



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

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



8

АВГУСТ 2017

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

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

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

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



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

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

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

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 11.08.17. Формат 60x84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,00.
Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Вдовин К. Н., Точилкин Василий В., Умнов В. И., Точилкин Виктор В. Модернизация огнеупорного оборудования сортовой МНЛЗ.....3

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Перепелицын В. А., Мерзляков В. Н., Кочетков В. В., Яговтцев А. В., Панов Е. В. Безотходный рециклинг вторичного бакового сырья.....8

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Гревцев Н. В., Давыдов С. Я., Тяботов И. А., Олейникова Л. Н. Производство поризованных керамических материалов с использованием выгорающих добавок на основе торфа.....11

ТЕПЛОТЕХНИКА

Брянских Т. Б., Кокоуров Д. В. Энергоэффективность электропечей с подвижным подом при обжиге вермикулитовых концентратов различных размерных групп.....16

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Хмелёв А. В. Получение муллит–TiC–TiN-материалов плазменно-искровым способом и их свойства.....22

Щерба Я., Снежек Э., Антонович В. Эволюция огнеупорных материалов зоны спекания вращающейся цементной печи.....31

Миронов Р. А., Ланин А. В., Забейайлов М. О., Крюков А. Е., Ганичев А. И., Русин М. Ю. Спектральная и интегральная излучательная способность реакционно-связанного нитрида кремния.....40

Колесников С. А., Ким Л. В., Воронцов В. А., Протсенко А. К., Чеблакова Е. Г. Исследование формирования теплофизических характеристик объемно-армированных углерод-углеродных композиционных материалов.....45

Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Острыakov Л. В. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 11. ВКВС композиционного состава (плавленый корундобоксит, спеченный боксит, кварцевое стекло) и некоторые свойства материалов на их основе.....57

Кузин В. В., Фёдоров М. Ю., Дашич Предраг. Математическое моделирование термомеханических процессов на границе слоев TiC/TiN-покрытия, нанесенного на нитридную керамику.....64

Abstracts.....69

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Vdovin K. N., Tochilkin Visilii V., Umnov V. I., Tochilkin Victor V. The upgrading of the billet CCM's refractory equipment.....3

RAW MATERIALS

Perepelitsyn V. A., Merzlyakov V. N., Kochetkov V. V., Yagovtsev A. V., Panov E. V. Zero-waste recycling of the secondary Bacor materials.....8

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Grevtsev N. V., Davydov S. Ya., Tyabotov I. A., Oleinikova L. N. The production of the porous ceramic materials with the using of the peat-based burning additions.....11

HEAT ENGINEERING

Bryanskikh T. B., Kokourov D. V. Energy efficiency of the electric kilns with movable floor for the various size groups vermiculite concentrate's burning.....16

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Hmelov A. V. The preparation of the mullite–TiC–TiN materials by means of the spark-plasma method and their properties...22

Shcherba Ya., Snezhek E., Antonovich V. The development of the refractory materials for the rotary cement kiln's sintering zone.....31

Mironov R. A., Lanin A. V., Zabezhailov M. O., Kryukov A. E., Ganichev A. I., Rusin M. Yu. Spectral radian emittance and total emissivity of the reaction bonded silicon nitride.....40

Kolesnikov S. A., Kim L. V., Vorontsov V. A., Protsenko A. K., Cheblakova E. G. Thermal and physical characteristics formation in the spatially reinforced carbon-carbon composite materials.....45

Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Ostryakov L. V. The investigation of shaped and non-shaped refractories formation on base of high-alumina HCBS. Part 11. The composition HCBS (fused corundum-bauxite, sintered bauxite, quartz glass) and some properties of the materials on their base.....57

Kuzin V. V., Fedorov M. Yu., Dasic Predrag. Mathematical modeling of the thermal and mechanical processes at the TiC/TiN-interface of the nitride ceramic coating.....54

Abstracts.....69

Д. Т. Н. К. Н. Вдовин¹, Василий В. Точилкин¹, В. И. Умнов²,
Д. Т. Н. Виктор В. Точилкин¹ (✉)

¹ ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова», г. Магнитогорск, Россия

² ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», г. Иркутск, Россия

УДК 621.746.329.047:669.054.2

МОДЕРНИЗАЦИЯ ОГНЕУПОРНОГО ОБОРУДОВАНИЯ СОРТОВОЙ МНЛЗ

Рассматривается оборудование, устанавливаемое в разливочных камерах промежуточных ковшей машин непрерывного литья заготовок. Совершенствование оборудования обеспечивает эффективное формирование струи металла и создает условия для повышения его качества.

Ключевые слова: машина непрерывного литья заготовок, промежуточный ковш, потоки металла, математическое моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Постоянно повышающиеся требования к качеству металла, получаемого при разливке на сортовых машинах непрерывного литья заготовок (МНЛЗ), приводят к необходимости разработки специальных конструкций огнеупорных изделий промежуточного ковша (ПК). Особое внимание при этом уделяют конструкциям, обеспечивающим хорошую организацию потоков жидкого металла на участке промежуточный ковш – кристаллизатор [1].

Характер потока жидкого металла в ПК при непрерывной разливке является определяющим фактором, влияющим на распределение неметаллических включений в заготовке [2, 3]. В разливочном отверстии ПК для ограничения прямого потока металла в него устанавливают специальные устройства [4], отделяющие неметаллические включения [5] за счет организации потока металла в нужном направлении [6, 7].

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Основной элемент, обеспечивающий дозирование истечения стали из ПК (рис. 1) в кристаллизатор на сортовых МНЛЗ — комплект стаканов-дозаторов (рис. 2) с сопутствующим оборудованием [8], который устанавливают в дно ПК.

К стаканам-дозаторам предъявляют следующие требования: равномерная подача металла в

кристаллизатор в течение всего периода разливки; формирование компактной струи без брызг

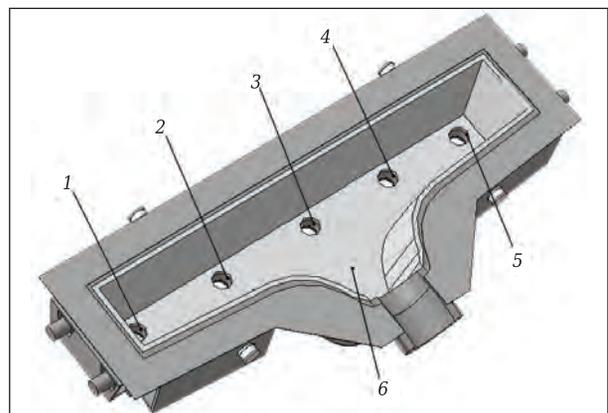


Рис. 1. Компоновка промежуточного ковша: 1–5 — разливочные отверстия ковша; 6 — бойное место

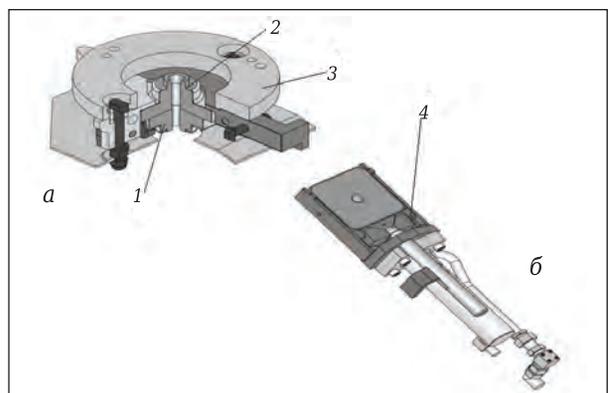


Рис. 2. Компоновка оборудования разливочного отверстия (а) и манипулятора (б) для замены нижнего стакана-дозатора: 1 — нижний стакан; 2 — верхний стакан; 3 — корпус; 4 — манипулятор для замены нижнего стакана-дозатора



Виктор В. Точилкин
E-mail: toch56@mail.ru

металла; исключение дефекта разливки типа «веер» [7, 8].

При разливке открытой струей для сохранения постоянного расхода металла поддерживают постоянное ферростатическое давление металла в ПК при условии, что внутренний диаметр стакана-дозатора остается неизменным [9, 10]. Это относится главным образом к разливке металла на сортовых МНЛЗ.

Характерной особенностью разливки стали открытой струей через стакан-дозатор является малое сечение его внутренней полости, составляющее обычно 10–18 мм в зависимости от заданной скорости разливки и сечения заготовки. Стабильность разливки в течение всего цикла работы ПК достигается только при сохранении постоянного диаметра сечения стаканов-дозаторов. Внутреннюю вставку стакана-дозатора выполняют из дорогостоящего диоксида циркония. Следовательно, вопрос выбора конструкции комплектов оборудования и материала стаканов-дозаторов для ПК при разливке на сортовых МНЛЗ длинными сериями представляется актуальным [10].

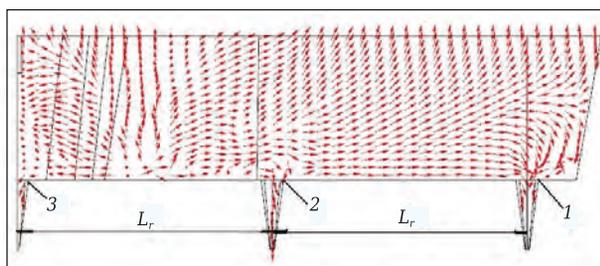


Рис. 3. Компоновка промежуточного ковша и характер потока металла в объеме ковша: 1–3 — ручки ковша; L_r — расстояние между ручьями

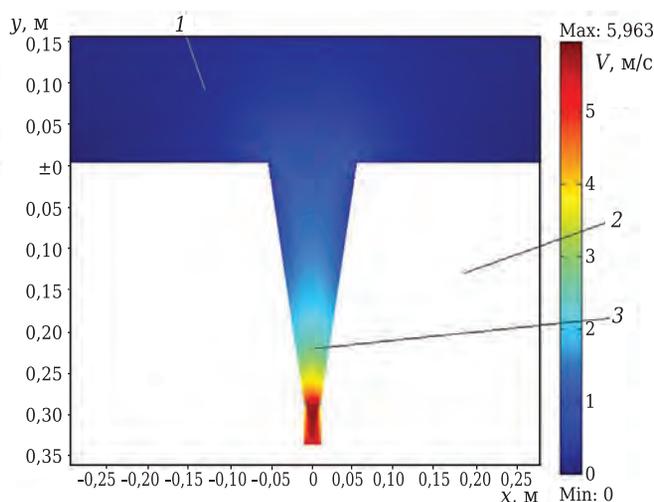


Рис. 4. Распределение скоростей V потоков металла в полости разливающего стакана: 1 — полость ПК со сталью; 2 — футеровка ПК; 3 — разливающее отверстие. V — скорость, м/с; x — расстояние от оси разливающего отверстия (нулевое значение совпадает с осью разливающего отверстия), м; y — высота (нулевое значение — дно промежуточного ковша), м

Было проведено численное моделирование конструкций оборудования ПК [1, 3]. Математическая модель описывает движение жидкого металла [2, 11] в промежуточном ковше. При ее составлении использованы уравнения: Навье – Стокса, неразрывности потока, конвективной диффузии. Геометрию модели определяют компоновкой ковша и расположением оборудования внутренней полости ПК. Масштаб модели 1:1. Соответствующие уравнения имеют вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \nabla) \vec{V} = \vec{F} - \frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \vec{V}, \\ \nabla \vec{V} = 0, \\ \vec{u} \nabla C - D \nabla^2 C = 0, \end{cases}$$

где \vec{V} — вектор скорости жидкости; t — время; ∇ — оператор; \vec{F} — объемные силы; ρ — плотность стали; ∇p — градиент давления; p — давление жидкости; ν — коэффициент кинематической вязкости; ∇^2 — лапласиан \vec{V} ; \vec{u} — вектор скорости движения частиц включений; C — концентрация примеси; D — коэффициент диффузии.

