
№ 3	338	Область с наличием S	В объеме, 360 мкм от грани	1700	90×100	» »
№ 4	697	Включение Zr	В объеме, 270 мкм от грани	1200	50×60	» »
№ 4	790	Включение Zr	В объеме, 290 мкм от грани	1200	40×40	» »

* Состав примесей согласно РСМА. Характеристические линии Hf и Si близки. Определение легких элементов (от бора до кислорода) затруднено.

янии около 20 мкм от поверхности. При этом в областях вокруг дефектов согласно РСМА часто встречаются натрий и калий. Другой тип дефекта — трещины, идущие от поверхности внутрь образца на глубину 20–100 мкм. Следует отметить, что присутствие меди и цинка (основных компонентов латуни — материала протирочного сита) в дефектах керамики не наблюдалось.

По данным Т. И. Серебряковой [15], в дигоридах циркония и гафния, полученных боротермическим способом, типичными примесями являются Al, Ni и Fe (до 0,28 мас. %), C (до 0,25 мас. %), Ti (до 0,13 мас. %), Mg (до 0,15 мас. %) и S (до 0,03 мас. %). По данным Г. Г. Гнесина [16], в карбиде кремния технической чистоты могут содержаться примеси сложного состава в форме микроскопических включений. Большинство включений представляют собой силициды и карбиды железа, а также более сложные системы (Si-Fe-Mn-Ni; Al-Si-Ca и др.). Брутто-содержание Fe, Al на уровне десятых долей процента, Mg, Ti, Ca, Zr, Ni, Cr — на уровне сотых долей процента. Металлические примеси вносятся в SiC из исходного сырья: кремнезема, углеродистой золы и поваренной соли [16], а также от помольных тел, применяемых для дробления порошков. Таким образом, примесь молибдена является нетипичной для компонентов СВТК. Возможно, это случайная (непреднамеренная) примесь. Следует отметить, что есть ряд работ, в которых добавки элементного молибдена [17] и его соединений (например, MoSi₂) [1] целенаправленно вводят в СВТК для улучшения ее свойств (прочности, твердости, K_{IC} и пр.). Кроме того, сплавы на основе молибдена рекомендуют использовать как специальные припои для соединения СВТК [18].

При проведении предварительного окисления образцов и последующего их испытания при комнатной температуре (табл. 4) $\sigma_{изг}$ возрастал (338–842 МПа). Предел прочности при изгибе

образца № 4 при 20 °С после предварительного окисления при 1400 °С (60 мин) и при других температурах (30 мин) приведен ниже:

T, °С.....	Без термообработки	1400	1500	1600	1700	1800
$\sigma_{изг}$, МПа....	286–556	603–790	690	459	206	235

В этом случае дефекты, инициирующие разрушение, находятся исключительно в объеме керамики (см. табл. 4). Испытуемые образцы разрушались уже на 5–9 кусков. Положительный эффект термообработки неоднократно отмечался ранее для ряда тугоплавких систем: TiN-TiB₂ [19], ZrB₂-SiC и HfB₂-SiC [9, 20]. В ходе отжига на воздухе происходит образование сплошной оксидной пленки, которая залечивает микротрещины на поверхности керамики. Кроме того, термообработка частично снимает микронапряжения. Таким образом, собственная прочность керамики (без крупных случайных дефектов и дефектов, введенных при шлифовании) довольно велика.

Можно полагать, что улучшение химической и фазовой чистоты исходных порошков HfB₂ и SiC, дальнейшее снижение размера зерен SiC (возможно, переход на марки М3 и М1) и оптимизация технологии приготовления шихты и параметров ГП позволят увеличить прочность керамики. Для избавления от самых крупных включений (дефектов) керамики можно рекомендовать следующие шаги: вести предварительный просев карбида кремния; использовать для помола шары из карбида вольфрама размерами менее 5 мм; использовать сита с меньшим размером ячейки для просева после помола; снизить температуру ГП до 1800–1900 °С с увеличением выдержки при этой температуре.

Стойкость к окислению

Выдержка на воздухе до 1000 °С включительно не меняет внешнего вида образцов и их массы.

В интервале от 1100 до 1300 °C на образцах образуется темное матовое покрытие. Взаимодействия (прилипания) образцов HfB_2 – 30 % SiC с керамикой на основе Al_2O_3 и SiC при совместном обжиге на воздухе не наблюдалось в интервале температур до 1300 °C включительно.

При выдержке на воздухе 1 ч в муфельной печи при 1400 °C прирост массы СВТК составил $(0,099 \pm 0,007)$ мас. % $(0,75 \pm 0,09 \text{ мг/см}^2)^{*6}$; по данным электронной микроскопии, толщина образующегося сплошного однородного стеклообразного оксидного слоя 3–4 мкм^{*7}. Полученная пленка выступает барьером для дальнейшего окисления, при повторном окислении в тех же условиях изменения массы зафиксировано не было. Толщина слоя «обедненного SiC» не более 15 мкм. Ниже, на 20 мкм вглубь, располагается неокисленная керамика (кроме случая наличия трещин на поверхности). При 1500–1600 °C (выдержка 30 мин) на образцах наблюдаются единичные неоднородности и вспучивания оксидной пленки, прирост массы 0,18–0,26 %, или 1,5–1,9 мг/см². При 1500 °C под стеклообразным слоем уже появляется прослойка из оксида гафния (рис. 4, а) толщиной 1–2 мкм. При 1600 °C толщина стеклообразного слоя 5–6 мкм, а слоя из HfO_2 6–7 мкм (рис. 4, б). При 1700 °C прирост массы составляет 0,37 % ($\sim 2,6 \text{ мг/см}^2$), а толщи-

на слоя из HfO_2 возрастает до 25–27 мкм (рис. 4, в). При 1800 °C прирост массы составляет 0,44 % ($\sim 3,2 \text{ мг/см}^2$), оксидный слой приобретает сложную структуру с многочисленными пузырьками, микротрещинами, отслоениями и включениями оксида гафния. Суммарная толщина рыхлого оксидного слоя достигает 30 мкм (рис. 4, г). Зерна оксида гафния размерами до 5–7 мкм ориентированы в колонны. В полостях между колоннами находится стеклообразный расплав. Толщину слоя «обедненного SiC» (между неокисленным объемом керамики и слоем HfO_2) оценить довольно сложно. В любом случае его толщина не более 20 мкм при 1500–1600 °C и 30–40 мкм при 1700–1800 °C. Окисленные образцы (при ≥ 1600 °C) приобретают серый цвет более светлого оттенка с повышением температуры.

Наблюдаемая картина на качественном уровне и полученные количественные величины хорошо совпадают с ранее описанными в литературе. Например, в диссертации [21] приводится прирост массы 0,14 % у HfB_2 – 30 % SiC после выдержки при 1400 °C, в статье [9] у керамики HfB_2 – 20 % SiC после окисления при 1400 °C в течение 1 ч $(0,60 \pm 0,03) \text{ мг/см}^2$, а в статье [10] после окисления при 1450 °C $0,79 \text{ мг/см}^2$. В статье [12] после окисления при 1500 °C в течение 30 мин керамики HfB_2 – 26 % SiC ($\rho_{\text{ф}} = 9,12 \text{ г/см}^3$) толщина оксидной пленки около 3 мкм (толщина слоя «обедненного SiC» ~ 10 мкм). При испытании при 1800 °C в течение 5 ч в муфельной печи прирост массы керамики HfB_2 –SiC ($\rho_{\text{ф}} \sim 7,2 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{отн}} \sim 90$ %) может составлять 0,9 % [22]. Жаростойкость можно улучшить, вводя в керамику на основе HfB_2 –SiC добавки TaSi₂ [10], MoSi₂ [1] и La₂O₃ [9, 20]. Каждая добавка являет-

*6 Статистика по 12 образцам размерами 3,0×4,0×45,0 мм. Несмотря на разную плотность различия по приросту массы между образцами СВТК по стойкости к окислению не наблюдали.

*7 Расчетная плотность такого покрытия $\sim 2,0 \text{ г/см}^3$, как и у стекла состава 65 % SiO₂ – 35 % B₂O₃. Для справки: плотность аморфных SiO₂ и B₂O₃ 2,21 и 1,87 г/см³ соответственно.

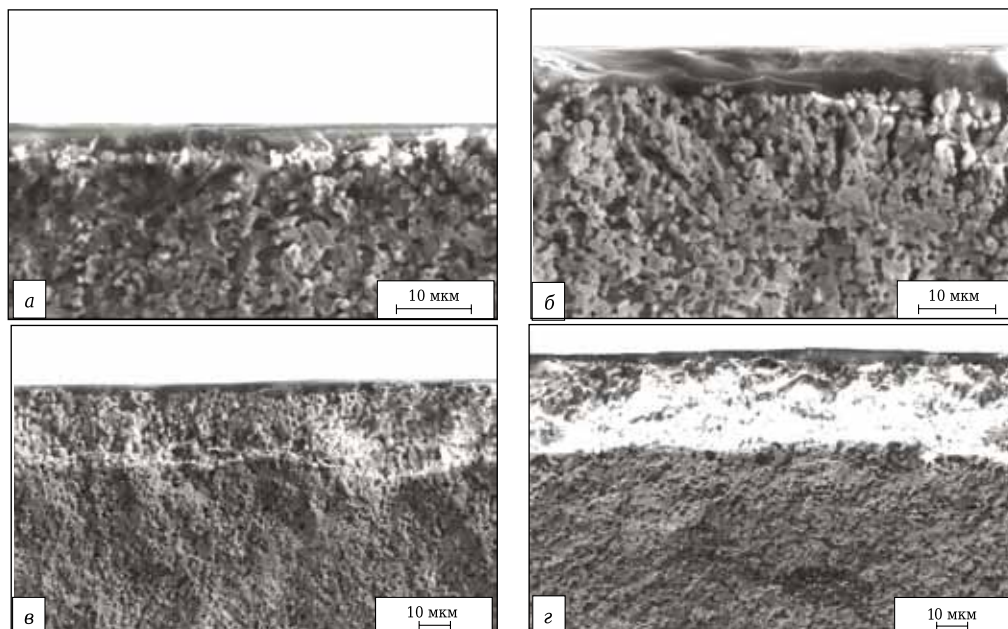


Рис. 4. Электронная микроскопия оксидного слоя и излома керамики HfB_2 – 30 % SiC (образец № 4) после окисления при разных температурах в течение 30 мин на воздухе при 1500 (а), 1600 (б), 1700 (в) и 1800 °C (г)

ся оптимальной для своего диапазона температур и режима эксплуатации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя целиком отечественное сырье, можно получить плотную (до 99,9 %) керамику состава HfB_2 – 30 об. % SiC методом горячего прессования. Эта керамика имеет высокие твердость (до 20 ГПа) и K_{Ic} (до 5,9 МПа·м^{1/2}), предел прочности при изгибе от 300 до 700 МПа при 20 °С.

Авторы благодарят Н. А. Голубеву, Г. М. Баггреву, П. Ю. Якушкина и А. П. Метлеву за помощь и содействие в проведении исследовательской работы.

Библиографический список

1. Ultra-high temperature ceramics. Materials for extreme environment applications / Ed. by W. G. Fahrenholtz, E. J. Wuchina, W. E. Lee, Y. Zhou. — New Jersey : Wiley, 2014. — 441 с.
2. **Squire, T. H.** Material property requirements for analysis and design of UHTC components in hypersonic application / T. H. Squire, J. Marschall // J. Europ. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30. — P. 2239–2251.
3. **Mallik, M.** Electrical and thermophysical properties of ZrB_2 and HfB_2 based composites / M. Mallik, A. J. Kailath, K. K. Ray, R. Mitra // J. Europ. Ceram. Soc. — 2012. — Vol. 32. — P. 2545–2555.
4. **Marschall, J.** Microhardness and high-velocity impact resistance of HfB_2/SiC and ZrB_2/SiC composites / J. Marschall, D. C. Erlich, H. Manning [et al.] // J. Mater. Sci. — 2004. — Vol. 39. — P. 5959–5968.
5. **Weng, L.** Fabrication and thermal shock resistance of HfB_2 –SiC composite with B_4C additives / L. Weng, W. Han, Ch. Hong // Materials Science-Poland. — 2011. — Vol. 29. — P. 248–252.
6. **Liu, J.-X.** Densification, microstructure evolution and mechanical properties of WC doped HfB_2 –SiC ceramics / J.-X. Liu, G.-J. Zhang, F.-F. Xu [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2015. — Vol. 35. — P. 2707–2714.
7. **Соколов, П. С.** Сверхвысокотемпературная керамика на основе ZrB_2 –SiC: получение и основные свойства / П. С. Соколов, А. В. Аракчеев, И. Л. Михальчик [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 1. — С. 33–39.
8. **Чевыкалова, Л. А.** Получение ультравысокотемпературного керамического материала на основе диборида циркония методом SPS / Л. А. Чевыкалова, И. Ю. Келина, И. Л. Михальчик [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 11. — С. 31–38.
9. **Chevykalova, L. A.** Preparation of ultra-high temperature ceramic material based on zirconium boride by SPS method / L. A. Chevykalova, I. Yu. Kelina, I. L. Mikhal'chik [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 6. — P. 455–462.
10. **Zapata-Solvas, E.** Mechanical properties of ZrB_2 - and HfB_2 -based ultra-high temperature ceramics fabricated by spark plasma sintering / E. Zapata-Solvas, D. D. Jayaseelan, H. T. Lin [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 33. — P. 1373–1386.
11. **Monteverde, F.** Ultra-high temperature HfB_2 –SiC ceramics consolidation by hot-pressing and spark plasma sintering / F. Monteverde // J. Alloys Compd. — 2007. — Vol. 428. — P. 197–205.
12. **Zhang, G.-J.** Ultra-high temperature ceramics (UHTCs) based on ZrB_2 - and HfB_2 systems: powder synthesis, densification and mechanical properties / G.-J. Zhang, W.-M. Guo, D.-W. Ni, Y.-M. Kan // Journal of Physics: Conference Series. — 2009. — Vol. 176. — P. 012041.
13. **Lee, S. J.** Reactive hot-pressing and oxidation behavior of Hf-based ultra-high temperature ceramics / S. J. Lee, E. S. Kang, S. S. Baek, D. K. Kim // Surf. Rev. Lett. — 2010. — Vol. 17. — P. 215–221.
14. **Monteverde, F.** Microstructure and mechanical properties of an HfB_2 – 30 vol. % SiC composite consolidated by spark plasma sintering / F. Monteverde, C. Melandri, S. Guicciardi // Mater. Chem. Phys. — 2006. — Vol. 100. — P. 513–519.
15. **Monteverde, F.** Microstructure and properties of an HfB_2 –SiC composite for ultra-high temperature application / F. Monteverde, A. Bellosi // Adv. Eng. Mater. — 2004. — Vol. 6. — P. 331–336.
16. **Серебрякова, Т. И.** Высокотемпературные бориды / Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов, П. Д. Пешев. — М. : Металлургия, 1991. — 368 с.
17. **Гнесин, Г. Г.** Карбидкремниевые материалы / Г. Г. Гнесин. — М. : Металлургия, 1977. — 216 с.
18. **Wang, H.** Preparation and characterization of high-toughness ZrB_2/Mo composites by hot-pressing process / H. Wang, D. Chen, C. A. Wang [et al.] // Int. J. Refract. Met. & Hard Mater. — 2009. — Vol. 27. — P. 1024–1026.
19. **Singh, M.** Joint of ZrB_2 -based ultra-high temperature ceramic composites to Cu-clad-molybdenum for advanced aerospace application / M. Singh, R. Asthana // International Journal of Applied Ceramics Technology. — 2009. — Vol. 6. — P. 113–133.
20. **Румянцев, В. И.** Консолидация керамических композитных материалов в системе TiN–TiB₂ / В. И. Румянцев, Н. Ю. Ковеленов, Н. Ю. Кораблева [и др.]. — 2011. Доступна на www.virial.ru
21. **Zapata-Solvas, E.** Effect of oxidation on room temperature strength of ZrB_2 - and HfB_2 -based ultra-high temperature ceramics / E. Zapata-Solvas, D. D. Jayaseelan, P. M. Brown, W. E. Lee // Advances in Applied Ceramics. — 2015. — Vol. 114. — P. 407–417.
22. **Симоненко, Е. П.** Новые подходы к синтезу тугоплавких нанокристаллических карбидов и оксидов и получение ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборида гафния : дис., 2016. Доступна на www.igic.rac.ru
23. **Гращенков, Д. В.** Особенности спекания тугоплавкой керамики на основе HfB_2 методом гибридного ионно-плазменного спекания / Д. В. Гращенков, О. Ю. Сорокин, Ю. Е. Лебедева, М. Л. Ваганова // Журнал прикладной химии. — 2015. — Т. 88, № 3. — С. 379–386. ■

Получено 12.01.17

© П. С. Соколов, А. В. Аракчеев, И. Л. Михальчик, Л. А. Плясункова, И. Ф. Георгиу, Т. С. Фролова, Р. А. Миронов, А. В. Ланин, А. О. Забежайлов, И. Ю. Келина, М. Ю. Русин, 2017 г.

К. т. н. М. И. Шкарупа¹ (✉), В. Б. Дудаков¹, М. М. Лашнев¹, д. т. н. В. А. Рогов²

¹ АО «Научно-исследовательский институт природных, синтетических алмазов и инструмента «ВНИИАЛМАЗ», Москва, Россия

² Российский университет дружбы народов «RUDN University», Москва, Россия

УДК 666.3:[621.923.4:621.921.34

ОСНОВНЫЕ АСПЕКТЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ АБРАЗИВНОЙ ОБРАБОТКИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОНСТРУКЦИОННОЙ И ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

Проведен сравнительный анализ результатов исследований, полученных различными научными школами, по абразивно-алмазной и нитридной обработке керамических и металлических материалов. Для измерения эффективности шлифования керамики предложен коэффициент комплексной эффективности шлифования $RcEfG$. Получены математические модели шероховатости поверхности по показателю Ra при плоском и круглом шлифовании кварцевой керамики на основе SiO_2 .

Ключевые слова: комплексная эффективность шлифования (КЭШ), абразивно-алмазная обработка керамики, математическая модель шероховатости поверхности керамики.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в современном машиностроении идет процесс постепенной замены металлических изделий на изделия из конструкционной и функциональной керамики, в том числе имеющих композитную структуру. Процесс механической обработки изделий из конструкционной и функциональной керамики, а также хрупких технических стекломатериалов представляет собой важное направление для прикладных научных исследований. Затраты на абразивную и отделочную обработку изделий из труднообрабатываемых неметаллических материалов порой достигают 40 % себестоимости готового изделия, поэтому проблема снижения себестоимости абразивной обработки и повышения производительности шлифовальных операций становится актуальной [1].

В мире существует несколько научных школ по изучению проблемы повышения эффективности абразивной алмазной обработки труднообрабатываемых материалов, в том числе керамических и стеклокерамических. Следует отметить труды таких исследователей (рис. 1), как S. Malkin, Массачусетский технологический университет, США; I. Inasaki, Университет



S. Malkin, USA



I. Inasaki, Japan



F. Klocke, Germany



D. Dornfeld, USA



C. Guo, China



B. S. Linke, USA



I. Marinescu, Spain



V. V. Gusev, Ukraine

Рис. 1. Ведущие исследователи и основатели научных школ в области абразивных процессов обработки керамических и композитных материалов

Кейо, Япония; F. Klocke, M. Duscha, C. Zeppenfeld, Рейнско-Вестфальский технический университет г. Аахена, Германия; D. Dornfeld и B. Linke, Калифорнийский университет в Дэйвисе, США; C. Guo, S. Wang и C. H. Li, Технологический университет Циндао, Китай; I. Marinescu, Университет г. Толедо, Испания; В. В. Гусев, Донецкий технический университет, Украина; W. B. Rowe, Ливерпульский университет Джона Мура, Великобритания [2]. В России научные школы в области абразивной обработки неметаллических материалов представляют исследователи: Н. В. Никитков, Санкт-Петербургский политехнический университет; Л. В. Худобин, Ульяновский технический университет; В. М. Шумячер, Волгоградский архитектурно-строительный университет; В. В. Кузин, А. В. Ба-



М. И. Шкарупа
E-mail: shkarupamish@mail.ru

Таблица 1. Классификация видов конструкционной и функциональной керамики

Тип керамики	Основные свойства	Применение	Используемые соединения
Электрокерамика	Электропроводность, диэлектрические, пьезоэлектрические	Интегральные схемы, конденсаторы, нагреватели, термисторы, транзисторы, фильтры, солнечные батареи, твердые электролиты	BeO, MgO, Y ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiC, B ₄ C, TiC, CdS, титанаты, Si ₃ N ₄
Оптокерамика	Прозрачность, поляризация, флуоресценция	Лампы высокого давления, инфракрасно-прозрачные окна, лазерные материалы, световоды, элементы оптической памяти, экраны модуляторов	Al ₂ O ₃ , MgO, Y ₂ O ₃ , SiO ₂ , ZrO ₂ , TiO ₂ , Y ₂ O ₃ , ThO ₂ , ZnS, CdS, CeS, TiB ₂ , ZrB ₂
Хемокерамика	Абсорбционная и адсорбционная способность	Сорбенты, катализаторы и их носители, электроды топливных элементов, датчики влажности газов, элементы химических реакторов	ZnO, Fe ₂ O ₃ , SnO, SiO ₂ , MgO, BaS, Al ₂ O ₃ , SiC, титаниды
Биокерамика	Биологическая совместимость, стойкость к биокоррозии	Протезы зубов, суставов	Системы оксидов, Al ₂ O ₃
Термокерамика	Жаропрочность, жаростойкость, огнеупорность, теплопроводность, ТКЛР, теплоемкость, радиопрозрачность	Огнеупоры, тепловые трубы, футеровка высокотемпературных реакторов, электроды для металлургии, теплообменники, теплозащита, защитные чехлы для термодатчиков, обтекатели ракет	SiC, TiC, B ₄ C, TiB ₂ , ZrB ₂ , Si ₃ N ₄ , SiO ₂ , BeS, CeS, BeO, MgO, ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ситаллоке-рамика
Механокерамика	Твердость, прочность, модуль упругости, вязкость разрушения, износостойкость, триботехнические свойства, коэффициент термического расширения, термостойкость	Керамика для тепловых двигателей, уплотнительная, антифрикционная и фрикционная, режущий инструмент, пресс-инструмент, направляющие и другие износостойкие детали: сепараторы подшипников, тормозные диски	Si ₃ N ₄ , ZrO ₂ , SiC, TiB ₂ , TiC, TiN, WC, B ₄ C, Al ₂ O ₃ , BN
Ядерная керамика	Радиационная стойкость, жаропрочность, жаростойкость, сечение захвата нейтронов, огнеупорность, радиоактивность	Ядерное горючее (таблетки для ТВЭЛов), футеровка реакторов, экранирующие материалы, поглотители излучения, поглотители нейтронов	UO ₂ , UO ₂ -PuO ₂ , UC, US, ThS, SiC, B ₄ C, Al ₂ O ₃ , BeO
Сверхпроводящая керамика	Электропроводность	Линии электропередач, накопители энергии, интегральные схемы, железнодорожный транспорт на магнитной подвеске, электромобили	Оксидные системы: La-Ba-Cu-O, La-Sr-Cu-O, Y-Ba-Cu-O

лыков, Московский технологический университет «Станкин»; А. Г. Суслов, Брянский технический университет; В. Ф. Безъязычный, Рыбинский авиационный технический университет; А. М. Ханов, Пермский технический университет [3].

Проблема абразивной обработки керамических, стеклокерамических и керамокомпозитных конструкционных материалов заключается в отсутствии общей математической модели, учитывающей все наиболее значимые технологические и физико-механические факторы. Такая модель позволяет выбрать необходимые характеристики инструмента и спрогнозировать наиболее рациональные режимы шлифования. Керамические заготовки, получаемые в основном шликерным литьем, подвержены деформациям при испарении влаги во время обжига в печах. В связи с этим в размер заготовки инженером-конструктором закладывается припуск на механическую обработку с учетом коэффициента усадки материала (отклонения от геометрической формы), составляющего для некоторых типов керамики от 1,5 до 5 % [4]. Аддитивные методы спекания и формования керамических деталей являются весьма дорогостоящими и не позволяют получить требуемое качество поверхности без механической доводки, поэтому в любом случае при проектировании деталей из керамики конструктором закладывается припуск на механическую обработку. В табл. 1 по-

казаны основные типы конструкционной и функциональной керамики, изделия из которой требуют последующей механической обработки при соответствующих технических условиях.

Российские исследователи в своих работах уделяют особое внимание производительности абразивной обработки, как основного критерия эффективности процесса шлифования различных металлических и неметаллических материалов. Например, А. А. Маталин и Ю. М. Зубарев проводили шлифование быстрорежущей стали эльборными кругами (из кубического нитрида бора) и получили математическую модель для круглого шлифования, в которой показано влияние различных факторов на производительность шлифования Q_{spec} , г/мм² [5]:

$$Q_{spec} = 9,2 \cdot 10^{-4} \cdot a_z \cdot N_{cut} \cdot v_{wh} \cdot \sqrt{\frac{D_{wh} \cdot D_{det} \cdot r_{abr}}{D_{wh} \pm D_{det}}}, \quad (1)$$

где a_z — толщина среза материала одной вершиной абразивного зерна, мкм; N_{cut} — число режущих кромок на единице рабочей поверхности круга, мм⁻²; v_{wh} — скорость вращения шлифовального круга, м/с; D_{wh} — диаметр шлифовального круга, мм; D_{det} — диаметр обрабатываемой детали, мм; r_{abr} — средний радиус округления вершин «активных» режущих кромок круга, мкм.

Д. Б. Ваксер, Н. В. Никитков, В. А. Иванов и В. Б. Рабинович получили ряд функций, пока-

зывают влияние управляемых факторов при плоском шлифовании деталей соответственно из кварцевой, высокоглиноземистой и титаносодержащей керамики на производительность Q , см³/мин [6]:

$$Q = 0,17 \cdot v_{wh}^{0,84} \cdot T_{gr}^{-0,2}, \quad (2)$$

$$Q = 10^3 \cdot v_{wh}^{1,8} \cdot \bar{d}_{wh}^{-3,6} \cdot P, \quad (3)$$

$$Q = 3,3 \cdot 10^{-3} \cdot v_{wh}^{0,33} \cdot (HV_{cer})^{0,55} \cdot P^{0,6}, \quad (4)$$

где T_{gr} — машинное время шлифования одной заготовки, мин; $\bar{d}_{wh}$ — среднее значение зернистости круга, мкм; P — давление прижима круга к обрабатываемой заготовке, Па; HV_{cer} — микротвердость обрабатываемой керамики, кг/мм².