Полученные в результате численного моделирования результаты представлены на рис. 3 и 4. На рис. 3 стрелками показаны векторы и линии тока потоков металла.

Движение металла в объеме промежуточного ковша в процессе разливки характеризуется интенсивным движением потоков металла к поверхности и по дну ковша в пространстве между ручьями и сосредоточенными интенсивными потоками из средней и верхней частей ковша в сторону дна ковша в районе разливающих отверстий ПК.

На рис. 4 представлено распределение скоростей потоков металла в полости разливающего стакана при отсутствии дополнительных элементов полости отверстия. Для исключения попадания неметаллических включений и мусора в разливающее отверстие используют стартовую трубу.

Корпус промежуточного ковша для непрерывной разливки металла [9] с огнеупорной футеровкой снабжен установленными в дно стаканами-дозаторами с конусообразной полостью, оборудованными шибберными затворами. Цилиндрические трубы из огнеупорного материала размещают нижним концом в полости стаканов-дозаторов с возможностью всплытия. Такая конструкция не обеспечивает высокого качества разливаемого металла из-за попадания в него неметаллических включений, так как цилиндрическая форма всплывающих труб не фиксируется строго в конусообразной полости стаканов-дозаторов и смещает ось струи металла при разливке, а также нарушает ее целостность. Огнеупорная поверхность стакана-дозатора ин-

тенсивно размывается и преждевременно разрушается, частицы его попадают в разливаемый металл, снижая его качество.

В работах [10, 11] рассматривают варианты конструкций стартовых труб комплекта стаканов-дозаторов с различными видами стартовых труб, устанавливаемых в разливочные отверстия. Стартовые трубы также имеют цилиндрическую форму в верхней части, что приводит к интенсивному захлестыванию потоков металла в процессе его первоначального поступления, попаданию частиц шлака и мусора, а также неметаллических включений в разливочное отверстие. При этом затруднено всплытие стартовых труб, так как в их нижней части, соприкасающейся с поверхностью отверстия стакана-дозатора, нет конструктивных элементов, способствующих отделению и всплытию.

Компоновка стаканов-дозаторов в разливочном отверстии промежуточного ковша с модернизированными стартовыми элементами — трубами представлена на рис. 5 [12]. Промежуточный ковш состоит из корпуса 1 с огнеупорной футеровкой 2, установленных в дно 3 корпуса футерованных стаканов-дозаторов 4 с шибберными затворами 5 и по числу стаканов-дозаторов труб 6, выполненных из огнеупорного материала в виде керамики или бетона. Каждый стакан-дозатор имеет конусообразную полость 7, в которой труба размещена с возможностью всплытия.

Наружный диаметр трубы равен диаметру входного отверстия конусообразной полости стакана-дозатора, нижний конец трубы выполнен по форме контактирующего с ним участка конусообразной полости стакана-дозатора. Это обеспечивает надежную фиксацию стартовых труб в полостях разливочных отверстий и осевую центровку полостей, что позволяет в процессе разлива обеспечить целостность струи металла и предотвратить боковые смещения струи в сторону огнеупорной футеровки стаканов-дозаторов. Это предохраняет футеровку от размыва и интенсивного разрушения, а следовательно, позволяет исключить попадание частиц футеровки в разливаемый металл, в результате чего качество металла повышается. Кроме того, надежная фиксация труб исключает возможность их преждевременного всплытия, и тем самым предотвращает попадание в полость разливочного отверстия неметаллических включений, находящихся в придонных потоках металла, что также приводит к повышению качества разливаемого металла. На верхнем конце каждой трубы выполнен кольцевой выступ 8, а полость трубы в осевой плоскости образована цилиндрической и сопряженной с ней конической поверхностями. Такая форма полости труб позволяет в процессе разлива металла формировать в каждой из них струю технологически заданной конфигурации без нарушения сплош-

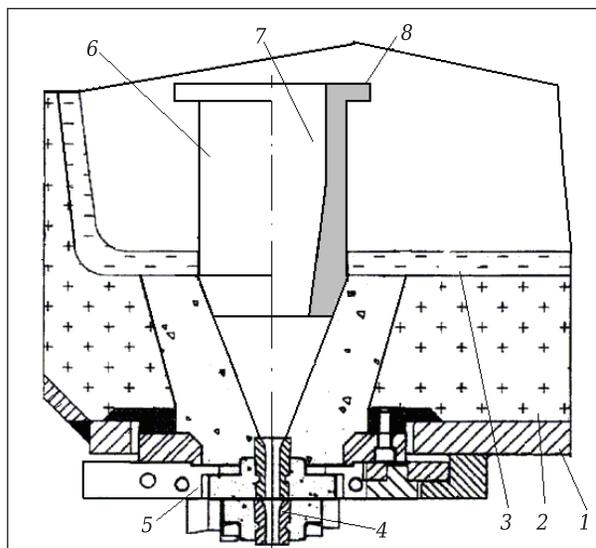


Рис. 5. Компоновка оборудования разливочного отверстия ковша: 1 — корпус; 2 — огнеупорная футеровка; 3 — дно; 4 — стаканы-дозаторы; 5 — шибберный затвор; 6 — труба; 7 — конусообразная полость; 8 — кольцевой выступ трубы

ности, а также обеспечивает осевую центровку струй металла в полости стаканов-дозаторов. Это предотвращает размыв футеровки, исключает возможность попадания частиц разрушенной футеровки в разливаемый металл, в результате чего качество металла повышается. Кроме того, модернизированная конструкция труб позволяет выполнить торец их нижнего конца площадью, достаточной для восприятия со стороны жидкого металла гидростатического давления, обеспечивающего всплытие труб при выходе разлива металла на установившийся режим.

Представленный ковш для непрерывной разлива металла работает следующим образом. Предварительно в конусообразной полости стаканов-дозаторов посредством оправки устанавливают трубы нижним концом. При этом форма выполнения сопрягаемых поверхностей и соответствие геометрических размеров конструктивных элементов позволяют не только обеспечить надежную фиксацию труб в стаканах-дозаторах, но и осуществить осевую центровку их полостей. После установки труб на внутреннюю поверхность корпуса ковша наносят слой огнеупорной футеровки, которым дополнительно фиксируют трубы, предотвращая возможность их преждевременного всплытия при последующей подаче в ковш жидкого металла. Затем в промежуточный ковш подают жидкий металл. Струи металла равномерно распределяются по объему ковша и при открытых шибберных затворах через полость труб и полость стаканов-дозаторов поступают в кристаллизатор МНЛЗ. При этом кольцевые выступы на трубах позволяют в начальный период разлива металла отсекать от него перемещающиеся на

поверхности придонных потоков неметаллические включения, предотвращая попадание их в кристаллизатор, что повышает качество разливаемого металла. Кроме того, надежная фиксация труб в стаканах-дозаторах, а также осевая центровка их полостей обеспечивают в процессе разливки формирование струи металла технологически заданной конфигурации без нарушения ее сплошности, исключая также боковые смещения струи в сторону футеровки стаканов-дозаторов. Это позволяет повысить качество разливаемого металла за счет исключения попадания в него частиц футеровки. По мере выхода процесса разливки на установившийся режим полость стаканов-дозаторов полностью заполняется металлом и под действием гидростатического давления жидкого металла на торец ниж-

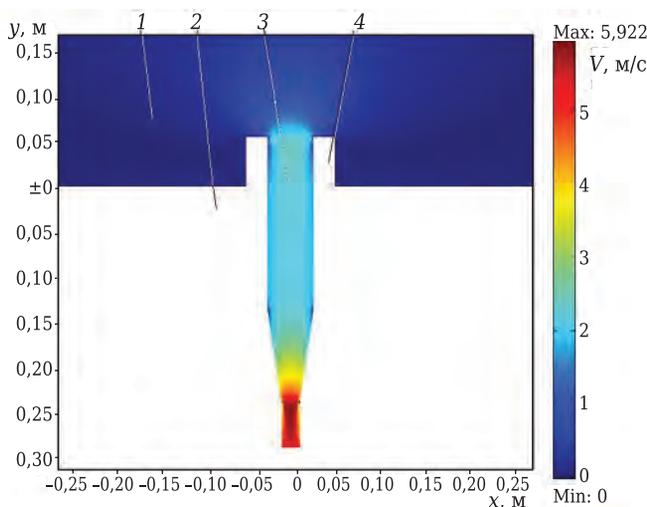


Рис. 6. Распределение скоростей потоков металла в полости модернизированного разливочного стакана: 1 — полость ПК со сталью; 2 — футеровка ПК; 3 — разливочное отверстие; 4 — стартовая труба. V — скорость, м/с; x — расстояние от оси разливочного отверстия (нулевое значение совпадает с осью разливочного отверстия), м; y — высота (нулевое значение — дно промежуточного ковша), м



Рис. 7. Установка стартовых труб в полости промежуточного ковша: 1 — ковш; 2 — боковая стенка ковша; 3 — стартовая труба

него конца труб они всплывают. После всплытия трубы попадают в покровный шлак, находящийся на поверхности металла. Далее жидкий металл разливают только через стаканы-дозаторы. Таким образом, представленная конструкция промежуточного ковша позволяет повысить качество разливаемого металла за счет уменьшения попадания в него неметаллических включений [13].

Было проведено математическое моделирование предложенных конструкций разливочного оборудования. Полученные поля скоростей в разливочном отверстии при использовании стартовой трубы показаны на рис. 6.

Разливка металла при использовании созданных комплектов огнеупорные изделия — стартовые трубы обеспечивает движение потоков металла в сторону разливочного отверстия из средней части ковша без вовлечения значительного числа неметаллических включений со дна ПК и с меньшей турбулентностью [14].