Шероховатость Ra обработанной поверхности деталей из стеклокерамики на основе диоксида кремния при круглом шлифовании зависит от скорости вращения заготовки v_{wor} , м/с, и алмазного круга v_{wh} , а также среднего значения зернистости круга. В. В. Гусев выразил эту зависимость в виде регрессионных уравнений:

$$Ra = 0,21 \cdot \left(\frac{v_{wor}}{v_{wh}} \right)^{0,3} \cdot \bar{d}_{wh}^{0,4}, \quad (5)$$

$$Rz = 0,8 \cdot \left(\frac{v_{wor}}{v_{wh}} \right)^{0,24} \cdot \bar{d}_{wh}^{0,3}. \quad (6)$$

Б. Я. Розовский и В. Н. Абдулов определили зависимость между шероховатостью, нижним пределом зернистости алмазного круга d_{wh} и его скоростью вращения. Эта зависимость справедлива для плоского скоростного шлифования керметов (при $v_{wh} = 40 \div 100$ м/с) [7]:

$$Ra = 0,0163 + 0,00135 \cdot d_{wh} - 0,00008 \cdot v_{wh} - 0,000006 \cdot d_{wh} \cdot v_{wh}. \quad (7)$$

Эти математические модели имеют смысл для применения в основном при чистовых операциях абразивной обработки, когда значение шероховатости поверхности обрабатываемой детали является конкретным числом, которое задано в конструкторской документации. Соотношение между припусками на чистовую и черновую операции шлифования является одним из критериев комплексной эффективности абразивной обработки керамических материалов. Классические методы размерного анализа технологических процессов по методикам И. Г. Фридлендера и В. В. Матвеева в основном ориентированы на расчет припусков при обработке металлических заготовок и не позволяют получить оптимальное соотношение операционных припусков из-за отсутствия некоторых справочных табличных данных по конструкционной керамике. Поэтому технологи, работающие на производственных предприятиях, назначают припуски на черновую и чистовую абразивную обработку керамики, исходя из собственных представлений о свойствах того или иного материала. Высота дефектного слоя и шероховатость поверхности при шлифова-

нии хрупких неметаллических материалов является основным условием для расчета или назначения межоперационных припусков.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ПРЕДЛОЖЕНИЯ

Для построения математических моделей, отражающих комплексную эффективность абразивной обработки керамических материалов, авторами настоящей статьи выбраны технологические и физико-механические управляемые факторы, которые влияют на выходные параметры обработки. Комплексная эффективность механической обработки материалов — это совокупность различных параметров, каждый из которых задан в виде функции от технологических и физико-технических факторов и при этом является экстремумом для данной функции. Комплексную эффективность шлифования (КЭШ) материалов было принято оценивать в виде коэффициента КЭШ (обозначается аббревиатурой RcEfG — complex efficiency of grinding ratio) в процентах от максимальной (оптимальной) комплексной эффективности абразивной обработки. В табл. 2 показаны необходимые условия (конструкторские требования) для поиска и назначения наиболее рациональных показателей абразивной обработки керамики. От этих условий зависит выбор наиболее подходящего абразивного инструмента и режимов резания.

В табл. 3 приведены основные управляемые качественные и количественные факторы, влияющие на комплексную эффективность абразивной обработки керамических заготовок. Факторы закодированы и, взаимодействуя между собой, влияют на параметры, определяющие комплексную эффективность механической обработки. Комплексная эффективность обработки для операции чернового шлифования может быть выражена в виде системы нелинейных функций в следующем виде:

$$\begin{cases} f(Q_{rough}) = [X_{(n,c,g)}, Y_n, Z_n] \rightarrow \max, \\ f(T_{rough}) = [X_{(n,c,g)}, Y_n, Z_n] \rightarrow \max, \\ f(D_{rough}) = [X_{(n,c,g)}, Y_n, Z_n] \rightarrow \min. \end{cases} \quad (8)$$

Комплексная эффективность для операции чистового шлифования также представляет собой систему нелинейных функций, каждая из которых стремится к определенному экстремуму при определенной комбинации управляемых факторов. Например, при черновой обработке производительность Q_{rough} , см³/мин, и период стойкости инструмента T_{rough} , мин, всегда должны стремиться к максимальным значениям, а брак D_{rough} , %, образующийся в процессе обработки, должен стремиться к минимальному значению; шероховатость поверхности заготовки при этом значения не имеет. Во время чистовой обработки необходимо, чтобы при определенной комбинации управляемых факторов шерохова-

Таблица 2. Необходимые условия для выбора показателей абразивно-алмазной обработки

№ п/п	Условие	Состав условия, размерность	Обозначение
1	Качество поверхности обработанного материала (в соответствии с ГОСТ 2789–73 «Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики»)	Среднеарифметическое отклонение профиля, мкм Высота неровности профиля по десяти точкам, мкм Наибольшая высота профиля, мкм Средний шаг неровностей, мкм Средний шаг местных выступов профиля, мкм Относительная опорная длина профиля (r — значение уровня сечения профиля), мкм	Ra Rz R_{max} Sm S t_p
2	Физико-механические свойства обрабатываемого материала	Пористость, % Твердость, МПа Модуль Юнга, ГПа Прочность на изгиб, МПа Вязкость разрушения, Па·м ^{1/2} Температура плавления, К Теплопроводность, Вт/(м·К)	Por HV E σ K_{Ic} T_{mel} λ
3	Точность механической обработки	Квалитет Поле допуска, вал/отверстие Допуски формы и расположения поверхностей, мм	0,1; 0; 1; 2; 3; ... 8 h/H В соответствии со стандартом

Таблица 3. Факторы, влияющие на комплексную эффективность алмазно-абразивной обработки керамики

№ п/п	Группа факторов	Управляемые факторы	Код
1	Вид абразивной обработки при шлифовании плоской поверхности X_n	Плоское шлифование периферией круга Плоское шлифование торцом круга по прямой траектории Плоское шлифование торцом круга по сложной траектории	X_{n1} X_{n2} X_{n3}
2	Вид абразивной обработки при шлифовании цилиндрической или сферической поверхности X_c	Круглое шлифование с параллельными осями заготовки и круга Круглое шлифование бесцентровое Круглое шлифование торцевое двухобластное (для цилиндрических заготовок) Круглое шлифование опоясывающее сплошное (для сферических заготовок)	X_{c1} X_{c2} X_{c3} X_{c4}
3	Вид абразивной обработки при шлифовании сложной геометрической поверхности X_g	Одноточечное шлифование сферическим инструментом Ленточное шлифование	X_{g1} X_{g2}
4	Характеристика инструмента Y_n	Зернистость круга, определяемая по основной фракции (нижнему пределу), мкм Связка шлифовального круга Материал абразивных зерен Концентрация алмазов в шлифовальном круге (по объему), % Вид покрытия на абразивных зернах Толщина покрытия на абразивных зернах, мкм Форма круга (в соответствии со стандартом)	Y_1 Y_2 Y_3 Y_4 Y_5 Y_6 Y_7
5	Режимы механической обработки Z_n	Площадь зоны обработки, мм ² Линейная скорость шлифования, м/с Скорость вращения заготовки, м/с Глубина резания, мм Продольная подача, мм/ход (мм/об) Поперечная подача, мм/ход Угол поворота круга относительно оси вращения заготовки (при круглом шлифовании), град Давление смазочно-охлаждающей технологической среды (СОТС), МПа Состав СОТС Активная правка круга во время обработки Наложение УЗ-колебаний на инструмент, кГц	Z_1 Z_2 Z_3 Z_4 Z_5 Z_6 Z_7 Z_8 Z_9 Z_{10} Z_{11}

тость поверхности керамики соответствовала конструкторскому значению Ra_{dv} , мкм:

$$\begin{cases} f(Q_{fin}) = [X_n, Y_n, Z_n] \rightarrow \max, \\ f(T_{fin}) = [X_n, Y_n, Z_n] \rightarrow \max, \\ f(D_{fin}) = [X_n, Y_n, Z_n] \rightarrow \min, \\ f(Ra) = [X_n, Y_n, Z_n] \rightarrow Ra_{dv}, \end{cases} \quad (9)$$

где Q_{fin} — производительность шлифования при чистовой обработке, см³/мин; T_{fin} — период стой-

кости инструмента при чистовой обработке, мин; D_{fin} — брак, образующийся в процессе чистовой обработки, %.

Коэффициент КЭШ можно выразить в виде среднего арифметического значения коэффициентов, показывающих эффективность каждого параметра, влияющего на КЭШ:

$$RcEfG_{rough} = \frac{\frac{Q}{Q_{max}} + \frac{T}{T_{max}} + \frac{D_{min}}{D}}{3}, \quad (10)$$

$$RcEfG_{fin} = \frac{\frac{Q}{Q_{max}} + \frac{T}{T_{max}} + \frac{D_{min}}{D}}{3}. \quad (11)$$

Общий коэффициент КЭШ принято обозначать в виде среднеарифметического значения коэффициентов комплексной эффективности при черновой и чистовой обработке:

$$RcEfG = \frac{RcEfG_{rough} + RcEfG_{fin}}{2}. \quad (12)$$

Одним из основных критериев для оценки комплексной эффективности абразивной обработки является достижение заданного конструкторского значения шероховатости поверхности Ra керамического изделия при чистовой обработке. Для выявления зависимостей шероховатости обрабатываемой керамики от технологических факторов, которые представляют собой основные показатели режимов резания, был проведен полный факторный эксперимент (ПФЭ) с построением ортогонального плана 2^4 для серии из 16 опытов при различном комбинировании режимов резания. Для экспериментов был использован плоскошлифовальный станок модели ЗЛ722В (рис. 2) с уста-



Рис. 2. Плоско- (а) и круглошлифовальный станок (б)

Таблица 4. Пределы технологических факторов при резании

Уровень	Скорость резания v_{wh} , м/с	Глубина обработки t , мм	Скорость продольной подачи алмазного круга v_{LF} , м/мин	Поперечная подача алмазного круга s_{CF} , мм/ход
Верхний	58	0,128	18	2
Нижний	26	0,001	3	0,5

новленным на нем алмазным шлифовальным кругом типа 1А1 диаметром 500 мм и зернистостью 250/200 мкм на металлической связке М2-01. Для проведения эксперимента использовали образцы в виде пластин размерами 90×40×10 мм из кварцевой керамики. Ограничивающие условия при задании режимов резания показаны в табл. 4.

В программе MatLab была рассчитана регрессионная модель оценки шероховатости поверхности керамических образцов, которая показывает зависимость качества поверхности от режимов резания при чистовом шлифовании и имеет степенной вид:

$$Ra = 42,3 \cdot v_{wh}^{-0,05 \cdot \ln t - 0,88} \cdot t^{0,36 - 0,03 \cdot \ln v_{LF}} \cdot v_{LF}^{0,07 \cdot \ln s_{CF}}. \quad (13)$$

При статистических расчетах адекватность регрессионной модели была подтверждена после проверки по t -критерию Стьюдента и F -критерию Фишера. Средневзвешенную остаточную дисперсию определяли по формуле

$$\sigma_{ост} = \frac{\sum (Ra_{эксп} - Ra_{расч})^2}{n}, \quad (14)$$

где n — число проведенных опытов в матрице планирования; $Ra_{эксп}$ — значение шероховатости, полученное экспериментальным путем; $Ra_{расч}$ — значение шероховатости, полученное расчетным путем. Средневзвешенная дисперсия $\sigma_{ост} = 0,008$. Отклонение по значению шероховатости Ra в уравнении (13) $\pm 0,089$ мкм.

Поверхности отклика, полученные при фиксации глубины резания t и поперечной подачи s_{CF} , показывают прогнозное значение шероховатости поверхности пластин из кварцевой керамики при выборе определенных показателей режима шлифования. Объем между поверхностями отклика является множеством значений шероховатости поверхности при постоянных значениях t и s_{CF} . Из рис. 3, а видно, что наименьшая шероховатость поверхности достигается при наибольшей скорости круга (скорости резания) и наименьшей скорости продольной подачи круга.

Для нахождения регрессионной модели шероховатости поверхности при шлифовании цилиндрических деталей из кварцевой керамики был использован универсальный круглошлифовальный станок модели ЗУ131ВМ с установленным на нем алмазным кругом диаметром 500 мм и зернистостью 250/200 мкм на металлической связке М2-01. В качестве образца был использован цилиндр из керамики диаметром 45 мм. Был построен план эксперимента в виде латинского квадрата 5^3 с серией из 25 опытов при различном комбинировании режимов резания и получена следующая математическая модель:

$$Ra = 12,25 \cdot S_{LF}^{0,47} \cdot t^{0,14 - 0,11 \cdot \ln S_{LF}}. \quad (15)$$

где S_{LF} — продольная подача алмазного круга, мм/об.