На основе полученных данных и по результатам моделирования изготовили новые модернизированные конструкции комплектов огнеупорные изделия — стартовые трубы и провели их испытания (рис. 7).

Комплекты были установлены в промежуточный ковш сортовой МНЛЗ. Использование созданного комплекта в производстве показало, что наряду с повышением стойкости футеровки всего комплекса оборудования разливочной камеры благодаря хорошей организации потоков металла было обеспечено повышение качества разливаемого металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совершенствование и разработку технологии непрерывной разлилки стали можно проводить путем модернизации элементов системы промежуточного ковша МНЛЗ, обеспечивающих подачу стали в кристаллизатор.

Представлена конструкция модернизированного комплекта оборудования разливочных отверстий ПК с рациональными конструкциями стартовых труб. Их использование позволяет повысить качество непрерывнолитых сортовых заготовок за счет уменьшения турбулентности потоков стали в разливочном отверстии и далее в кристаллизаторе.

Библиографический список

1. **Вдовин, К. Н.** Непрерывная разлилка стали. Гидромеханика машин непрерывного литья заготовок : монография / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, И. М. Ячиков. — Магнитогорск : Изд-во Магнитогор. гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова, 2014. — 348 с.
2. **Вдовин, К. Н.** Рафинирование стали в промежуточном ковше МНЛЗ : монография / К. Н. Вдовин, М. В. Семёнов, В. В. Точилкин. — Магнитогорск : МГТУ, 2006. — 118 с.

3. **Вдовин, К. Н.** Непрерывная разливка стали : монография / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, И. М. Ячиков. — Магнитогорск : Изд-во Магнитогор. гос. техн. ун-та, 2012. — 540 с.

4. **Вдовин, К. Н.** Новые вставки из пластичных огнеупоров для защиты струи металла при разливке на МНЛЗ / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, О. А. Марочкин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 7. — С. 41–43.

Vdovin, K. N. New plastic refractory linings for protecting a metal stream during pouring into a CBCM / K. N. Vdovin, O. A. Marochkin, V. V. Tochilkin [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 318–320.

5. **Вдовин, К. Н.** Технологии управления потоками стали и разработка огнеупорных конструкций для промежуточного ковша четырехручьевого МНЛЗ / К. Н. Вдовин, Виктор В. Точилкин, Василий В. Точилкин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 2. — 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 // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 6–8.

6. **Вдовин, К. Н.** Создание имитатора рабочей среды для повышения износостойкости огнеупоров при разливке стали на сортовых МНЛЗ / К. Н. Вдовин, О. А. Марочкин, В. В. Точилкин // Новые огнеупоры. — 2013. — № 11. — С. 10–13.

Vdovin, K. N. Creating a stream simulator to improve the wear resistance of refractories during the casting of steel on continuous section casters / K. N. Vdovin, O. A. Marochkin, V. V. Tochilkin // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 54, № 6. — P. 435–437.

7. **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 // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 56, № 6. — P. 569–573.

8. **Смирнов, А. Н.** Процессы непрерывной разливки : монография / А. Н. Смирнов, В. Л. Пилющенко, А. А. Минаев [и др.]. — Донецк : ДонНТУ, 2002. — 536 с.

9. Пат. на полезную модель 76836 Российская Федерация. Ковш промежуточный для непрерывной

разливки металла / Бутурлакин Д. Е., Вдовин К. Н., Точилкин В. В., Ведешкин Н. В., Прохоров С. В., Сидоров Е. В., Николаев О. А., Ушаков С. Н., Хоменко А. А. ; заявл. 25.05.08 ; опубл. 10.10.08, Бюл. № 28.

10. Пат. на полезную модель 80373 Российская Федерация. Ковш промежуточный для непрерывной разливки металла / Бутурлакин Д. Е., Вдовин К. Н., Точилкин В. В., Ведешкин Н. В., Прохоров С. В., Николаев О. А., Артюшин В. А., Чеусов И. С., Хоменко А. А. ; заявл. 01.09.08 ; опубл. 10.02.09, Бюл. № 4.

11. **Вдовин, К. Н.** Совершенствование конструкции огнеупоров разливочной камеры промежуточного ковша сортовой МНЛЗ / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, О. А. Филатова // Новые огнеупоры. — 2015. — № 9. — С. 3–7.

Vdovin, K. N. Redesign of refractories for the pouring chamber of the tundish of a continuous section caster / K. N. Vdovin, V. V. Tochilkin, O. A. Filatova // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 56, № 5. — P. 439–445.

12. Пат. на полезную модель 51920 Российская Федерация. Промежуточный ковш для непрерывной разливки металла / Тахутдинов Р. Ф., Вдовин К. Н., Корнеев В. М., Осипов В. А., Точилкин В. В., Ушаков С. Н. ; заявл. 10.10.06 ; опубл. 10.03.06, Бюл. № 7.

13. **Вдовин, К. Н.** Совершенствование процесса разливки стали на сортовых МНЛЗ / К. Н. Вдовин, О. А. Марочкин, В. В. Точилкин // Metallург. — 2014. — № 4. — С. 80–82.

Vdovin, K. N. Improvement of steel pouring in section CBCM / K. N. Vdovin, O. A. Marochkin, V. V. Tochilkin // Metallurgist. — 2014. — Vol. 58, № 3/4. — P. 306–309.

14. **Вдовин, К. Н.** Анализ работы системы сталеразливочный ковш – промежуточный ковш сортовой МНЛЗ и совершенствование огнеупорных конструкций приемной камеры промежуточного ковша / К. Н. Вдовин, Василий В. Точилкин, Виктор В. Точилкин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 5. — С. 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 // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 221–223. ■

Получено 16.02.2017

© К. Н. Вдовин, Василий В. Точилкин, В. И. Умнов, Виктор В. Точилкин, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

FEMS 30
FEDERATION OF EUROPEAN
MATERIALS SOCIETIES
1987-2017
www.fems.org

EUROMAT 2017

ЕВРОПЕЙСКИЙ КОНГРЕСС И ВЫСТАВКА
ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

17–22 сентября 2017 г.
г. Солоники, Греция

HELLENIC METALLURGICAL SOCIETY (HMS)
HELLENIC SOCIETY FOR THE SCIENCE & TECHNOLOGY OF CONDENSED MATTER (HISTOM)

EUROMAT 2017

www.euromat2017.fems.eu

Д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын**¹ (✉), **В. Н. Мерзляков**², **В. В. Кочетков**²,
К. т. н. **А. В. Яговцев**³, **Е. В. Панов**⁴

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

² ООО НПЦ «Цеолит», г. Магнитогорск, Россия

³ ОАО «ДИНУР», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

⁴ ООО «ОгнеупорПромГрупп», г. Магнитогорск, Россия

УДК 666.762.52+666.762.85].017:620.28

БЕЗОТХОДНЫЙ РЕЦИКЛИНГ ВТОРИЧНОГО БАКОРОВОГО СЫРЬЯ*

Разработана технология двухстадийной переработки вторичного цирконийсодержащего минерального сырья. Технологическая схема включает механическую обработку бакорового лома и последующее химическое выщелачивание примесей. Главными процессами в первой (механической) стадии являются дробление и селективное измельчение с выделением высокоциркониевого концентрата (система $Al_2O_3-ZrO_2$) и более бедного по содержанию ZrO_2 алюмоциркониевого продукта (система $R_2O-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$). На второй стадии последний подвергается выщелачиванию раствором плавиковой кислоты. Предложенная безотходная технология обогащения позволяет полностью использовать ценное вторсырье с получением двух товарных продуктов: обогащенного огнеупорного бакора и шлакообразующей смеси для сталеплавильного производства.

Ключевые слова: бакор, бадделит, корунд, механическая обработка, обогащение, выщелачивание, шлакообразующая смесь.

Главным показателем относительной износоустойчивости огнеупоров при службе в экстремальных высокотемпературных условиях является термознергоплотность (ТЭП) — энерготермический критерий, равный произведению энергоплотности вещества на температуру его плавления [1]. На многочисленных примерах современных футеровок в различных условиях эксплуатации установлена значительная положительная корреляция продолжительности кампании печей с величиной термознергоплотности огнеупоров. По резкому снижению значения ТЭП и уменьшению износоустойчивости огнеупорные минералы располагаются в ряду: графит С, муассанит $\alpha-SiC$, бадделит ZrO_2 , корунд $\alpha-Al_2O_3$, периклаз MgO , шпинель $MgAl_2O_4$, циркон $ZrSiO_4$, эсколаит Cr_2O_3 , известь CaO , муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, форстерит Mg_2SiO_4 , минералы группы кремнезема: кварц, кристобалит, тридимит, стекло SiO_2 — лещатальерит.

Следует отметить, что среднее содержание циркония в земной коре (кларк) довольно низкое, всего 0,025 мас. %, что почти в 300 раз

меньше содержания алюминия и в 80 раз меньше количества магния. В связи с этим цирконий относится к числу редких металлов, а огнеупоры на основе оксида и силиката циркония, обладающие уникальным сочетанием высокотемпературных физико-химических свойств, имеют высокую стоимость. По мнению большинства ученых-огнеупорщиков [2–6], огнеупорный лом отработанных футеровок тепловых агрегатов является серьезной дополнительной минерально-сырьевой базой для производства важнейших огнеупоров.

Плавнелитые бадделитокорундовые огнеупоры в настоящее время наиболее широко используются в ответственных участках кладки стекловаренных печей. В России ассортимент коррозионно-стойких изделий системы $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ представлен марками Бк-33, Бк-37 и Бк-41, в которых особенно дефицитным и ценным компонентом является диоксид циркония. На 1 т бакоровых изделий расходуется 0,52–0,55 т цирконового концентрата, 0,50–0,53 т глинозема, 0,07–0,18 т диоксида циркония [2]. Поэтому производство бакоровых огнеупоров требует значительных объемов качественных природных и синтетических сырьевых материалов, получаемых по сложным технологическим схемам. В то же время ежегодно на отечественных стекловаренных заводах после ремонта стекловаренных печей накапливаются большие запасы отработанных бакоровых огнеупоров, переработка которых может существенно расширить

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (6–7 апреля 2017 г., Москва).



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

минерально-сырьевую базу производства баковро-вых изделий.

Непосредственное использование бакоро-вого лома приводит к увеличению в огнеупоре содержания кремнезема и оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов с соответствующим снижением его коррозионной стойкости. Кроме того, высокая абразивность лома при дроблении до мелких фракций (0,1–5 мм) может привести к загрязнению его аппаратурным железом и ухудшению качества получаемого из него полуфабриката.