Средневзвешенная дисперсия $\sigma_{ост} = 1,760$. Отклонение по значению шероховатости Ra в уравнении (15) $\pm 1,327$ мкм. Из рис. 3, б видно,

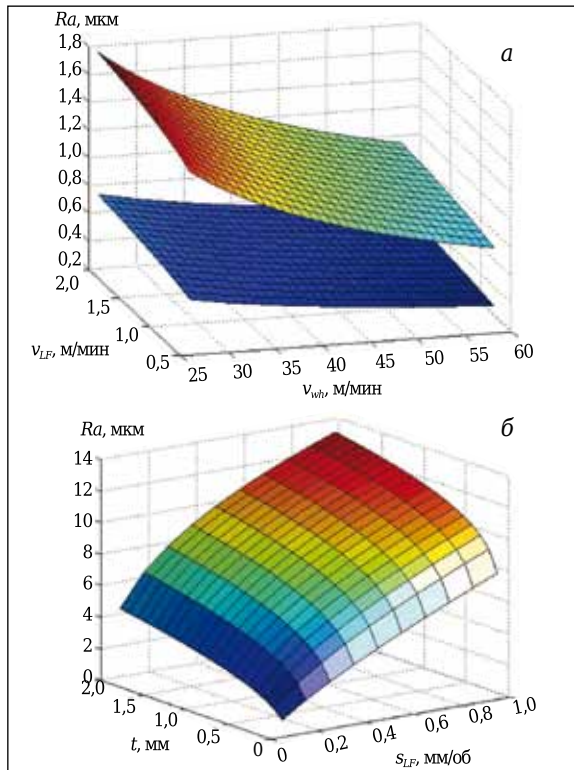


Рис. 3. Поверхности отклика при плоском (а) и круглом (б) шлифовании кварцевой керамики

что минимальное значение шероховатости достигается при наименьшей глубине шлифования и продольной подаче алмазного круга [8, 9].

Принципиальные схемы круглого и плоского шлифования керамических образцов при проведении эксперимента показаны на рис. 4. Изношенная поверхность алмазного круга после проведения эксперимента показана на рис. 5. Видно, что распределение алмазных зерен в металлической связке неравномерное, 30–40 % алмазных зерен выкрошены, что свидетельствует об износе инструмента. Для достижения критического износа круга следует определить максимальный допустимый предел активных алмазных зерен, оставшихся на поверхности круга. На

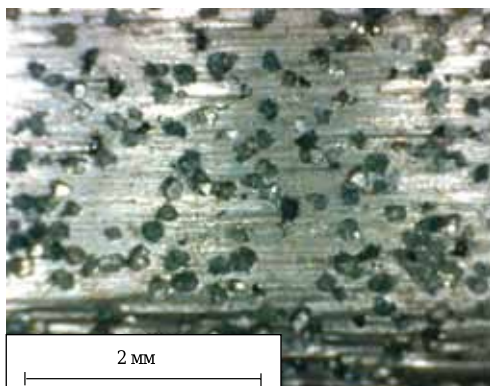


Рис. 5. Поверхность алмазного шлифовального круга после эксперимента

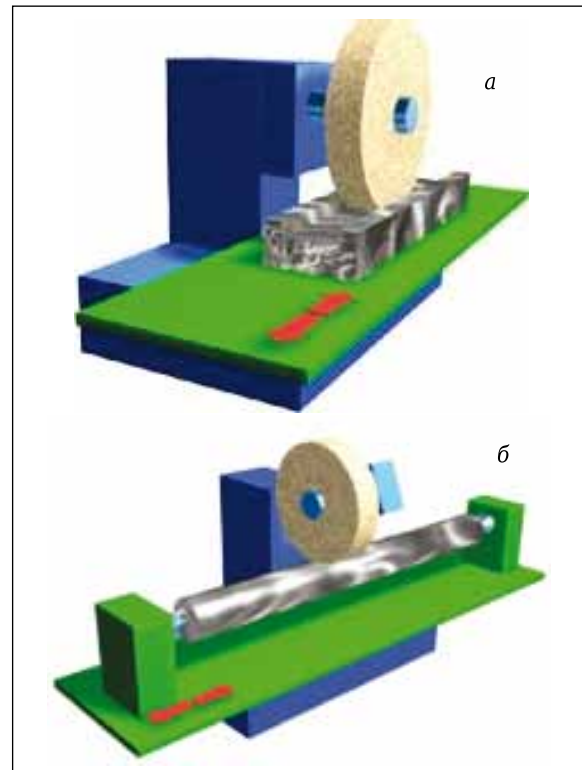


Рис. 4. Принципиальные трехмерные схемы (модели) плоского (а) и круглого (б) шлифования

Таблица 5. Соответствие технологических уровней и факторов

Уровень	$n_{\text{вор}}^*$, мин^{-1}	t , мм	S_{LF} , мм/об
1	20	0,05	0,064
2	100	0,5	0,134
3	200	1,0	0,275
4	300	1,5	0,510
5	400	2,0	1,025

* Частота вращения обрабатываемой заготовки, мин^{-1} .

рис. 6 видно, что после шлифования кварцевой керамики на зерне алмаза образовались площадка износа и микроромки. Следовательно, для интенсификации процесса алмазного шлифования сверхтвердых материалов необходимо управлять характером разрушения алмазных зе-

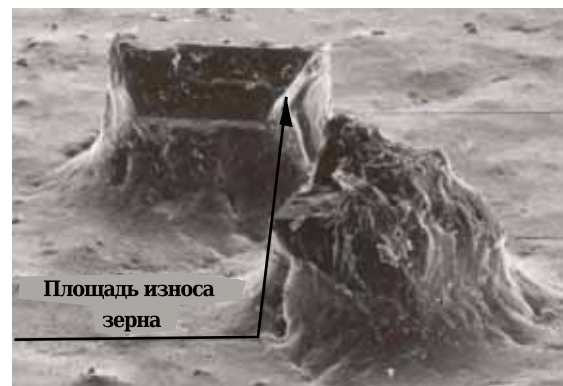


Рис. 6. Изношенное алмазное зерно в металлической связке. $\times 1000$

рен таким образом, чтобы исключить образование на них площадок износа. Это осуществляется, например, путем непрерывного дозируемого разрушающего воздействия на связку круга, т. е. управления его режущим рельефом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для определения всех значимых управляемых технологических и неуправляемых физических факторов, возникающих в процессе шлифования и влияющих на него, таких как, например, вибрации системы станок – приспособление – инструмент

– деталь (СПИД) и температура в зоне резания, следует проводить масштабное многофакторное планирование с использованием отсеивающих экспериментов и выделения значимых факторов и эффектов взаимодействия. Для это необходимо использовать различные статистические методы: метод Бокса – Бенкина для чистовой обработки и метод дробного факторного эксперимента (ДФЭ) для черновой обработки. Это позволит оптимизировать значения управляемых факторов для достижения максимального коэффициента КЭШ деталей из труднообрабатываемой керамики.

Библиографический список

1. **Рогов, В. А.** Сравнительный анализ механической обработки сверхтвердых керамических материалов / В. А. Рогов, М. И. Шкарупа, Д. К. Гришин // Вестник РУДН. Инженерные исследования. — 2008. — № 2. — С. 15–21.
2. **Пилинский, А. В.** Инновационные методы и вызовы в скоростном и ультраскоростном шлифовании / А. В. Пилинский // Вектор науки ТГУ. — 2015. — № 2. — С. 136–144.
3. **Никифоров, И. П.** Современные тенденции шлифования и абразивной обработки : монография / И. П. Никифоров. — Старый Оскол : ТНТ, 2016. — 150 с.
4. **Душко, О. В.** Алмазное шлифование карбидкремниевой керамики для машиностроения : монография / О. В. Душко, В. М. Шумячер. — Волгоград : Волг-ГАСУ, 2009. — 80 с.
5. **Зубарев, Ю. М.** Теория и практика повышения эффективности шлифования материалов : уч. пособие / Ю. М. Зубарев, А. В. Приемышев. — СПб. : Лань, 2010. — 304 с.
6. **Никитков, Н. В.** Скоростная алмазная обработка дета-

- лей из технической керамики / Н. В. Никитков, В. Б. Рабинович. — Л. : Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1984. — 131 с.
7. **Кремень, З. И.** Технология шлифования в машиностроении / З. И. Кремень, В. Г. Юрьев, А. Ф. Бабошкин. — СПб. : Политехника, 2007. — 424 с.
 8. **Рогов, В. А.** Получение математической модели качества поверхности детали типа оболочки вращения из кварцевой конструкционной керамики / В. А. Рогов, М. И. Шкарупа, В. В. Копылов // Вестник РУДН. Инженерные исследования. — 2011. — № 3. — С. 68–73.
 9. **Шкарупа, М. И.** Повышение эффективности механической и физико-технической обработки деталей типа оболочек вращения из конструкционной керамики : дис. ... канд. техн. наук / Шкарупа Михаил Игоревич. — М., 2011. — 189 с. ■

Получено 30.03.17

© М. И. Шкарупа, В. Б. Дудаков,
М. М. Лашнев, В. А. Рогов, 2017 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



Морфология дефектов высокоплотной керамики при алмазной обработке

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

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

УДК 666.3:[621.923.4:621.921.34]

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ КРОМОК ОБРАЗЦОВ Al_2O_3 -TiC-КЕРАМИКИ ПРИ АЛМАЗНОМ ШЛИФОВАНИИ

На основе изучения особенностей формирования морфологии кромок образцов Al_2O_3 -TiC-керамики при плоском алмазном шлифовании определены основные виды и геометрические параметры выкрашиваний. Выявлена взаимосвязь геометрических параметров выкрашиваний с глубиной шлифования, продольной и поперечной подачи. Предложено объяснение значительного влияния режима шлифования и ориентации кромок образцов относительно продольной и поперечной подачи стола станка на морфологию кромок.

Ключевые слова: Al_2O_3 -TiC-керамика, алмазное шлифование, морфология кромок, шлифованная поверхность (ШП), боковая поверхность (БП).

ВВЕДЕНИЕ

Дефекты, образующиеся на кромках заготовок при механической обработке, снижают точность деталей, препятствуют сборке узлов, повреждают сопрягаемые поверхности и негативно влияют на эксплуатационные характеристики изделий [1]. Обработка шлифованием заготовок из хрупких керамических материалов сопровождается образованием на их кромках дефектов в виде выкрашиваний [2–6]. Стремление к повышению производительности изготовления деталей за счет интенсификации режимов шлифования сопровождается увеличением размеров этих выкрашиваний [7]. При этом снижение интенсивности режимов шлифования существенно повышает время обработки, что в отдельных случаях экономически неэффективно [8, 9].

Частично эту проблему удается решить за счет создания технологических методов минимизации степени дефектности кромок керамических заготовок. В частности, в работе [10] предложен способ уменьшения размеров выкрашиваний за счет применения кругов с конической «заходной» частью. Разработан также способ торцевого шлифования с планетарной кинематикой и последующей притиркой [11]. Эффективность применения метода дозированного распыления смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ), уменьшающего размеры выкрашиваний при плоском шлифовании заготовок из оксидной керамики, проанализирована в работе [12].

Другим подходом к решению существующей проблемы является изготовление фасок разных

формы и размеров на шлифованных поверхностях заготовок на следующем этапе технологического процесса [13–15]. Однако в настоящее время нормирование геометрии этих фасок затруднено из-за отсутствия научно обоснованных рекомендаций, что связано с недостаточной изученностью процесса формирования морфологии кромок керамических заготовок при шлифовании.

В МГТУ «Станкин» выполнены комплексные исследования природы образования выкрашиваний на кромках образцов из разных керамических материалов, а также влияния режимов плоского шлифования на их геометрию. Цель этих исследований — создание технологических рекомендаций по назначению геометрических параметров фаски и расчета припуска на обработку. Результаты этого исследования будут представлены в цикле статей, первая из которых посвящена обработке образцов Al_2O_3 -TiC-керамики, нашедшей широкое применение в качестве инструментального и конструкционного материала [16, 17].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Экспериментальные исследования выполнены с использованием оригинальной методики. В экспериментах применяли образцы Al_2O_3 -TiC-керамики размерами 12×12×4 мм с фаской размерами 0,2×45° на всех кромках (рис. 1, а) и шероховатостью поверхностей $Ra = 0,15 \div 0,2$ мкм. Наличие фаски обеспечивало отсутствие выкрашиваний шириной более 3 мкм на кромках образцов. Физико-механические свойства этой керамики приведены в статье [18].

Образцы обрабатывали на плоскошлифовальном станке модели ОШ-550 периферией алмазного круга 1А1 В2-01 100 % АС6 160/125 с применением СОЖ. Продольную подачу при шлифовании изменяли в диапазоне $S_{пр} = 5 \div 15$ м/мин, поперечную



В. В. Кузин
E-mail: kyzena@post.ru

в диапазоне $S_{\text{поп}} = 0,5 \div 1,5$ мм/ход, глубину шлифования в диапазоне $t = 0,01 \div 0,05$ мм при постоянной скорости круга $v_{\text{кр}} = 30$ м/с. На каждом режиме шлифовали 5 линейно расположенных образцов вдоль направления продольной подачи, кромки которых нумеровали относительно $S_{\text{пр}}$ и $S_{\text{поп}}$ стола станка (рис. 1, б). Видно, что противоположные кромки, расположенные параллельно направлению продольной подачи стола станка, имели номера 1 и 2 (далее № 1 / 2), а кромки, расположенные параллельно направлению поперечной подачи, — номера 3 и 4 (далее № 3 / 4).

Процесс шлифования включал два этапа: на первом этапе снимали припуск толщиной $t = 0,15$ мм для удаления фаски на кромках образца и создания стабильного теплового баланса в зоне обработки, на втором — выполняли 5 проходов с установленной глубиной шлифования. На последнем проходе алмазный круг перемещался в направлении от кромки № 1 к кромке № 2. Дефектность кромок, образованных шлифованной поверхностью (ШП) и боковыми поверхностями (БП) образцов Al_2O_3 -TiC-керамики, характеризовали шириной a выкрашиваний и углом β скалывания (рис. 2). Измерение a и β проводили с использованием при-



Рис. 1. Фаска на кромке образца (а) и схема шлифования (б)

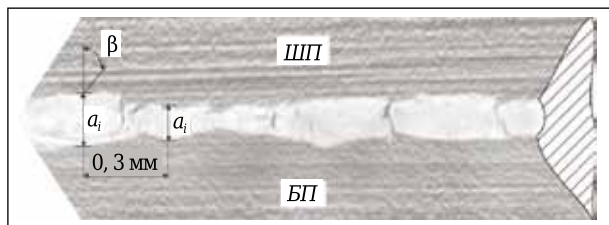


Рис. 2. Схема измерения ширины и угла скола выкрашиваний на кромках образцов

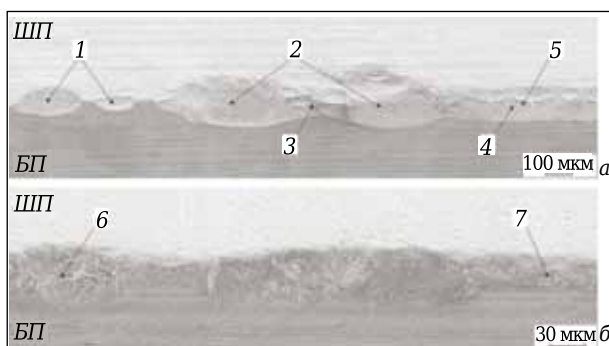


Рис. 3. Морфология кромок № 1 / 2 (а) и № 3 / 4 (б)

бора «MikroCAD premium» на всей длине (12 мм) кромок с интервалом 0,3 мм. Среднее значение ширины выкрашиваний на каждой кромке рассчитывали по результатам 200 измерений (40 измерений на каждом образце $\times$ 5 образцов). Морфологию поверхности выкрашиваний на кромках образцов изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 LMN.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ кромок образцов Al_2O_3 -TiC-керамики после шлифования показал их высокую дефектность из-за присутствия многочисленных выкрашиваний, ширина которых изменяется в широком диапазоне (17–150 мкм). На этот диапазон и, соответственно, среднюю ширину выкрашиваний существенно влияют параметры режима шлифования керамических образцов. Выявлена также однозначная корреляция ширины выкрашиваний на кромках керамических образцов с направлением и размером дефектов в их поверхностном слое на ШП [16]. Установлено, что морфология противоположных кромок, например кромок № 1 и 2, на образцах является практически идентичной. Однако морфологические рисунки взаимно перпендикулярных кромок, например кромок № 1 и 3, существенно отличаются друг от друга. Эти различия хорошо видны на микрофотографиях, показанных на рис. 3. Проанализируем морфологию кромок № 1 / 2 и № 3 / 4, а также специфику выкрашиваний на этих кромках.

Выкрашивания на кромках № 1 / 2 имеют форму фасеточных сколов эллипсной формы, большая ось которых ориентирована вдоль этих кромок (см. рис. 3, а). Эти сколы имеют четко очерченные границы как на ШП, так и на БП. Угол β для этих выкрашиваний составляет 40–50°, причем режим шлифования не приводит к его существенному изменению. Рельеф этих кромок имеет комбинированный морфологический рисунок, определяемый характерными формами выкрашиваний. Этими характерными формами являются малые сколы 1, между которыми имеются фрагменты бездефектной кромки; крупные сколы 2, «перекрывающие» друг друга посредством многочисленных мелких сколов, образующих «хребет» 3; цепочка сколов 4, имеющая достаточно стабильную ширину по всей длине. Малые сколы 1 имеют симметричную форму относительно «идеальной» кромки образца, а форма крупных сколов 2 и цепочки сколов 3 характеризуется некоторой вытянутостью в сторону ШП за счет присутствия многочисленных каскадов мелких сколов 5, образовавшихся на границе сопряжения с ШП. Эти каскады увеличивают ширину выкрашиваний, но не изменяют угол скалывания.

Выкрашивания на кромках № 3 / 4 имеют принципиально иной вид; их можно определить как хаотичные локальные разрушения керамики, произошедшие на пересечении двух поверхностей

(см. рис. 3, б). Видно, что выкрашивания образованы вырывами крупных конгломератов зерен из керамической матрицы, имеющих хаотичный вид с преобладанием эллипсной 6 и прямоугольной 7 формы. Эти локальные разрушения происходят под углом β более 60° , что определяет несимметричность их формы относительно «идеальной» кромки образца за счет большей вытянутости выкрашивания вдоль БП. Округление границ между выкрашиваниями на ШП придают морфологии кромок № 3 / 4 определенную «мягкость» линий; на БП границы имеют четкие контуры. В наибольшей степени эта особенность дефектной кромки проявляется на границе выкрашивание – ШП из перемещения пластически деформированного слоя на поверхность выкрашиваний со стороны ШП.

Анализ микрофотографий, показанных на рис. 4, позволяет детализировать морфологию кромок на образцах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiC}$ -керамики. Видно, что фасеточные сколы на кромке № 1 образовались в непосредственной близости от впадин, сформировавшихся на ШП керамических образцов в результате микрорезания единичными алмазными зернами (см. рис. 4, а). В частности, граница мелкого скола 1 проходит по дну впадины 2, а его боковые поверхности сформированы поперечными трещинами, зародившимися при образовании этой впадины. Образование крупного скола 3 также связано с впадиной 4, причем поверхность этого фасеточного скола имеет сложный пространственный вид, что свидетельствует об участии в его происхождении большого числа трещин, развивающихся по сложным траекториям под действием комплекса термо-механических нагрузок при шлифовании. Характерные признаки выкрашивания на кромке № 3 показаны на рис. 4, б. Видно, что наиболее удаленная точка поверхности выкрашивания по ШП совпадает с дефектом «углубление» 5 на ШП, а локальное разрушение керамики происходит на границе выкрашивание – ШП с участием пластически деформированного слоя 6, который «наваливается» на исходную структуру керамики 7. Установлено, что наиболее существенно на процесс разрушения кромок № 3 / 4 влияют дефекты в виде впадин, образовавшиеся на ШП керамических образцов.

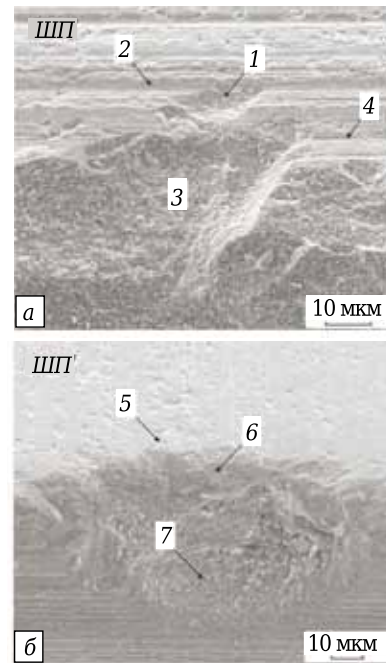


Рис. 4. Морфология поверхности скола на кромке № 1 (а) и выкрашивания на кромке № 3 (б)

Столь существенная разница в морфологии кромок № 1 / 2 и № 3 / 4 определяется разными условиями разрушения керамики, зависящими от процессов, протекающих на ШП. Поверхностные дефекты, образовавшиеся на ШП в непосредственной близости от кромок, являются концентраторами микронапряжений в поверхностном слое керамики, которые инициируют образование выкрашиваний. При шлифовании $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiC}$ -керамики такими дефектами являются впадины, оказывающие наибольшее влияние, а также поперечные трещины, углубления и области локальных разрушений [18]. Следует отметить, что направление впадин на ШП совпадает с расположением кромок № 1 / 2 на образцах, а на кромках № 3 / 4 их траектории пересекаются под прямым углом.

На рис. 5 показаны зависимости влияния параметров режима шлифования на среднюю ширину выкрашиваний на разных кромках образцов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiC}$ -керамики. Видно, что параметры режима шлифования существенно влияют на a на всех кромках образ-

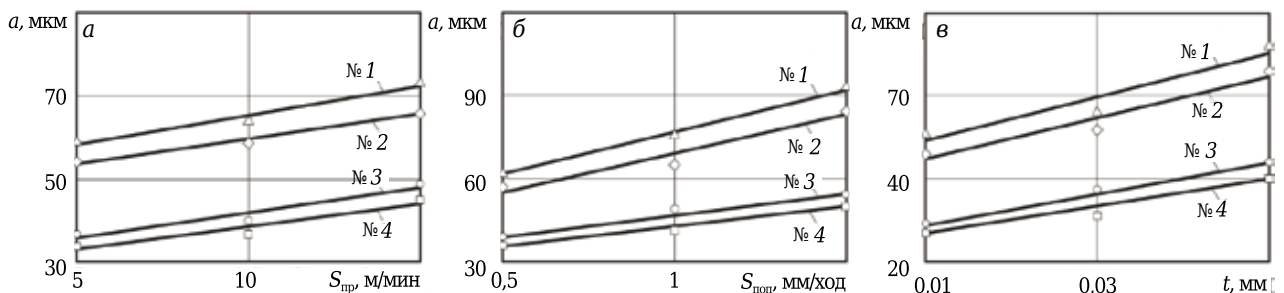


Рис. 5. Влияние $S_{\text{пр}}$ (а), $S_{\text{поп}}$ (б) и t (в) на среднюю ширину a выкрашиваний на кромках № 1 – № 4

цов, причем интенсификация режима шлифования приводит к ее увеличению. С повышением $S_{\text{пр}}$ в диапазоне 5–15 м/мин ($S_{\text{поп}} = 0,8$ мм/ход, $t = 0,04$ мм) a увеличивается от 59 до 73, от 54 до 66, от 37 до 49 и от 34 до 45 мкм на кромках № 1–№ 4 соответственно (см. рис. 5, а). При увеличении $S_{\text{поп}}$ в диапазоне 0,5–1,5 мм/ход ($S_{\text{пр}} = 12$ м/мин, $t = 0,04$ мм) a возрастает от 62 до 93, от 57 до 85, от 39 до 55 и от 36 до 50 мкм на кромках № 1–№ 4 соответственно (см. рис. 5, б). С повышением t в диапазоне 0,01–0,05 мм ($S_{\text{пр}} = 12$ м/мин, $S_{\text{поп}} = 0,8$ мм/ход) a увеличивается от 51 до 72, от 46 до 66, от 29 до 44 и от 27 до 40 мкм на кромках № 1–№ 4 соответственно (см. рис. 5, в).

Очевидно, различия в значениях ширины выкрашиваний на противоположных кромках (№ 1 и 2, № 3 и 4) связаны с неодинаковым сочетанием термических и силовых нагрузок при входе алмазного круга в контакт с керамикой и последующем выходе из контакта на последнем проходе. В соответствии с методикой исследования пятый (последний) проход при шлифовании, формирующий окончательную морфологию кромок образца, начинался с «врезания» в образец по кромке № 1. В этот момент на «холодный» керамический образец действуют ударные силовые нагрузки со стороны алмазных зерен, что приводит к формированию в поверхностном слое керамики экстремально высокой неоднородности микронапряжений [19]. В этих условиях резко увеличивается вероятность зарождения и роста хрупких трещин на кромке № 1.

В последующий момент времени происходят практически мгновенное повышение температуры в поверхностном слое керамики и стабилизация теплового баланса в зоне шлифования. Тепловой фактор оказывает благоприятное влияние на неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики, в том числе с дефектами, и, соответственно, уменьшает вероятность появления и роста трещин [20–22]. В этих условиях (комбинированное действие силовых и тепловых нагрузок на поверхностный слой керамики) осуществляется выход алмазного круга из контакта с образцом по кромке № 2. Результаты численных экспериментов, полученные в работе [23], позволяют предположить, что снижение микронапряжений в поверхностном слое керамики, а также их неоднородности является основной причиной того, что ширина выкраши-

ваний на кромке № 2 меньше, чем на кромке № 1. Аналогичным образом можно объяснить разницу в ширине выкрашиваний на кромках № 3 и 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментальных исследований, выполненных с использованием оригинальной методики, установлено, что при плоском алмазном шлифовании образцов Al_2O_3 –TiC-керамики на их кромках образуются многочисленные выкрашивания разной формы и размеров. Эти выкрашивания определяют морфологию кромок образцов. Установлено, что выкрашивания на кромках № 1 / 2 имеют вид фасеточных сколов, а на кромках № 3 / 4 образованы за счет вырывов крупных конгломератов зерен из керамической матрицы. Размеры выкрашиваний изменяются в широком диапазоне, причем их ширина зависит от ориентации кромок образца относительно продольной и поперечной подачи стола станка при шлифовании. Среднее значение ширины выкрашиваний на кромках № 1 и 2 больше, чем на кромках № 3 и 4, в 1,7 раза, а на кромках № 1 и 3 больше в среднем на 7 — 11 %, чем на кромках № 2 и 4. Угол скалывания для выкрашиваний на кромках № 1 / 2 составляет 40–50°, на кромках № 3 / 4 — 60°.