Традиционный способ утилизации лома бакоро-вых огнеупоров предусматривает перво-начально получение из лома полуфабриката — бакорового концентрата заданной крупности с усредненным химическим составом, используемого в дальнейшем в качестве основы шихты изделий Бк-33 [2, 3]. По существующим техниче-ским условиям на переработку должны направ-ляться очищенные от посторонних загрязнений куски бакорового огнеупора размером до 400 мм без удаления с их поверхности остатков стекла. В соответствии с предлагаемой технологической схемой куски огнеупоров непосредственно под-вергают двухстадийному дроблению, мойке, из-мельчению, сушке, грохочению, магнитной сепарации, усреднению в системе последовательно расположенных бункеров. В результате техно-логических операций получаемый материал в виде порошка крупностью 0,1–0,5 мм (бакоровый концентрат) по химическому составу должен со-ответствовать следующим требованиям, мас. %: $ZrO_2 \geq 33,0$; $SiO_2 \leq 14$; $Fe_2O_3 \leq 0,2$; $TiO_2 \leq 0,2$; $Na_2O + K_2O + CaO + MgO \leq 2,2$; Al_2O_3 — остальное [2, 3, 5, 6]. Недостатком данного способа утили-зации бакорового лома является невозможность полного удаления стеклофазы, находящейся как на рабочей поверхности огнеупора, так и в изме-ненной контактной зоне.

Известен также метод химической обработ-ки огнеупорного лома плавиковой кислотой, по-зволяющий снизить содержание стекловидной фазы до требуемого уровня и использовать обра-ботанный лом непосредственно в действующем процессе [2]. Однако применение такого дорого-го и сложного в исполнении способа экономи-чески неэффективно. Полученный в результате переработки продукт может быть использован только для получения бадделеитокорундового огнеупора марки Бк-33, а образующиеся в ка-честве отходов химического обогащения фтор-содержащие шламы не находят практического использования. Кислые стоки и шламы, облада-ющие высокой токсичностью, требуют нейтра-лизации для предотвращения отрицательного экологического воздействия на окружающую среду и последующего захоронения.

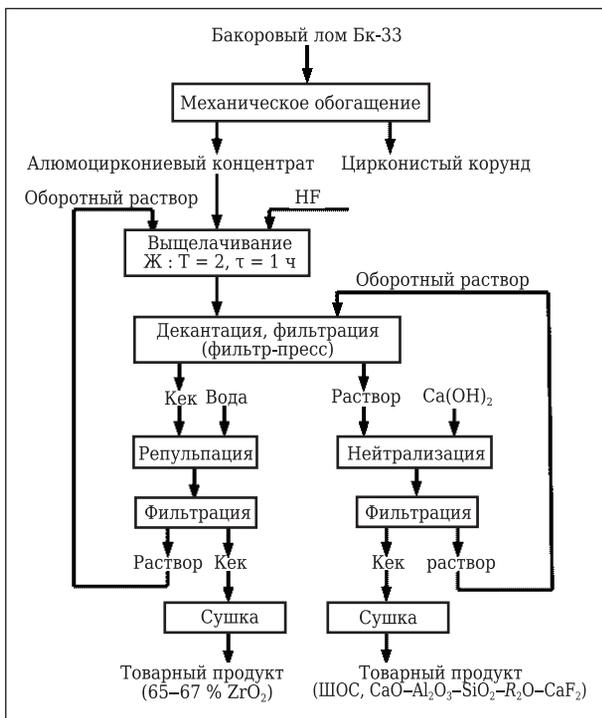
Существенным недостатком известных способов переработки цирконийсодержащего

вторичного сырья является наличие неисполь-зуемых отходов, представляющих собой так на-зываемое третичное минеральное сырье или новые не утилизируемые хвосты обогащения. В данном сообщении приведены краткие сведения о новой безотходной технологии переработки вторичного цирконийсодержащего сырья, раз-работанной в ООО «Цеолит» совместно с ООО «ОгнеупорПромГрупп» (г. Магнитогорск). Пред-лагаемый способ включает двухстадийную пе-реработку техногенного сырья механическим и химическим способами. Выбор способов пере-работки вторичного сырья сделан на основании результатов определения его реального веще-ственного состава. Усредненный химический со-став лома, мас. %: ZrO_2 30–40; SiO_2 15–18; сум-ма ($CaO + MgO + Na_2O + K_2O$) 2,2–2,6; FeO 0,20; Al_2O_3 50–58. Минеральный состав представлен в основном корундом и бадделеитом (ZrO_2 моно-клинной системы), вторичным (новообразован-ным в процессе службы) цирконом $ZrSiO_4$ (в сум-ме 70–75 %) и силикатной стеклофазой (25–30 %). В стеклофазе сконцентрированы практически все примеси, что предопределяет ее легкоплав-кость, в частности переход в жидкоподвижное состояние при 1260–1340 °С. В отличие от высо-коогнеупорных минералов системы Al_2O_3 – ZrO_2 – SiO_2 стеклофаза обладает низкой твердостью, повышенной хрупкостью и пониженной механи-ческой прочностью, а также пониженной рас-творимостью в неорганических кислотах.

Экспериментальным изучением была уста-новлена возможность частичного обогащения бакорового лома уже после дробления и класси-фикации в крупных и средних фракциях матери-ала (первая стадия обогащения). На второй ста-дии переработки дробленое сырье подвергали химической обработке раствором фтористоводо-родной кислоты оптимальной концентрации. В результате двухстадийного обогащения удалось уменьшить содержание легкоплавкого стекла более чем в 2 раза и получить концентрат, со-держащий 68–70 мас. % $ZrO_2 + HfO_2$, следующего минерального состава, мас. %: сумма бадделе-ит + циркон 81,1, корунд 3,2, силикатное стекло 14,6, муллит 0,8, рутил 0,3.

Принципиальная технологическая схема переработки бакорового лома представлена на рисунке. Сущность способа заключается в по-следовательной механической переработке лома с выделением двух продуктов: циркониевого и алюмосиликатно-циркониевого, который под-вергают химическому выщелачиванию раство-ром фтористоводородной кислоты оптимальной концентрации.

После выщелачивания стеклофазы обрабо-танный кислый раствор, содержащий ионы Na, K, Ca, Mg, Al, Si, F, подвергли полной нейтрали-зации гашеной известью. В результате нейтра-лизации получен кек (осадок) следующего хими-



Принципиальная технологическая схема переработки бauxитового лома

ческого состава (после сушки), мас. %: CaO 37,8; SiO₂ 20,3; Al₂O₃ 6,6; Na₂O 3,2; F₂ 8,8; Δ_{т.прк} 23,1. После прокаливания при невысокой температуре вещественный состав осадка (клинкера) аналогичен известным маркам шлакообразующих смесей (ШОС), используемых в сталеразливочном тракте МНЛЗ.

Таким образом, установлена принципиальная возможность промышленной реализации двухстадийной безотходной технологии переработки цирконийсодержащего огнеупорного лома с получением обогащенного бauxора и шлакообразующей смеси. В настоящее время в нашей стране заканчиваются строительные работы по вводу в эксплуатацию первой опытно-промышленной установки механикохимического обогащения лома бauxитовых и хромоалюмоциркониевых (ХАЦ) огнеупоров.

Библиографический список

1. **Перепелицын, В. А.** Высококачественное природное огнеупорное сырье Урала / В. А. Перепелицын, И. В. Юксеева, Л. В. Остряков // Минеральное сырье Урала. — 2008. — № 3 (16). — С. 14–30.
2. **Соколов, В. А.** Использование лома бauxитовых огнеупоров после службы в стекловаренных печах / В. А. Соколов, О. Н. Попов, В. Н. Парицкий // Стекло и керамика. — 1983. — № 3. — С. 10, 11.
3. **Соколов, В. А.** О переработке лома бauxитовых огнеупоров / В. А. Соколов, С. Н. Никифоров, В. И. Оханов // Огнеупоры. — 1988. — № 6. — С. 19–21.
4. **Попов, О. Н.** Служба бauxора-33 в верхнем строении стекловаренной печи / О. Н. Попов, В. П. Фролова // Огнеупоры. — 1985. — № 11. — С. 50–53.
5. **Соколов, В. А.** Оценка качества лома бauxитовых огнеупоров / В. А. Соколов, С. Н. Никифоров, О. Н. Попов // Огнеупоры. — 1988. — № 10. — С. 27–30.
6. **Рябцев, Н. А.** Вторичные огнеупоры / Н. А. Рябцев, И. В. Григорьев, В. Е. Асеев. — М.: Металлургия, 1987. — 104 с. ■

Получено 19.04.17

© В. А. Перепелицын, В. Н. Мерзляков, В. В. Кочетков, А. В. Ягוצев, Е. В. Панов, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ICR — Международный коллоквиум по огнеупорам

18–19 октября 2017 г.

Темы:

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

г. Аахен, Германия



WWW.ic-refractories.eu

Д. т. н. Н. В. Гревцев, д. т. н. С. Я. Давыдов (✉), к. т. н. И. А. Тяботов,
Л. Н. Олейникова

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

УДК 666.32+665.7.032.53

ПРОИЗВОДСТВО ПОРИЗОВАННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫГОРАЮЩИХ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ ТОРФА

Показана целесообразность организации производства легких пористых материалов: поризованного керамического кирпича и поризованного блока с использованием выгорающих добавок на основе модифицированного фрезерного торфа. Проведен сравнительный анализ качественных показателей опытных образцов и известных аналогов поризованной керамики. По разработанной рецептуре могут быть изготовлены поризованные кирпичи не только на уровне существующих аналогов, но и с более высокими эксплуатационными теплофизическими показателями свойств.

Ключевые слова: *выгорающие добавки, модифицированный торф, поризованные керамические материалы, поризованный кирпич, поризованные блоки.*

Актуальность разработки технологии получения легких поризованных материалов — поризованного керамического кирпича и поризованного блока обусловлена необходимостью повышения эффективности энергопотребления и энергосбережения при устройстве инженерных систем зданий.

Решением проблемы повышения эффективности энергопотребления и энергосбережения при устройстве инженерных систем зданий являются разработка и промышленный выпуск поризованных керамических стеновых материалов, отвечающих современным требованиям по теплозащите зданий. Комплексные исследования теплозащитных качеств и влажностного режима наружных стен кирпичных зданий подтвердили, что решить проблему повышения их теплозащиты можно созданием и применением нового поколения эффективных поризованных керамических материалов.

Технический результат поризации керамических материалов достигается применением в качестве выгорающей добавки модифицированного торфа, который получают путем жесткого экструзионного формования гранул из увлажненных торфяных композиционных смесей, их упрочнения в процессе сушки и последующего пиролиза. Выгорающую добавку вводят в глиняное сырье непосредственно перед формованием [1–3].

Уникальность торфа как природного образования состоит в том, что он благодаря большому разнообразию органических и неорганических компонентов является универсальным структурообразователем. Определяющее значение в этом принадлежит содержащимся в торфе гуминовым веществам. Емкость обмена гуминовых веществ может достигать до 500 мг-экв/100 г сухого вещества.

Ионообменная способность торфа изменяется в пределах от 100 до 250 мг-экв/100 г сухого вещества, 65–70 % емкости обмена приходится на долю гуминовых веществ, 20–30 % — на долю углеводного комплекса и 5–10 % на долю негидролизующего остатка — лигнина.

Торф и глинистые материалы по своим свойствам объединяются высокой дисперсностью, гидрофильностью, способностью к сорбции и ионному обмену. Высокая чувствительность структуры торфа к ионообменным процессам при его добавлении к глинистым системам дает возможность управления структурообразованием и обеспечения оптимальных условий для него в процессе сушки и обжига керамического образца. Высокая дисперсность торфа при перемешивании с глинистым сырьем обеспечивает однородность структуры композиционных смесей, а гидрофильность торфа и глины обеспечивает прочные контакты между компонентами смеси и необходимую плотность формируемых материалов.

Важно отметить, что концентрацию дисперсной фазы, при которой происходит качественное изменение свойств дисперсной системы, называют критической концентрацией структурообразования. При достижении критической



С. Я. Давыдов

E-mail: davidovtrans@mail.ru

концентрации дисперсной фазы в системе самопроизвольно возникает пространственная структура из взаимодействующих между собой частиц. Взаимодействие частиц через тонкую прослойку жидкой фазы приводит к формированию коагуляционных контактов. После разрушения пространственных структур смеси в процессе перемешивания контакты обратно восстанавливаются, т. е. смесь обладает тиксотропией.

Выгорающие добавки, которые обычно используют в технологических процессах, как правило, имеют высокую влажность. В предложенном техническом решении выгорающие добавки могут иметь низкую влажность, поскольку имеют форму гранул с прочной оболочкой и значительно медленнее поглощают влагу из глиняного сырья, не увеличивая концентрацию дисперсной фазы. Кроме того, выгорающие добавки вводят в глиняное сырье непосредственно перед формованием с минимальным временем на поглощение влаги выгорающими добавками из глиняного сырья. После формования глиняного сырья равномерно распределенные по объему сформованного кирпича выгорающие добавки постепенно поглощают влагу. При этом ускоряются структурообразование и коагуляционные процессы в глиняном сырье. Выгорающие добавки способствуют более равномерной сушке во всем объеме кирпича и, следовательно, уменьшению возникающих при сушке напряжений, что повышает качество готовой продукции.

Внешне спекание керамики проявляется в изменении размеров поризованных кирпичей под воздействием температуры. Наиболее часто размеры уменьшаются, что обусловлено поверхностной и объемной диффузией, сопровождаемой сближением частиц, вызывающим усадку материала.

В органоминеральной системе торф — минеральный дисперсный материал, при температур-

ном воздействии органическое вещество торфа начинает деструктурироваться с образованием газообразных, жидких и твердых компонентов. Жидкие продукты пиролиза сорбируются на минеральных зернах. По данным работы [4], наиболее эффективен температурный диапазон 180–230 °С, так как при более низких температурах разложения органического вещества торфа недостаточно для протекания процесса гидрофобизации.

Сырьем при выполнении исследовательских работ служила глина, предоставленная Ревдинским кирпичным заводом, двух видов: 1 — «тощая» плотностью 1720 кг/м³ и 2 — «жирная» плотностью 1800 кг/м³ (табл. 1).

В качестве выгорающих добавок использовали фрезерный торф переходного и низинного типов, модифицированный торф, отсеvy угольного кокса, каменноугольный пек и органическую белую землю.

Широкий выбор выгорающих добавок был обусловлен, с одной стороны, сопоставимостью полученных результатов, а с другой — для выяснения особенностей торфяных выгорающих добавок. Фрезерный торф переходного типа отличается от фрезерного торфа низинного типа меньшими значениями степени разложения, зольности и содержания гуминовых веществ. Переходный фрезерный торф характеризуется, %: степенью разложения 15, зольностью 4,5, содержанием гуминовых веществ 30,4; низинный фрезерный торф — степенью разложения 35, зольностью 17, содержанием гуминовых веществ 42,4.

В результате были получены композиционные смеси с концентрацией выгорающих добавок от 10 до 35 %. Для придания смеси пластичности в нее добавляли определенное количество воды. При добавлении воды смесь тщательно перемешивалась.

Формование образцов из приготовленной пластифицированной смеси осуществляли дву-

Таблица 1. Характеристика поризованных керамических образцов

Образец	Состав образца		Концентрация поризующей добавки, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Предел прочности при сжатии, МПа
	глина	торф			
1	1	Модифицированный	12,5	1390	–
2	1	»	20,0	1170	–
3	1	Каменноугольный кокс	13,0	1440	4,8
4	1	»	33,0	1120	0,8
5	1	–	–	1720	15,4
6	1	Модифицированный	12,5	1350	6,5
7	1	»	20,4	1240	4,8
8	1	»	24,2	1100	4,0
9	1	»	27,0	1030	2,4
10	1	»	13,0	1480	6,8
11	1	»	15,0	1390	4,4
12	1	»	21,0	1140	3,2
13	2	–	–	1800	15,2
14	2	Модифицированный	15,5	1210	4,0
15	2	»	21,0	1060	2,8
16	2	»	27,0	950	1,4
17	2	Модифицированный с поверхностной гидрофобизацией	32,0	850	0,9

мя способами. При первом способе определенный объем подготовленной смеси помещали в пресс-форму и формование образца проводили на гидравлическом лабораторном прессе под давлением 6,0–8,0 МПа. При втором способе образцы формовали методом экструзии. В этом случае требуемое давление (до 3,0 МПа) создавали шнеком лабораторной установки при продавливании композиционной пластичной смеси через насадку мундштука.

Приготовленные композиционные образцы в зависимости от состава смеси имели влажность от 19 до 30 %. Сушку образцов осуществляли при 25–30 °С. Обжиг высушенных образцов проводили в муфельной печи при 850–1000 °С.

Экспериментально установлено, что полная линейная усадка поризованных керамических образцов, представляющая собой изменение линейных размеров образца в результате сушки и обжига, находится в пределах 3–4,6 %.

После охлаждения муфельной печи образцы поризованной керамики извлекали и использовали для измерения кажущейся плотности, предела прочности при сжатии, водопоглощения.

Предел прочности при сжатии поризованных керамических образцов определяли по ГОСТ 8905. водопоглощение — по ГОСТ 7025 в течение 2 ч.

Исследование влияния концентрации выгорающей добавки на кажущуюся плотность поризованной керамики показало, что керамику плотностью 850÷950 кг/м³ можно получить при концентрации выгорающей добавки в виде модифицированного торфа не менее 30 % (см. табл. 1).

При этом установлено, что кажущаяся плотность поризованной керамики зависит также от качества глинистого сырья. Так, плотность поризованных керамических образцов из «жирной» (пластичной) глины при прочих равных условиях была ниже на 8–12 % (рис. 1).

Таким образом, экспериментально установлена возможность получения поризованной керамики кажущейся плотностью 850–1000 кг/м³ при использовании выгорающей добавки на основе модифицированного торфа.

Для испытания поризованных образцов на сжатие применяли гидравлический пресс. Для соединения и выравнивания поверхности образцов применяли цементный раствор с водоцементным отношением 0,34–0,36. Образцы после изготовления выдерживали не менее 3 сут.

В результате экспериментальных исследований прочности поризованных керамических образцов установлено, что поризация снижает их предел прочности при сжатии. Предел прочности при сжатии поризованных образцов кажущейся плотностью 850–950 кг/м³ составляет 0,9–1,4 МПа (см. табл. 1, рис. 2).

Эффективность поризации керамических образцов за счет введения выгорающих добавок

на основе торфа можно оценить коэффициентом поризации. Коэффициент численно равен отношению изменения кажущейся плотности керамического образца при поризации к кажущейся плотности непоризованной керамики, выраженному в процентах. Анализ экспериментальных данных показал, что между коэффициентом поризации и концентрацией выгорающей добавки в рассматриваемых пределах имеет место зависимость, показанная на рис. 3.

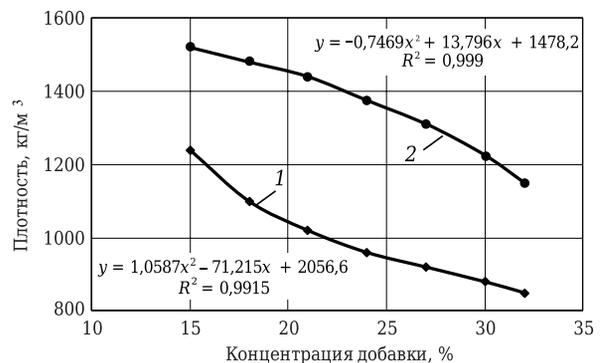


Рис. 1. Зависимость плотности поризованных керамических образцов от концентрации выгорающей добавки и способа уплотнения: 1 — прессование; 2 — экструзия; x — концентрация добавки; y — плотность; R² — коэффициент достоверности аппроксимации

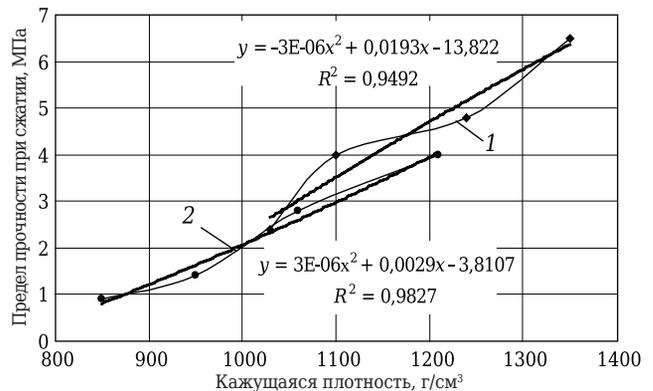


Рис. 2. Зависимость предела прочности при сжатии поризованных керамических образцов, изготовленных из глины 1 и 2 (указаны на кривых), от их кажущейся плотности

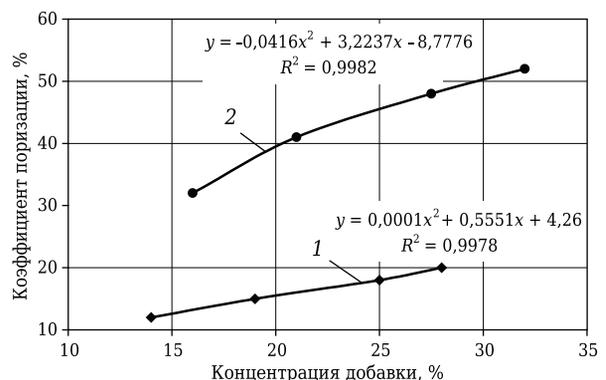


Рис. 3. Зависимость коэффициента поризации образцов, изготовленных из глины 1 и 2 (указаны на кривых), от концентрации выгорающей добавки