С интенсификацией режима шлифования среднее значение ширины выкрашиваний увеличивается на всех кромках Al_2O_3 –TiC-керамики. С увеличением $S_{\text{пр}}$ от 5 до 15 м/мин значение a увеличивается на кромках № 1 и 2 в 1,2 раза, на кромках № 3 и 4 в 1,3 раза. Увеличение $S_{\text{поп}}$ от 0,5 до 1,5 мм/ход приводит к возрастанию a в 1,5 раза на кромках № 1 и 2 и в 1,4 раза на кромках № 3 и 4. С увеличением t от 0,01 до 0,05 мм a возрастает на кромках № 1 и 2 в 1,4 раза, на кромках № 3 и 4 в 1,5 раза. Столь существенные различия в морфологии кромок образцов Al_2O_3 –TiC-керамики связаны с термомеханической напряженностью локальных объемов керамики, находящихся в зоне действия нагрузок, генерируемых алмазным кругом при шлифовании.

Настоящая работа поддерживается Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания МГТУ «СТАНКИН» в сфере научной деятельности (регистрационный номер проекта 9.1372.2017).

Библиографический список

1. **Лосев, А. В.** Необходимость использования отделочно-зачистных технологий в машиностроении / А. В. Лосев, О. А. Лосева, Ю. С. Дмитриевская // Металлообработка. — 2010. — № 1 (49). — С. 2–9.
2. **Kun, Li.** Surface / subsurface damage and the fracture strength of ground ceramics / Li Kun, T. Warren Liao // J. Mater. Proc. Tech. — 1996. — Vol. 57. — P. 207–220.

3. **Кузин, В. В.** Технология механической обработки деталей из высокоогнеупорной керамики на основе нитрида кремния / В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2006. — № 8. — С. 19–24.

Kuzin, V. V. Technology for machining high-refractory ceramic parts based on silicon nitride / V. V. Kuzin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 4. — P. 204–208.

4. **El-Wardany, T.** Optimum process parameters to produce green ceramic complex parts / *T. El-Wardany, R. Barth, J. Holowczak [et al.]* // CIRP Annals – Manufacturing Technology. — 2009. — Vol. 58. — P. 109–112.
5. **Kuzin, V. A.** A model of forming the surface layer of ceramic parts based on silicon nitride in the grinding process / *V. Kuzin* // Key Eng. Mat. Precision Machining. — 2012. — Vol. 496. — P. 127–131.
6. **Liang, Xiaohu.** Fractal analysis of engineering ceramics ground surface / *Xiaohu Liang, Bin Lin, Xuesong Han, Shangong Chen* // Appl. Surf. Sci. — 2012. — Vol. 258. — P. 6406–6415.
7. **Кузин, В. В.** Повышение эксплуатационной стабильности режущих инструментов из нитридной керамики за счет оптимизации условий их заточки / *В. В. Кузин* // Вестник машиностроения. — 2003. — № 12. — С. 41–45.
- Kuzin, V. V.** Increasing the operational stability of nitride-ceramic cutters by optimizing their grinding conditions / *V. V. Kuzin* // Russian Engineering Research. — 2003. — Vol. 23, № 12. — P. 32–36.
8. **Шкарупа, И. Л.** Механическая обработка керамических материалов на основе оксида алюминия, нитрида и карбида кремния / *И. Л. Шкарупа, Д. А. Климов* // Стекло и керамика. — 2004. — № 6. — С. 16–18.
9. **Кузин, В. В.** Технологические особенности алмазного шлифования деталей из нитридной керамики / *В. В. Кузин* // Вестник машиностроения. — 2004. — № 1. — С. 37–41.
- Kuzin, V. V.** Technological aspects of diamond grinding of the nitride ceramics / *V. V. Kuzin* // Russian Engineering Research. — 2004. — Vol. 24, № 1. — P. 23–28.
10. **Рогов, В. А.** Сравнительный анализ механической обработки сверхтвердых керамических материалов шлифованием / *В. А. Рогов, М. И. Шкарупа* // Технология машиностроения. — 2009. — № 5 (83). — С. 12–16.
11. **Волосова, М. А.** Исследование влияния комбинированной поверхностной обработки на физико-механические характеристики оксидной и нитридной режущей керамики / *М. А. Волосова* // Вестник МГТУ «СТАНКИН». — 2013. — № 2. — С. 39–43.
12. **Etami, M.** Investigating the effects of liquid atomization and delivery parameters of minimum quantity lubrication on the grinding process of Al_2O_3 engineering ceramics / *M. Etami, M. H. Sadeghi, Ahmed A. D. Sarhan* // Journal of Manufacturing Processes. — 2013. — Vol. 15. — P. 374–388.
13. **Wang, J.** Modeling the dependency of edge chipping size on the material properties and cutting force for rotary ultrasonic drilling of brittle materials / *J. Wang, P. Feng, J. Zhang [et al.]* // International Journal of Machine Tools and Manufacture. — 2016. — Vol. 101. — P. 18–27.
14. **Кузин, В. В.** Особенности эксплуатации канавочных резцов с керамическими пластинами при обработке деталей из закаленных сталей / *В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Ю. Федоров, С. Ю. Федоров* // Вестник машиностроения. — 2012. — № 8. — С. 73–77.
- Kuzin, V. V.** Performance of Channel Cutters with Ceramic Plates in Machining Quenched Steel / *V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. Yu. Fedorov, S. Yu. Fedorov* // Russian Engineering Research. — 2013. — Vol. 33, № 1. — P. 24–28.
15. **Ventura, C. E. H.** Strategies for grinding of chamfers in cutting inserts / *C. E. H. Ventura, J. Köhler, B. Denkena* // Precision Engineering. — 2014. — Vol. 38. — P. 749–758.
16. **Кузин, В. В.** Инструментальное обеспечение высокоскоростной обработки резанием / *В. В. Кузин, С. Ю. Федоров, М. Ю. Федоров [и др.]* // Вестник машиностроения. — 2005. — № 9. — С. 46–50.
- Kuzin, V. V.** Tooling for high-speed cutting / *V. V. Kuzin, S. I. Dos'ko, V. F. Popov [et al.]* // Russian Engineering Research. — 2005. — Vol. 25, № 9. — P. 20–25.
17. **Кузин, В. В.** Эффективное применение высокоплотной керамики для изготовления режущих и деформирующих инструментов / *В. В. Кузин* // Новые огнеупоры. — 2010. — № 12. — С. 13–19.
- Kuzin, V. V.** Effective use of high density ceramic for manufacture of cutting and working tools / *V. V. Kuzin* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 6. — P. 421–426.
18. **Кузин, В. В.** Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности Al_2O_3 -TiC-керамики / *В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров* // Новые огнеупоры. — 2016. — № 9. — С. 63–68.
- Kuzin, V. V.** Correlation of diamond grinding regimes with Al_2O_3 -TiC-ceramic surface condition / *V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 57, № 5. — P. 520–525.
19. **Кузин, В. В.** Неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики под действием внешней нагрузки. Часть 1. Влияние сложного механического нагружения / *В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, В. Н. Ермолин* // Новые огнеупоры. — 2013. — № 10. — С. 47–51.
- Kuzin, V. V.** Stress inhomogeneity in a ceramic surface layer under action of an external load. Part 1. Effect of complex mechanical loading / *V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, V. N. Ermolin* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 416–419.
20. **Кузин, В. В.** Неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики под действием внешней нагрузки. Часть 2. Влияние тепловой нагрузки / *В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, В. Н. Ермолин* // Новые огнеупоры. — 2013. — № 12. — С. 35–39.
- Kuzin, V. V.** Stress inhomogeneity in a ceramic surface layer under action of an external load. Part 2. Effect of thermal loading / *V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, V. N. Ermolin* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 54, № 6. — P. 497–501.
21. **Кузин, В. В.** Неоднородность напряжений в поверхности оксидно-карбидной керамики с развитым рельефом под действием теплового потока / *В. В. Кузин, М. Р. Портной, С. Ю. Фёдоров* // Новые огнеупоры. — 2015. — № 10. — С. 63–66.
- Kuzin, V. V.** Stress inhomogeneity in oxide-carbide ceramic surface with developed relief under action of heat flow / *V. V. Kuzin, M. R. Portnoi, S. Yu. Fedorov* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 56, № 5. — P. 557–560.
22. **Kuzin, V.** Effect of thermal loading on stresses in defective surface layer of ceramics / *V. Kuzin, S. Grigor'ev, M. Portnoi* // Applied Mechanics and Materials. — 2016. — Vol. 827. — P. 189–192.
23. **Кузин, В. В.** Неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики под действием внешней нагрузки. Часть 4. Совместное действие силовых и тепловых нагрузок / *В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, В. Н. Ермолин* // Новые огнеупоры. — 2014. — № 2. — С. 29–34.
- Kuzin, V. V.** Stress inhomogeneity in a ceramic surface layer under action of an external load. Part 4. Combined effect of force and thermal loads / *V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, V. N. Ermolin* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 1. — P. 40–44. ■

Получено 24.04.17

© В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров,
С. Н. Григорьев, 2017 г.



УДК 666.76+669].061.3(470)

XV МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ (6–7 апреля 2017 г.)



В Москве, в НИТУ МИСиС 6–7 апреля 2017 г. состоялась пятнадцатая Международная конференция огнеупорщиков и металлургов, организованная НИТУ МИСиС и Группой «Магnezит».

ТЕМАТИКА КОНФЕРЕНЦИИ:

- **Металлургия и высокотемпературные процессы**
- **Огнеупорные и керамические материалы и изделия**
- **Сырьевые материалы и технологии огнеупоров и керамики**
- **Эксплуатация высокотемпературных агрегатов и служба огнеупоров**
- **Энергоэффективность металлургических процессов**

В работе конференции принимали участие руководители и ведущие специалисты крупных огнеупорных предприятий России — ОАО «Комбинат «Магnezит», АО «Боровичский комбинат огнеупоров», ОАО «Первоуральский динасовый завод», ОАО «Богдановичские огнеупоры»; металлургических предприятий России — ПАО НЛМК, АО ЕВРАЗ ЗСМК, ОАО ЕВРАЗ НТМК, ОАО ЧМК, ОАО ММК, АО «Уральская сталь», ПАО «Северсталь», АО «Волгоградский МК «Красный Октябрь», «Казогнеупор»; научно-технических центров, научно-исследовательских и учебных институтов — НТЦ «Бакор», Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Санкт-Петербургского государственного технологического

института, Уральского федерального университета, Южно-Уральского государственного университета, РХТУ имени Д. И. Менделеева, Саратовского государственного технического университета им. Ю. А. Гагарина, Московского авиационного института, Московского государственного строительного университета, НИИ химии Нижегородского государственного университета, Вильнюсского технического университета им. Гедиминаса (Литва), а также научно-производственных предприятий, объединений и фирм, производящих сырье, огнеупорные и теплоизоляционные материалы и изделия, вспомогательные материалы, приборы и оборудование для огнеупорного производства, а также зарубежных фирм и их представительств в России.

• Конференцию открыл проректор по науке и инновациям НИТУ МИСиС д. т. н. профессор **М. Р. Филонов**.

• В работе конференции приняла участие делегация Группы «Магnezит», которую возглавил **Л. М. Аксельрод**, технический директор компании, председатель оргкомитета конференции. Он выступил с докладом «Черная металлургия, огнеупорные материалы: реальность и прогнозы». От Группы «Магnezит» выступили также **А. О. Мигашкин** (А. О. Мигашкин, Т. В. Ярушина) с докладом «Рабочая футеровка сталеразливочных ковшей. Варианты» и **И. В. Кушнерев** (И. В. Кушнерев, Л. М. Аксельрод) с докладом «Современные методы моделирования высокотемпературных систем».

• О разработке эффективных огнеупоров для металлургических агрегатов, в том числе неформованных и теплоизоляционных материалов, их эксплуатации в агрегатах черной металлургии рассказали **Д. А. Коротаев** (ОАО «Динур») в докладе «Огнеупорные материалы ОАО «Динур». Новые направления», **Н. С. Мамонова** (И. В. Егоров, Н. С. Мамонова, ООО «Кералит») в докладе «Новые разработки компании «Кералит»,

А. Ю. Мартъянов (А. Ю. Мартъянов, С. Ю. Лебедев, ОАО «Суходоложский огнеупорный завод», ООО «Морган Термал Керамикс Сухой Лог») в докладе «Современные волокнистые теплоизоляционные материалы для эффективной высокотемпературной теплоизоляции элементов промышленных технологических агрегатов и их преимущества», **Э. О. Аймбетова** (Б. Н. Сатбаев, А. И. Кокетаев, Э. О. Аймбетова, Н. Т. Шалабаев, С. Б. Сатбаев, Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан) в докладе «Перспективы использования шлаков металлургических производств для производства корундовой керамики», **А. В. Витовский** (ООО «ТД «БКО») в докладе «Комплексные поставки огнеупоров производства АО «БКО» для металлургических агрегатов», **Т. Ю. Ермохина** (А. В. Амелин, А. В. Календа, Т. Ю. Ермохина, АО ЕВРАЗ ЗСМК) в докладе «Опыт эксплуатации футеровки сталеразливочных ковшей в условиях ККЦ № 2 АО «ЕВРАЗ ЗСМК», **В. М. Куцевалов** (АО «Уральская сталь») в докладе «Увеличение стойкости сталеразливочных ковшей», **И. В. Лобанова, А. А. Гончаров** (И. В. Лобанова, А. В. Календа, А. В. Амелин, Р.