Таблица 2. Сравнительный анализ качественных показателей поризованной керамики

Качественные показатели	Образец (см. табл. 1)				Аналог
	12	15	16	17	
Плотность полнотелого разрабатываемого поризованного кирпича	1140	1060	950	850	Кирпич керамический поризованный, ГОСТ 930–95. Плотность полнотелого поризованного кирпича 1270 кг/м ³
Средняя плотность разрабатываемого поризованного кирпича при пустотности 30 %	875	815	730	655	Средняя плотность поризованного кирпича при пустотности 47 % составляет 865 кг/м ³

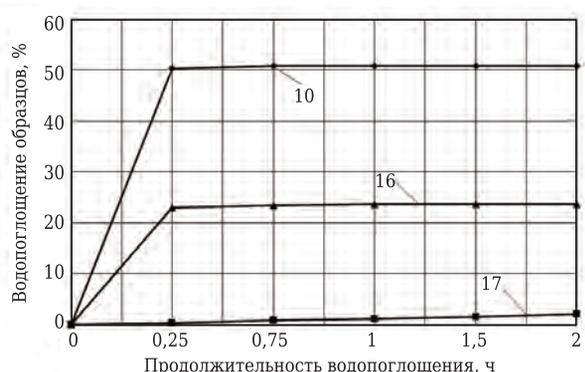


Рис. 4. Результаты исследования водопоглощения керамических образцов (указаны на кривых, см. табл. 1)

Численно водопоглощение определяли как отношение поглощенной воды к начальной массе поризованного керамического образца. Величину водопоглощения определяли с учетом кинетики процесса за 0,25, 0,75, 1,0, 1,5 и 2 ч пребывания образцов в воде.

В результате было установлено, что водопоглощение образцов зависит от кажущейся плотности и концентрации выгорающей добавки (рис. 4). Кроме того, используя акриловую грунтовку, можно добиться эффекта гидрофобизации за счет образования тупиковых пор в поверхностном слое керамики.

В результате исследований установлено также, что при использовании выгорающей добавки

Библиографический список

1. **Золотарский, А. З.** Производство керамического кирпича / А. З. Золотарский, Е. Ш. Шейман. — М. : Высш. шк., 1989. — 264 с.
2. **Пат. 2422409 РФ.** Способ производства поризованного строительного кирпича / Косарев Н. П., Гревцев Н. В., Тяботов И. А., Рязанов А. Г., Верхотуров И. М. — № 2010101916/03 ; заявл. 21.01.10 ; опубл. 27.06.11.
3. **Хорошавин, Л. Б.** Шпинелидные наноогнеупоры / Л. Б. Хорошавин. — Екатеринбург : УрО РАН, 2009. — 600 с.

на основе модифицированного фрезерного торфа в промышленности строительных материалов можно производить полнотелую поризованную керамику кажущейся плотностью 850 кг/м³ при гарантированном получении продукции с заданными качественными показателями за счет комплекса технологических способов и приемов, в том числе:

- обработки паром композиционной смеси при перемешивании;
- введения пластифицирующих и связующих добавок;
- термопластифицирования смеси;
- подбора торфяного сырья для получения модифицированного поризующего фрезерного торфа и других поризаторов на основе торфа.

Заключение о пригодности для строительства предлагаемого поризованного керамического кирпича сделано на основании сравнительного анализа качественных показателей опытных образцов и известных аналогов поризованной керамики (табл. 2).

Анализ полученных результатов свидетельствует, что по рецептуре образца 12 могут быть произведены поризованные кирпичи на уровне существующих аналогов (ГОСТ 930. Кирпич керамический поризованный), по рецептуре образцов 15–17 могут быть изготовлены керамические поризованные кирпичи с более высокими эксплуатационными теплофизическими свойствами.

4. **Мисников, О. С.** Гидрофобизация минеральных дисперсных материалов добавками на основе торфа / О. С. Мисников, А. Е. Тимофеев, Е. Ю. Черткова // Тр. ИНСТОРФА. — 2010. — № 2 (55). — С. 15–33. ■

Получено 21.02.17

© Н. В. Гревцев, С. Я. Давыдов, И. Я. Тяботов, Л. Н. Олейникова, 2017 г.

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Для оформления рукописи используйте 12-й размер шрифта через 1,5 интервал. Рекомендованное максимальное число страниц рукописи (A4) — 15. Формулы, оформляемые отдельной строкой должны набираться с использованием редактора формул (Equation). Общее количество ссылок в библиографическом списке должно быть не менее 20, с долей зарубежных источников не менее 50 %. Использование DOI обязательно. На труднодоступные источники просьба не ссылаться. Рисунки должны быть четкими, упрощенными и не загроможденными надписями. На графики желательно не наносить масштабную сетку (за исключением номограмм).
- В статье должны быть указаны ученая степень, адрес и телефон каждого автора. Также следует указать контактное лицо, чей E-mail будет указан при публикации. Все материалы редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Если статья отправлена по E-mail, допускается оформление изображений в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, EPS. Изображения (за исключением диаграмм Excel), внедренные в файлы формата DOC, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы могут получить оттиск своей статьи в формате PDF, который высылается первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакции других журналов, не допускается.
- Статья, пришедшая в редакцию от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем статья отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics» вместе с английской версией, присланной автором. Таким образом, конечный вариант статьи, опубликованной в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами.

- Журнал приветствует, если авторы, в тех случаях, когда это возможно и применимо, помещают данные, подтверждающие результаты их исследований, на общедоступных ресурсах (репозиториях). Авторам и редакторам, которые не располагают предпочитаемыми репозиториями, рекомендуется ознакомиться со списком таких ресурсов, представленным издательством SpringerNature, а также с политикой издательства в отношении исследовательских данных.

- Список ресурсов

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories>

- Политика в отношении исследовательских данных

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq>

Общие репозитории, такие как figshare и Dryad, также могут быть использованы.

Массивы данных, которым репозитории присваивают DOI (идентификаторы цифровых объектов), могут приводиться в списках цитируемых источников. Ссылки на данные должны включать минимум информации, рекомендованной DataCite: авторы, название, издатель (название репозитория), идентификатор.

- DataCite <https://www.datacite.org/>

Springer Nature предоставляет службу поддержки в отношении исследовательских данных для редакторов и авторов, с которой можно связаться по адресу researchdata@springernature.com

Эта служба дает рекомендации по соответствию политике в области исследовательских данных и поиску ресурсов для их размещения. Она независима от редакций журналов, книг и конференций и не дает советов по рукописям.

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

- It is necessary to state in the article the aim of the research work, to cite factual data, to give their analysis and conclusions. The text of the article should be supplemented with a short abstract and key words. To make out the manuscript, use the 12th font size in 1.5 intervals. The recommended maximum number of pages of the manuscript (A4) is 15. Formulas formed by an individual line should be typed using the Equation Editor. The total number of references in the bibliographic list should be at least 20, with a share of foreign sources of at least 50 %. Please use the DOI number. Don't make references to sources which are difficult of access. Figures should be distinct, simplified and not overloaded with inscriptions. It is desirable not to scribe a graticule on the diagrams (with the exceptions of nomograms).
- Scientific degree, address and telephone of every author should be given in the article. All the materials of the articles are required to be present to the editorial board in electronic form.
- If the article is sent by e-mail it is required to draw up the images only in the form of separate files in format TIF (tone images — 300 dpi, stroke images — 600 dpi), JPEG, EPS. Images (with the exception of Excel diagrams), introduced into files of format DOC are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality.
- Providing the article to Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get either one copy of the article in format PDF. It not allowed offering the Editorial office an article which has been published by other journals or was sent to other publishing houses.
- The article sent to the Editorial office by foreign author is refereed firstly by an independent reviewer. Then it is edited and red-penciled, then it is translated into Russian and published in the journal «Novye Ogneupory». Further both the article and the original author's article are sent off to be published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics». Thus the final article published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics» can vary slightly from the original variant sent by the author.

- The journal encourages authors, where possible and applicable, to deposit data that support the findings of their research in a public repository. Authors and editors who do not have a preferred repository should consult Springer Nature's list of repositories and research data policy.

• List of Repositories

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories>

• Research Data Policy

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq>

General repositories — for all types of research data — such as figshare and Dryad may also be used.

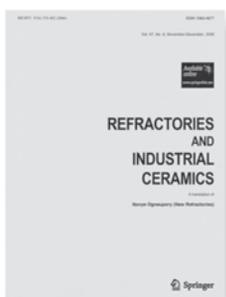
Datasets that are assigned digital object identifiers (DOIs) by a data repository may be cited in the reference list. Data citations should include the minimum information recommended by DataCite: authors, title, publisher (repository name), identifier.

• DataCite <https://www.datacite.org/>

Springer Nature provides a research data policy support service for authors and editors, which can be contacted at researchdata@springernature.com.

This service provides advice on research data policy compliance and on finding research data repositories. It is independent of journal, book and conference proceedings editorial offices and does not advise on specific manuscripts.

ВНИМАНИЕ!



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

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

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

Редакция

УДК 66.041.3-65:691

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОПЕЧЕЙ С ПОДВИЖНЫМ ПОДОМ ПРИ ОБЖИГЕ ВЕРМИКУЛИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ РАЗЛИЧНЫХ РАЗМЕРНЫХ ГРУПП

Рассмотрены вопросы установления взаимосвязи удельной энергоёмкости обжига вермикулита с размерностью его сырьевых концентратов и выявления рациональных режимов работы электрических печей с вибрационными подовыми платформами. Проведены анализ температурно-временных зависимостей, расчет производительности и тепловой мощности при обжиге вермикулитовых концентратов разных размерных групп. На основе эмпирических данных впервые делается вывод о том, что удельная энергоёмкость не зависит от размерных групп одного и того же концентрата. Показано, что при настройке печи на пониженный температурный режим, не меняющий качества вспученного продукта, достигается дополнительная 40 %-ная экономия энергии, приводящая к минимально возможной удельной энергоёмкости обжига (46–48 мДж/м³).

Ключевые слова: вермикулит, концентрат, удельная энергоёмкость, тепловая мощность, производительность, электрическая печь с вибрационной подовой платформой, физическая модель печи.

ВВЕДЕНИЕ

Вермикулит — ценный многоплановый продукт, на основе которого производят более ста наименований различных изделий и материалов. Обжиг вермикулита, обеспечивающий его вспучивание, — энергоёмкий процесс, поэтому электрические печи, предназначенные для этой цели, постоянно совершенствуются.

Модульно-спусковые электрические печи для термообработки вермикулитового сырья и других сыпучих материалов [1–3] из-за большой стоимости электроэнергии во многих регионах страны до недавнего времени не могли конкурировать с пламенными печами, несмотря на низкую энергоёмкость процесса: 150–160 против 235–260 мДж/м³ [4]. Новые печи с подвижной (вибрационной) подовой платформой [5] способны принципиально изменить эту ситуацию, так как аналитические расчеты [6, 7] и экспериментальные результаты [8] показывают возможность достижения удельной энергоёмкости 45–65 мДж/м³ на концентратах Ковдорского месторождения. Это доказано.

Но ранее анализ зависимостей энергоёмкости обжига вермикулита от размерных групп его концентратов как в модульно-спусковых печах, так и в печах с подвижным подом не проводился.

Цель работы состоит в установлении взаимосвязи удельной энергоёмкости обжига верми-

кулита с размерностью сырьевых концентратов и выявлении рациональных режимов работы новых печей с учетом их производительности.

ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ПЕЧИ

Часовая объемная производительность Π_v , м³/ч, трехмодульной печи определяется по формуле

$$\Pi_v = V \cdot 3600 / t,$$

где V — объем массива вспученных зерен, занимающих поверхность подовой плиты платформы, м³; t — среднее время движения зерна по поверхности подовой платформы (для пятой размерной группы концентрата Medium Кокшаровского месторождения [9]).

Этот же объем V , м³, может быть выражен как суммарный объем тех же зерен по их условным диаметрам с учетом коэффициента пористости массива k , равного для вспученного вермикулита $\sim 0,365$ [10]:

$$V = V_{\Sigma 0} / (1 - k), \quad (1)$$

где $V_{\Sigma 0}$ — суммарный объем зерен по их условным диаметрам.

Количество вспученных зерен на трех подовых плитах платформы n со средневзвешенным условным диаметром $D = 0,0047$ м [7] (вермикулитовый концентрат Medium) при ширине пода $B = 0,9$ м и длине $L = 0,4$ м (с учетом участка ссыпания сырья из дозатора ее рабочая часть $L_p = 0,37$ м) и при условии порядовой структуры расположения зерен определится формулой $n = 3(B/D) \cdot (L/D) = 3(B \cdot L / D^2)$.

С учетом формулы объема шара выражение для расчета производительности Π_v , м³/ч, трех-



Т. Б. Брянских
E-mail: broocha@yandex.ru

модульной печи с подвижной подовой платформой получит следующий вид:

$$P_V = a \cdot \frac{0,1667\pi D^3 \cdot 3600 \cdot n}{t(1-k)} = a \cdot \frac{3 \cdot 0,1667\pi DLB \cdot 3600}{t(1-k)}, \quad (2)$$

где a — коэффициент, учитывающий долю материала (вермикулита), способного к полноценному вспучиванию при обжиге без учета инертного материала, который, согласно данным [9], в концентрате Medium содержится в объеме 10 % (тогда $a = 0,9$).

В экспериментах, проведенных на физической модели печи — однофазном одиночном модуле, показанном на рис. 1, использовали концентрат Medium пятой размерной группы со средневзвешенным условным диаметром $D = 4,7$ мм. Для него время t движения зерна по вибрирующей подовой платформе составило 3,31 с. Время определяли путем вбрасывания меток в общий поток вспучивающегося вермикулита как среднее арифметическое по пяти измерениям.

Экспериментальное значение производительности модуля составило 1,186 м³/ч, что в пересчете на трехмодульную печь дает значение 3,56 м³/ч.

Производительность трехмодульной печи, определенная по формуле (2), для этой размерной группы получилась равной 3,78 м³/ч. Если за базовое принять значение 3,56 м³/ч, то расчетная производительность (уравнение (2)) дает результат, завышенный на 6,2 %.



Рис. 1. Физическая модель: 1 — термокрышка; 2 — панель; 3 — крепления; 4 — пружины; 5 — рама; 6 — кабель

Введем поправочный коэффициент k_0 , определенный отношением 3,56/3,78. Тогда формула производительности P_V , м³/ч, примет окончательный вид:

$$P_V = a \cdot \frac{3 \cdot 0,1667\pi DLB \cdot 3600}{t(1-k)} \cdot k_0. \quad (3)$$

Тепловая мощность печи и энергоемкость обжига

Тепловую мощность N_T можно определить исходя из уравнения Стефана – Больцмана [11]:

$$N_T = \sigma T_n^4 f_n, \quad (4)$$

где σ — постоянная Стефана – Больцмана, $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴) [11]; T_n^4 — абсолютная температура нагревательных элементов модуля, К; f_n — полная площадь всех излучающих поверхностей нагревателей одного модуля, для физической модели $f_n = 0,282$ м².

С учетом того, что печь создает активную электрическую нагрузку на сеть, потерями энергии можно пренебречь, и тогда потребляемая электрическая мощность будет равна

$$IU = N_T = \sigma T_n^4 f_n,$$

где I — сила тока; U — напряжение.

При этом удельную энергоемкость обжига e_y , Дж/м³, можно рассчитывать через температуру нагревателей:

$$e_y = \frac{3\sigma T_n^4 f_n \cdot 3600}{P_V}. \quad (5)$$

Но прежде нужно получить температурно-временные зависимости, отражающие возможные режимы обжига вермикулита различных размерных групп.

Мощность потока лучистой энергии, падающей на вермикулитовый монослой, движущийся по подовой платформе, поглощаемая им энергия Q_n , Вт, и удельная энергия теплопроизводства θ_Σ , Дж/кг, связаны через массовую производительность печи P_G , кг/с, соотношением

$$\theta_\Sigma P_G = Q_n, \quad (6)$$

где Q_n определяется выражением, полученным в работе [12]. С учетом того, что в новой конструкции печи нагреватели приподняты над подовой плитой, выражение поглощаемой мощности примет вид:

$$Q_n = \alpha_b I U \varepsilon_n \left\{ 2\varphi_{н.в} + \varphi_{к.в} \left[2 \frac{\varphi_{14} + \varphi_{34} \rho_4}{1 - \rho_4 \rho_4 \varphi_{34}^2} + (2\varphi_{ак} + 2\varphi_{вк} + 2\varphi_{ск}) \right] \right\}, \quad (7)$$

где α_b — поглощательная способность однослойного вермикулитового потока [13], $\alpha_b = 0,768$; I и U — действующие значения силы тока, А, и напряжения, В, в электрической цепи нагревателей; ε_n — степень черноты нихромовых нагревателей печи, $\varepsilon_n = 0,96$; $\varphi_{н.в}$ и $\varphi_{к.в}$ — угловые коэффициенты потоков от нагревателей на вермикулит ($\varphi_{н.в} = \varphi_{13} = 0,43$) и от крышки на вермикулит ($\varphi_{к.в} = \varphi_{43} = \varphi_{34} = 0,333$); φ_{14} , φ_{34} и φ_{13} — угловые коэффициенты, определяющие оптико-геометрические характеристики условных рабочих камер модулей обжига, $\varphi_{14} = 0,116$, $\varphi_{34} = 0,333$ и $\varphi_{13} = 0,43$; ρ_b — отражательная способность однослойного вермикулитового потока, $\rho_b = 0,232$; ρ_4 — отражательная способность термоизоляционного покрытия крышки из мулитокремнеземистого войлока, $\rho_4 = 0,65$; $\varphi_{ак}$, $\varphi_{вк}$ и $\varphi_{ск}$ — средние угловые коэффициенты потоков от нагревателей соседних камер модуля обжига

[12] (условная рабочая камера — это пространство, заключенное между соседними полосами нагревательных элементов), $\varphi_{Ак} = 0,128$, $\varphi_{Вк} = 0,078$, $\varphi_{Ск} = 0,04$.

Определим массовую производительность, кг/с:

$$П_G = m / t,$$

где m — масса вермикулитового концентрата, находящегося на трех подовых плитах, кг.

Так как масса дегидратирующего вермикулита снижается из-за выхода химически связанной и межслоевой воды на 20–24 % [10], в левую часть уравнения (7) следует ввести поправочный коэффициент 0,78. Тогда $0,78m$ — это масса движущегося однослойного потока в пересчете на вспученный материал, и она может быть определена через суммарный объем зерен, одновременно находящихся на трех подах печи по формуле (1).

Истинная плотность ρ , кг/м³, вспученного вермикулитового зерна:

$$\rho = \rho_n / (1 - k), \tag{8}$$

где ρ_n — насыпная плотность вермикулита, кг/м³.

При насыпной плотности вспученного вермикулита из концентрата Medium $\rho_n \approx 90$ кг/м³ (получено экспериментально) расчетом по формуле (8) определится значение истинной плотности $\rho = 141,7$ кг/м³.

Выражение, определяющее массу m_b однослойного вермикулитового потока на трех подовых плитах печи, будет иметь вид

$$m_b = 0,78 \cdot 0,1667\pi D^3 \cdot n\rho = 0,249 \text{ кг}. \tag{9}$$

Уравнение (7) с учетом равенства (4) можно привести к виду

$$\theta_s \frac{m_b}{t} = \alpha_b \sigma T^4 \epsilon_n f \left\{ 2\varphi_{нв} + \varphi_{кв} \left[2 \frac{\varphi_{14} + \varphi_{34} \varphi_{13} \rho_4}{1 - \rho_b \rho_4 \varphi_{34}^2} + (2\varphi_{Ак} + 2\varphi_{Вк} + 2\varphi_{Ск}) \right] \right\}, \tag{10}$$

а из него получить температурно-временную зависимость, определяющую режим работы печи с вибрационной подовой платформой

$$T = \sqrt[4]{\frac{\theta_s m_b}{t \cdot \alpha_b \sigma \epsilon_n f \left\{ 2\varphi_{нв} + \varphi_{кв} \left[2 \frac{\varphi_{14} + \varphi_{34} \varphi_{13} \rho_4}{1 - \rho_b \rho_4 \varphi_{34}^2} + (2\varphi_{Ак} + 2\varphi_{Вк} + 2\varphi_{Ск}) \right] \right\}}}. \tag{11}$$

Удельная энергия теплоусвоения θ_s для Кокшаровского вермикулита 921,8 кДж/кг установлена в последних экспериментах на физической модели и показана в работах [1, 7].

Приведенное значение соответствует чистому вермикулитовому концентрату, поэтому следует учесть, что в концентрате Medium присутствует примерно 10 мас. % инертного материала, который тоже «потребляет» энергию

$$\theta_n = 0,1 c_n m \Delta T = 0,1 \cdot 942,5 \cdot (512 - 100) = 38,8 \text{ кДж/кг},$$

где 0,1 — массовая доля инертного материала в 1 кг концентрата; c_n — удельная теплоемкость

инертного материала, для песка в диапазоне температур 20÷600 °С c_n в среднем равна 942,5 Дж/(кг·°С) [14]; m — масса исходного концентрата, $m = 1$ кг; ΔT — изменение температуры при нагреве.