Фехнер, У. Голла, Д. В. Крутиков, П. Вольф, К. Бельмаз, А. А. Гончаров, АО ЕВРАЗ ЗСМК, компания «Weerulin-Corwintec», ООО «Энерготехсинтез») в докладе «Результаты исследования температурного режима сушки и разогрева промежуточных ковшей сортовой МНЛЗ ККЦ-2 АО ЕВРАЗ ЗСМК», **В. А. Непомнящих** (В. А. Непомнящих, В. А. Богданов, Д. В. Бойков, С. В. Фейлер, Е. П. Кузнецов, ООО «Сибпроект», АО ЕВРАЗ ЗСМК, Сибирский государственный индустриальный университет) в докладе «Применение в электросталеплавильном производстве магнезиальных материалов на основе брусита».

Тезисы докладов И. В. Кушнерова, Н. С. Мамоновой, Э. О. Аймбетовой, Т. Ю. Ермохиной, И. В. Лобановой и В. А. Непомнящих опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 3 за 2017 г.

• О применении собственных разработок для агрегатов металлургического производства доложили представители компаний и предприятий — производителей высококачественных огнеупорных изделий, бетонов, теплоизоляционных изделий, теплоизолирующих смесей и гранулированных ШОС, а также создатели современных сталеразливочных систем, оборудования для измельчения, для механической обработки огнеупоров, для аналитического и испытательного контроля в огнеупорной промышленности: **А. С. Патраков** (компания «Севен Рефракториз») в докладе «Арматурный слой футеровки главного желоба доменной печи», **Д. Е. Денисов** (компания «Алитер-Акси») в докладе «Элементы промышленных печей, футерованные огнеупорными бетонами», **О. Б. Воронина** (Е. П. Бондаренко, О. Б. Воронина, М. В. Агишева, ООО ТПП

«Феррокомплекс») в докладе «Влияние качества сырьевых материалов на физико-механические и эксплуатационные свойства огнеупорных бетонов», **А. А. Чернышев** (А. А. Коростелёв, А. А. Чернышев, Н. С. Съёмщиков, А. Е. Сёмин, Г. И. Котельников, ООО «ВПО Сталь», НИТУ МИСиС) в докладе «Снижение неметаллических включений в стали при непрерывной разливке», **Р. В. Зубащенко** (Р. В. Зубащенко, В. И. Кузин, ЗАО «ПКФ «НК») в докладе «Опыт применения высокотемпературных теплоизоляционных изделий производства ЗАО «ПКФ «НК» в футеровке тепловых агрегатов», **А. А. Косолапов** (А. А. Косолапов, М. В. Максимов, К. Лундград, М. Дженсен, ООО «СКАМОЛ РУС») в докладе «Экономическая эффективность применения плотной диатомовой теплоизоляции», **А. П. Богун** (ООО «ИЗО-МЕТИКА») в докладе «Применение теплоизолирующих алюмосиликатных гранулированных и высокоосновных порошкообразных теплоизолирующих смесей для защиты зеркала металла в сталеразливочных и чугуновозных ковшах», **И. А. Третьяков** (И. А. Третьяков, Л. В. Миронова, К. А. Сенчева, ООО «МетОгнеупор») в докладе «Влияние микроструктуры на термостойкость спеченных и плавящихся заполнителей на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ », **А. Ау** (А. Ау, А. В. Разуваев, И. А. Чугунова, ООО «Интокаст Рус») в докладе «Производство гранулированных ШОС по немецкой технологии в условиях российского рынка — успешное импортозамещение», **Е. И. Гордеев** (В. И. Золотухин, Е. И. Гордеев, Д. А. Провоторов, А. Г. Головкин, ООО НПП «Вулкан-ТМ») в докладе «Новые разработки НПП «Вулкан-ТМ» в производстве огнеупоров», **В. А. Войтович** (НИИ химии Нижегородского государственного университета) в докладе «Перспективы использования аппара-



тов вихревого слоя в производстве огнеупоров», **С. И. Церман** (С. И. Церман, А. В. Беляков, ООО «Дельта» ГК «Адель», РХТУ им. Д. И. Менделеева) в докладе «Модульный принцип конструирования, изготовления и применения алмазного инструмента на базе «умных» сегментов», **А. Е. Букреев** (ООО «Термо Техно Инжиниринг») в докладе «Новые методы и оборудование ООО «Термо Техно Инжиниринг» для аналитического и испытательного контроля в огнеупорной промышленности».

• На конференции были затронуты вопросы, касающиеся разработки и использования перспективных сырьевых материалов. С докладами по сырьевым материалам выступили: **И. В. Шадёркин** (ООО «Ключевская обогатительная фабрика») — «Техногенное месторождение глиноземистых шлаков как источник сырья для огнеупорной и металлургической промышленности», **А. В. Гороховский** (А. В. Гороховский, Д. В. Мещеряков, Х. И. Эскаланте-Гарсия, И. Н. Бурмистров, Саратовский государственный технический университет имени Ю. А. Гагарина) — «Огнеупорные материалы на основе полититаната калия и перспективы их использования», **В. Н. Мерзляков** (В. А. Перепелицын, В. Н. Мерзляков, В. В. Кочетков, Е. В. Панов, Уральский федеральный университет, ООО «Цеолит», ОАО «Динур») — «Комплексная переработка техногенного цирконийсодержащего сырья».

Тезисы докладов Д. В. Денисова, А. А. Чернышева, Р. В. Зубашенко, А. А. Косолапова, А. П. Богуна, И. А. Третьякова, А. Ау, В. А. Войтовича, С. И. Цермана, А. Е. Букреева и В. Н. Мерзлякова опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 3 за 2017 г.

• На конференции выступили известные ученые — д. т. н. **И. Д. Кашеев** (И. Д. Кашеев, К. Г. Земляной, Уральский федеральный университет) с докладом «Производство шпинели» и д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын** (В. А. Перепелицын, А. М. Гороховский, Л. В. Остряков, М. Н. Дунаева, А. Ю. Колобов, Уральский федеральный университет, ОАО «Динур») с докладом «Фазовые превращения бетонов системы $Al_2O_3-SiC-C$ при испытании на шлакоустойчивость», а также сотрудники институтов РАН и высших учебных заведений: **А. М. Столин** (А. М. Столин, П. М. Бажин, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН) с докладом «Получение огнеупорных плит и слоистых композитов методом свободного СВС-сжатия», **Я. Л. Кац** (Я. Л. Кац, М. В. Краснянский, Д. И. Юсупов, ВНИИ-метмаш, НИТУ МИСиС, ОИВТ РАН) с докладом «Высокотемпературный нагрев футеровки сталеразливочных ковшей», **С. А. Ситников** (Московский авиационный институт) с докладом «Разработка технологии трехмерной печати

образцов композиционной керамики на основе нитрида кремния», **В. В. Козлов** (В. В. Козлов, С. А. Суворов, Т. Б. Чистякова, И. В. Новожилова, Санкт-Петербургский государственный технологический институт) с докладом «Архитектура компьютерной системы для проектирования фракционного и фазового состава огнеупорных бетонов», **С. А. Поморцев** (И. Д. Кашеев, К. Г. Земляной, А. В. Чевычелов, А. Г. Валуев, С. А. Поморцев, Уральский федеральный университет, ООО «Огнеупор») с докладом «Свойства периклазоуглеродистых огнеупоров, сформированных новым способом», **Н. Е. Посаднова** (В. А. Абызов, Е. Н. Ряховский, Н. Е. Посаднова, Южно-Уральский государственный университет, ООО «Уралбоксит») с докладом «Фосфатные жаростойкие клеи и газобетон на основе дисперсных алюмосиликатных и высокоглиноземистых промышленных отходов», **Р. Стонис** (Р. Стонис, В. Антонович, Е. Шкамат, А. Куджма, Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса, Литва) с докладом «Влияние замораживания на свойства огнеупорных бетонов».

Доклад И. Д. Кашеева и тезисы докладов В. А. Перепелицына, А. М. Столина, Я. Л. Каца, В. В. Козлова, С. А. Поморцева, Н. Е. Посадновой и Р. Стониса опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 3 за 2017 г.

• Представителями зарубежных фирм на конференции были сделаны доклады, касающиеся свойств андалузито- и муллитосодержащих минералов и их применения в огнеупорной промышленности, реологии огнеупорных бетонов на основе глинозема и шпинели, новейших разработок огнеупорных материалов для доменных и вращающихся печей, создания экологически безопасных огнеупорных изделий из водных шламов, а также оборудования для подготовки огнеупорных смесей и изготовления футеровки тепловых агрегатов, автоматизации огнеупорных работ: «Свойства андалузито- и муллитосодержащих минералов и их применение в огнеупорной промышленности» (**Д. Фрулли**, компания «Imerys Refractory Minerals», Франция), «Реология огнеупорных бетонов с высокими эксплуатационными характеристиками на основе глинозема и шпинели» (**М. Шнабель**, компания «Almatis GmbH», Германия), «Представление завода 2 — производителя огнеупорных материалов для доменных цехов» (**Л. Хатрны**, компания «SEEIF Ceramic»), «Развитие огнеупорных материалов для зоны спекания вращающихся печей» (**Я. Шерба**, «AGH University», Польша), «Экологически безопасные огнеупорные изделия из водных шламов как альтернатива диатомитовым теплозащитным огнеупорам» (**И. М. М. Эвайс**, Central Metallurgical R&D Institute, Египет), «Применение смесителя «Айрих» серии D23 для подготовки высококаче-

ственных сухих огнеупорных смесей» (**Ш. Вучич**, компания «*Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co. KG*», Германия), «Современное футеровочное оборудование для тепловых агрегатов металлургической промышленности» (**А. С. Спицин**, компания «*Bricking Solutions*», США), «Прогрессивное оборудование для изготовления и обслуживания монолитных футеровок тепловых агрегатов» (**Й. Шенер**, компания «*VGH Viktoria Garten Hüttenindustribedarf AG*», Германия), «Автоматическая оптимизация процессов и различные виды аутсорсинга огнеупорных работ» (**Ш. Пишек**, компания «*RHI AG*», Австрия).

Доклады Д. Фрулли и М. Шнабель, тезисы докладов И. М. М. Эвайса, А. С. Спицына и Й. Шенера опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 3 за 2017 г.

• С заключительным словом выступил член оргкомитета конференции Л. М. Аксельрод. На конференции зарегистрированы 254 участника из 108 предприятий из десяти стран. В конференции приняли участие делегации России, Украины, Казахстана, а также Германии, Люксембурга, США, Франции, Австрии, Польши, Чехии и Египта. Всего было заслушано 44 доклада. В адрес редакции журнала «Новые огнеупоры» пришло 103 тезиса, которые опубликованы в специальном выпуске журнала № 3 за 2017 г. Презентации некоторых докладов будут представлены на сайте НИТУ МИСиС www.kom.misis.ru в разделе «Размещение материалов конференции». Доклады, поступившие от авторов в редакцию журнала «Новые огнеупоры», будут опубликованы в последующих номерах журнала.

Далее были подведены итоги конкурса «Молодые специалисты». Победителем конкурса стал В. В. Числавлев (Сибирский федеральный университет).

В заключение был принят проект решения конференции в связи с тревожной ситуацией, связанной с подготовкой кадров для огнеупорной отрасли:

1. Прекращен выпуск инженеров (специалистов), а вместо них предлагают бакалавров и магистров. Подготовка бакалавров явно недостаточна для полноценной работы на предприятиях отрасли. Магистры же предназначены для научной работы и не очень подходят для работы на предприятии.

2. Реформа, проводимая под лозунгом оптимизации работы вузов, сводится к объединению специализированных кафедр и сокращению преподавателей, а их выпускники работают на наших предприятиях. Такая оптимизация приводит к понижению качества выпускников.

3. Современные правила приема приводят к тому, что кафедры, выпускающие огнеупорщиков, не могут набрать требуемое промышленностью число выпускников.

В связи с изложенным конференция обращает внимание Минобрнауки и РППС на указанные проблемы и просит исправить допущенную ошибку и вернуться к выпуску инженеров (специалистов), а также прекратить реформу, приводящую к фактической ликвидации кафедр, выпускающих огнеупорщиков. ■

Получено 28.04.17

© **Г. Г. Гаверик** (ООО «Функциональные наноматериалы»), 2017 г.
Фото — **Т. П. Кошкина**

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



The International Nanotech & NanoScience Conference and Exhibition

NANOTECH FRANCE 2017

June 28 - 30, 2017 | Paris, France

Nanotechnology for a better world

Nanotech 2017 — конференция и выставка по наноматериалам
28–30 июня 2017 г. г. Париж, Франция

www.nanotechfrance.com



М. Р. Филонов



Л. М. Аксельрод



В. М. Куцевалов



А. О. Мигашкин



А. В. Витовский



Т. Ю. Ермохина



Р. Фехнер



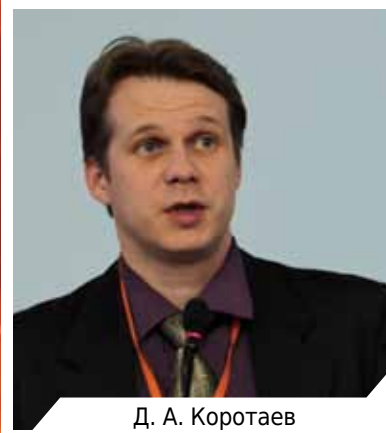
А. А. Гончаров



И. В. Лобанова



Н. С. Мамонова



Д. А. Коротаев



Ш. Пишек



Д. Е. Денисов



В. А. Перепелицын



А. Патраков



А. А. Чернышев



М. Шнабель



Й. Шенер



И. А. Третьяков



В. В. Козлов



И. С. Концуров, Ш. Вучич



А. Ау



Я. Щерба



Л. Хатрны



И. В. Шадеркин



Д. Фрулли



А. Ю. Мартъянов



А. М. Столин



В. А. Войтович



И. Д. Кашцев



А. С. Спицин



Р. Стонис



Р. В. Зубашенко



А. В. Гороховский



В. Н. Мерзляков



И. В. Кушнерев



О. Б. Воронина



А. А. Косолапов



Н. Е. Посаднова



А. П. Богун



Е. И. Золотухин



А. Е. Букреев



В. А. Непомнящих



С. А. Ситников



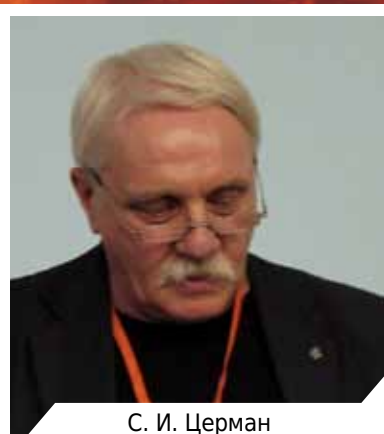
Я. Л. Кац



И. М. М. Эвайс



С. А. Поморцев



С. И. Церман



Э. О. Аймбетова



Награждения победителя конкурса



В. В. Числавлев



Подведение итогов конференции





ABSTRACTS

UDC 666.974.2:666.762.1]:621.746.329.047

Refractory aggregate selection for the CCM's tundish's concrete partitions manufacturing

Vdovin K. N., Tochilkin V. V., Pivovarova K. G., Feoktistov N. A. // New Refractories. — 2017. — No 5. — P. 3–6.

The possibility is regarded in the article for the CCM's tundish's concrete partitions manufacturing using the less costly materials. It was shown that the refractory materials which slow up the hydration are very important for the high quality concrete production. Besides one should use the metallurgy industry wastes which reduce significantly the price of the refractory bricks. Ill. 3. Ref. 10. Tab. 2.

Key words: continuous casting machine (CCM), tundish, tundish partitions, concrete mixture, high-alumina cement (HAC), crushed slag, hydration.

UDC 553.042.002.68:666.76.001.8]:549.6

Secondary mineral resources for refractory production. Part I. Silica technological materials

Perepelitsyn V. A., Kapustin F. L., Ponomarenko A. A., Zemlyanov K. G., Ponomarenko Z. G., Yakovleva L. P., Rechneva L. A., Kolobov A. Yu. // New Refractories. — 2017. — No 5. — P. 7–16.

An option for the technological refractory raw materials chemical and mineral classification is proposed. Four large-scale secondary man-made mineral formations of mostly siliceous composition are regarded in the article. The non-waste technology for the reject products handling which gives the enriched raw materials for preparation of the ZKV-97 quartzite aggregate, building rocks, gravel and sand was developed. The fitness was determined of the silica wastes fine-grained fraction (the concentration tailings) for the preparation of the molding materials, filter building materials, as well as for acting in the way of the raw materials for container glass and other items. It was shown that the using molding sand's regeneration products can be applied for the high quality coke silica bricks preparation. The integrated study of micro silica was carried out and on base of this investigation the promising trends of its utilization were proposed. Ill. 5. Ref. 9. Tab. 10.

Key words: silica, non-standard quartzite, concentration tailings, molding sand, micro silica, technological raw materials, secondary mineral resources.

UDC 66.041.3-65:691.365

Energy efficiency improvement for the vermiculite kilns by using the «zero» non-electric modules

Nizhegorodov A. I., Zvezdin A. V. // New Refractories. — 2017. — No 5. — P. 17–22.

The improvement of the energy efficiency of the electric kilns with module release is regarded taking into account the heat energy of foamed vermiculite grains' exergy. To create the favorable conditions for the stored heat transformation into the grains' closing dehydration and for the grain's structure forming so called «zero» non-electric module was introduced into the kiln structure. Unlike the other variants this additional module is vibrationally-active and provides the foamed vermiculite grains motion by means of single-layer continuous flow without any breaks and gaps. This flow structure allows the most effective using of the heat stored by both the vermiculite and the inert materials. Ill. 5. Ref. 18.

Key words: vermiculite, vermiculite exergy, electric kiln with module release, vibrationally-active «zero» module, vermiculite one-layer continuous flow.

UDC 666.762.2(091)

Half a century development of the domestic quartz ceramics industry. Part 2

Pivinskii Yu. E. // New Refractories. — 2017. — No 5. — P. 23–30.

The development and implementation of the quartz ceramics technology for the rocket-and-space industry, and further for the steel casting and for the other purposes refractories are the unparalleled examples of the science-based domestic technologies in the inorganic material science field. The feature of the quartz ceramics articles production is the high accuracy and the reduced porosity of the initial semi-product, which allows the achievement of the targeted properties and performance parameters under the lower firing temperature and insignificant shrinkage. The fundamental differences in the technology of both the quartz refractories and industrial quartz ceramics are described in the article. Ill. 3. Ref. 63.

Key words: quartz refractories for steel casting, fused quartz, quartz ceramics and foam ceramics, rocket fairing, slurry casting, rotational molding, ceramic concrete technology.

UDC 621.867.2:69.002.68

Using of belt conveyors for the technological wastes handling in the building industry

Davydov S. Ya., Kozhushko G. G., Koryukov V. N. // New Refractories. — 2017. — No 5. — P. 31–36.

The slag-handling methods are named for the electrolyzer's slags, for reverberatory furnaces slags, for the secondary aluminum industry slags after aluminum extraction, as well as for the cinders and slags of thermal electric power stations and of the hydroelectric power stations, and also for the technological wastes of iron metallurgy and of building industry. The comparative assessment was given for the tubular belt conveyors (TBC) of BRICS countries, the engineering data was mentioned for the TBC used at the Lebedinskii Mining and Processing Plant, and at the Reftinskii hydroelectric power station. The TBC advantages were counted. The ball bearing TBC was proposed. Ill. 3. Ref. 16. Tab. 2.

Key words: technological wastes, tubular belt conveyor (TBC), sliding friction, running track, ball bearings.

UDC 666.3-127.091

Self-propagating high-temperature synthesized Al- and Fe-oxides-based materials doped with alloying elements

Kolomeets M. A., Maetskii A. V., Novoselova T. V., Tubalova N. P., Yakovleva O. V. // New Refractories. — 2017. — No 5. — P. 37–42.

The tailored batch mixture composition was developed for the preparation of the porous permeable ceramic-metal self-propagating high-temperature synthesized materials (SHS-materials) with targeted properties intended for the purification of the industrial installations' and explosion engines' exhaust gas. The physical and mechanical characteristics of the developed materials were determined on the batch mixture's components contents varying, and the frequency range suitable for the application of the materials in the way of filters was established. It was shown that the 0,5–1,5-weight percent addition of alloying elements in the batch mixture elevates mechanical strength and vibration resistance of SHS-materials. Ill. 5. Ref. 11. Tab. 5.

Key words: porous permeable ceramic-metal materials (PPCM), SHS-materials, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), metal oxides, elasticity modulus, vibration resistance.

UDC 661.66:620.22-419.18]:017.532.135

The influence of nanomaterials additions on the pitch's rheological properties

Nasibulin A. V., Antipov E. A., Beilina N. Yu., Dogadin G. S.,

Makarov N. A., Bardin N. G., Kurasov R. S., Petrov A. V., Shvetsov A. A. // New Refractories. — 2017. — No 5. — P. 43–47.

The results are given for the investigation of the nano-modification influence on the pitch rheological properties. It was established that carbon nanomaterials additions promote the structure transformation in the pitch, also these additions support more uniform impregnation of the carbon-carbon materials frames, the viscosity lowering and insignificant change of the wetting angle. Ill. 3. Ref. 5. Tab. 3.

Key words: pitch, carbon-carbon composite materials (CCCM), carbon nanomaterials (CNM), modification, rheological properties, wetting angle.

UDC 661.881.2+546.281'261]:66.091

Ultra-high temperature HfB₂ – 30 % SiC ceramics: preparation and general properties

Sokolov P. S., Arakcheev A. V., Mikhail'chik I. L., Plyasunkova L. A., Georgiu I. F., Frolova T. S., Mironov R. A., Lanin A. V., Zabezhailov A. O., Kelina I. Yu., Rusin M. Yu. // New Refractories. — 2017. — No 5. — P. 48–55.

The HfB₂ – 30 vol. % SiC ceramics was prepared by means of hot pressing method out of the commercially available powders. Its general physical and mechanical properties were defined: the ultimate bending stress at room temperature was 300–700 MPa, the Vickers micro hardness amounted up to 20 GPa, critical stress intensity factor reached almost 5,9 MPa·m^{1/2}. The temperature expansion and the oxidation resistance were measured in the wide range of temperature. Ill. 4. Ref. 22. Tab. 4.

Key words: ultra-high temperature ceramics (UHTC), HfB₂–SiC-ceramics, hot pressing (HP), hafnium diboride, silicon carbide.

UDC 666.3:[621.923.4:621.921.34

The key aspects of the abrasive processing's efficiency upgrading for the structural and functional ceramics items

Shkarupa M. I., Dudakov V. B., Lashnev M. M., Rogov V. A. // New Refractories. — 2017. — No 5. — P. 56–62.

The comparative analysis was carried out for investigating results had been obtained by different scientific schools on both the abrasive-diamond and boron-nitride processing of the ceramic and metallic materials. The complex efficiency grinding factor RcEfG was proposed for the ceramics grinding effectiveness estimation. The surface roughness mathematical models in terms of Ra factor were developed for the SiO₂-based quartz ceramics at both the flat and circular grinding. Ill. 6. Ref. 9. Tab. 5.

Key words: grinding complex effectiveness (GCE), abrasive-diamond ceramics processing, mathematical model for the ceramics surface roughness.

UDC 666.3:[621.923.4:621.921.34

The trends of the morphology of the Al₂O₃–TiC-samples' edges forming under the diamond grinding

Kuzin V. V., Fedorov S. Yu., Grigoriev S. N. // New Refractories. — 2017. — No 5. — P. 63–67.

On base of morphology investigation of the Al₂O₃–TiC-samples' edges formation under the flat diamond grinding the main kinds and the geometrical parameters of crumbling were determined. The correlation was determined between the crumbling geometrical parameters and the grinding depth, longitudinal and transverse movements. The explanation was proposed for the significant influence of the grinding conditions and of the sample's edges positioning relative to the longitudinal and transverse movements of the machine-support table on the edges morphology. Ill. 5. Ref. 23.

Key words: Al₂O₃–TiC-ceramics, diamond grinding, edges morphology, abraded surface (AS), side face (SF).

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ТЕРМООБРАБОТКА

11-я международная специализированная выставка

18 - 20 сентября 2017

Россия, Москва, ЦВК «Экспоцентр», павильон 7, зал 1

Единственная в России выставка термического оборудования и технологий

18 - 19 сентября

Международная конференция «ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМООБРАБОТКИ»

Разделы выставки:

- Термическое, химико-термическое, индукционное оборудование
- Вакуумная техника и компоненты вакуумных систем
- Лабораторные печи, сушильные шкафы
- Лабораторное оборудование
- Установки нанесения покрытий
- Оборудование для электронно-лучевой сварки и сварки в среде аргона
- Лазерно-технологическое оборудование
- Комплексы глубокого охлаждения (криогенная обработка)
- Оборудование для исследования свойств материалов, неразрушающий контроль

- Центробежное литье коррозионных, жаропрочных и специальных сталей и сплавов
- Отливки из жаропрочной стали, технологическая оснастка
- Огнеупоры, теплоизоляция и футеровка тепловых агрегатов
- Изделия из графита, углеродного войлока и углерод-углеродных композитов
- спец. раздел Футеровка печей:** огнеупоры, теплоизоляция, клеи, футеровочные работы

Факты о выставке 2015 года:

- 97 экспонентов из 12 стран мира
- 3015 кв.м. экспозиции
- 2780 посетителей-специалистов

Информационная поддержка:



Организатор:

ООО «Выставочная Компания «Мир-Экспо» | 115230, Россия, Москва, Хлебозаводский проезд, дом 7, строение 10, офис 507 | Тел./факс: 8 495 988-1620 | E-mail: info@htexporus.ru

Сайт: www.htexporus.ru | Твиттер: @htexpo_ru | YouTube: youtube.com/user/termoobrabotka