Тогда уравнение (11) примет окончательный вид:

$$T = \sqrt[4]{\frac{[0,9 \cdot (\theta_n + \theta_c + \theta_b + \theta_{ар}) + \theta_s] \cdot m_b}{t \cdot \alpha_b \sigma \epsilon_n f \left\{ 2\varphi_{нв} + \varphi_{кв} \left[2 \frac{\varphi_{14} + \varphi_{34} \varphi_{13} \rho_4}{1 - \rho_b \rho_4 \varphi_{34}^2} + (2\varphi_{Ак} + 2\varphi_{Вк} + 2\varphi_{Ск}) \right] \right\}}}. \tag{12}$$

Теперь можно получить температурно-временные зависимости.

Если принять время обжига t , соответствующее экспериментальному значению 3,31 с, по формуле (12) получим температуру на нагревателях 1151 К, или 878 °С. Расчет по кельвинам по сравнению с экспериментально полученной температурой 926 °С = 1199 К дает 4,1 % расхождения. Такая точность конечной формулы (12) не может не удовлетворять, так как этим незначительным расхождением можно пренебречь.

Зададим несколько значений времени обжига t и построим по выражению (12) температурно-временную зависимость для концентрата Medium пятой размерной группы (рис. 2, кривая $D_y = 4,7$ мм). Рабочая точка a соответствует температурно-временному режиму, близкому к установившемуся тепловому режиму печи, достигнутому в эксперименте [15] при средней плотности вспученного вермикулита 90–92 кг/м³. Точка b ограничивает верхний порог температур ~ 940 °С, за которым происходит налипание мелкодисперсных частиц на поверхности нагревателей. Другие графики, соответствующие различным условным диаметрам D_y , также построены по уравнению (12).

По формулам (3)–(5) рассчитаем объемную производительность, тепловую мощность трехмодульной печи и удельную энергоемкость обжига вермикулитовых концентратов различных

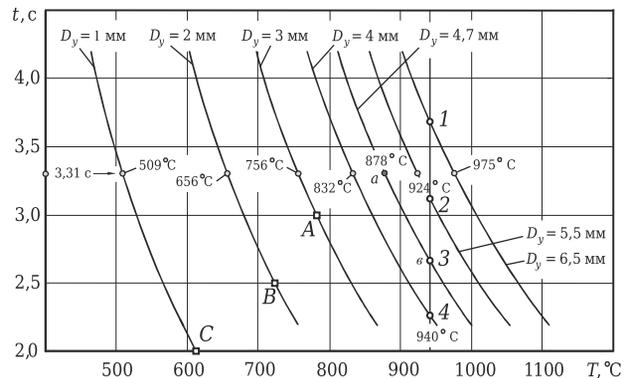


Рис. 2. Температурно-временная зависимость для разных размеров средних условных диаметров вспученных зерен из концентрата Medium; t , с, в точках: 1 — 3,68; 2 — 3,12; 3 — 2,67; 4 — 2,26

размерных групп при времени обжига 3,31 с. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Полученные данные показывают, что с ростом производительности, обусловленным увеличением размерности вспученных зерен, возрастет тепловая мощность, которая обеспечивает полноценное вспучивание материала. Вместе с тем удельная энергоемкость не проявляет тенденции к изменению при обжиге концентратов различных размерных групп. Но это исследование проведено для одинакового для всех концентратов времени обжига 3,31 с.

Определение рациональных режимов работы

Вторая задача исследования состоит в отыскании и обосновании рациональных режимов работы электрических печей с подвижными подовыми платформами на концентратах различных размерных групп.

Обратимся к рис. 2. Точка *b* на кривой $D_y = 4,7$ мм устанавливает границу предельных температур (~ 940 °С), за которой находится область повышенной вероятности образования нагара на поверхности нихрома, его локального перегрева, перегорания и отказа печного агрегата. Поэтому для размерных групп концентратов в диапазоне от 4 до 6,5 мм температурно-временной режим будет определяться в рабочих точках 1–4.

Рассчитаем по формулам (3)–(5) производительность, тепловую мощность печи и удельную энергоемкость обжига для этих размерных групп концентратов, учитывая время движения вермикулита по подовым плитам в точках 1–4 (см. рис. 2). В табл. 2 приведены результаты расчетов.

То, что тепловая мощность излучения не меняется, обусловлено одинаковыми температурами на поверхности электрических нагревателей: $T_1 = T_2 = T_3 = T_4 = 940$ °С. При этом производительность не изменяется, так как определяется двумя факторами: с одной стороны, она снижается

с уменьшением размерности от $D_y = 6,5$ до $D_y = 4,7$ мм, с другой стороны — возрастает за счет уменьшения времени движения вермикулита по подовым плитам от 3,68 до 2,26 с.

Время движения t_i и условный диаметр D_{yi} изменяются синхронно, оставляя отношение D_{yi} / t_i одинаковым. Поэтому удельная энергоемкость процесса на этих температурно-временных режимах сохраняется неизменной.

Если для концентратов с размерностями D_y от 4,0 до 6,5 мм был критерий, ограничивающий процесс термообработки по температуре, то для концентратов с условным диаметром от 1 до 3 мм выбор температурно-временных режимов будем осуществлять исходя из необходимости поддержания максимально высокой производительности печи. Назначим, например, три точки, которые на рис. 2 обозначены квадратами *A*, *B* и *C* с температурами 888, 995 и 1053 К соответственно.

Рассчитаем по формулам (3)–(5) производительность, тепловую мощность и удельную энергоемкость для этих размерных групп концентратов, учитывая время движения вермикулита по подовым плитам в точках *A*, *B* и *C*: $t_A = 3,0$ с, $t_B = 2,5$ с, $t_C = 2,0$ с. Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Здесь тепловая мощность увеличивается, так как температура растет от точки *C* к точке *A*. Вместе с тем, хотя время обжига при этом становится меньше, производительность все же возрастает из-за увеличения крупности зерен вспученного вермикулита.

Расчет удельной энергоемкости по формуле (5) показывает, что в указанных точках она остается неизменной. Более того, если мы выберем любые другие точки на температурно-временных кривых (см. рис. 2), то получим такой же результат: энергоемкость изменяться не будет. Это закономерность, вытекающая из баланса мощности потока лучистой энергии с произведением массовой производительности на удельную энергию теплоусвоения (формула (6)).

Таким образом, цель, поставленная в начале исследования, — установление взаимосвязи удельной энергоемкости обжига вермикулита и размерности сырьевых концентратов достигнута: установлено, что удельная энергоемкость не зависит от размерных групп одного и того же концентрата.

Таблица 1. Результаты расчетов производительности, тепловой мощности и удельной энергоемкости

Показатели	Условный диаметр D_y , размерной группы, мм						
	1	2	3	4	4,7	5,5	6,5
P_V , м ³ /ч	0,81	1,62	2,43	3,24	3,78	4,56	5,265
N_T , Вт	17938	35728	53362	71516	84189	98476	116362
e_y , мДж/м ³	79,61	79,41	79,06	79,45	80,17	77,80	79,56

Таблица 2. Производительность, тепловая мощность и энергоемкость для концентратов с условным диаметром 4–6,5 мм

Показатели	Условный диаметр, мм			
	4,0	4,7	5,5	6,5
P_V , м ³ /ч	4,71	4,69	4,69	4,70
N_T , Вт	103848	103848	103848	103848
e_y , мДж/м ³	79,31	79,70	79,70	79,52

Таблица 3. Производительность, тепловая мощность и энергоемкость для концентратов с условным диаметром 1, 2 и 3 мм

Показатели	Условный диаметр, мм		
	1	2	3
P_V , м ³ /ч	1,33	2,13	2,7
N_T , Вт	29826	46016	58975
e_y , мДж/м ³	80,64	77,76	78,62

В процессе экспериментов на физической модели для выяснения влияния насыпной плотности вспучиваемого материала на производительность печи были проведены опыты по измерению производительности, плотности и температуры вермикулита Medium. Пробы вермикулита отбирали каждые 80–90 с, в каждом случае определяли три значения температуры вермикулита, два значения плотности, затем рассчитывали производительность.

На рис. 3 показана зависимость объемной производительности P_V от плотности вспученного вермикулита в интервале 92–126 кг/м³ при значительном изменении температуры — от 452 до 382 °С и ниже. Производительность снижается всего на 0,03 м³/ч, т. е. остается практически постоянной.

Возьмем отношение мощностей температурного излучения вермикулита N_1/N_2 при плотности 92 кг/м³ и, например, при 100 кг/м³, так как на этом участке изменения плотности вообще не происходит. При указанных температурах, выраженных в кельвинах (725 и 665 К), согласно закону Стефана – Больцмана отношение будет равно [11]:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{T_{92}^4}{T_{100}^4} = \frac{725^4}{665^4} = 1,41. \quad (13)$$

Отношение (13) показывает, что тратить 41 % тепловой энергии на то, чтобы поддерживать плотность вермикулита вблизи минимального предела 90 кг/м³, регламентированного производителем, нецелесообразно с энергетической точки зрения, ведь разница в плотностях составляет всего 8 кг/м³. Поэтому настройку печи на температурный режим следует производить так, чтобы минимально возможная плотность не достигалась. График на рис. 3 убедительно показывает, что колебания плотности вблизи минимально возможного значения не сказываются на производимом объеме материала.

Если средняя расчетная удельная энергоемкость обжига вермикулита, по данным табл. 1–3, имеет значение около 80 мДж/м³, то с учетом этой экономии для концентрата Medium может быть достигнута значительно меньшая величина (46–48 мДж/м³), а для ковдорских концентратов итога меньше — около 30 мДж/м³.

Еще одним способом дополнительной экономии энергии может служить горизонтальная установка подовых платформ. В настоящее время угол наклона у физической модели печи составляет около 19° к горизонту, но и при таком наклоне из-за разности температур и плотностей воздуха в пространстве обжига модуля формируется сильная воздушная тяга, охлаждающая нагревательные элементы. Эксцентриковый привод не способен реализовать управляемые по частоте и амплитуде ярко выраженные

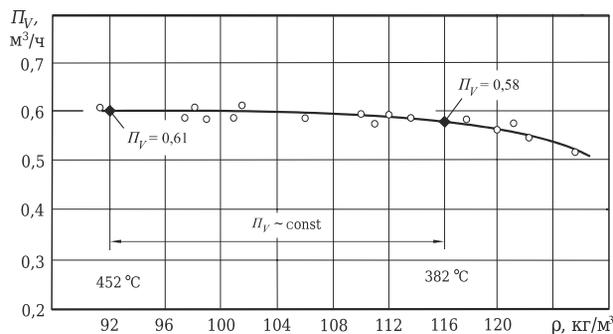


Рис. 3. Зависимость производительности физической модели печи от конечной насыпной плотности вспученного вермикулита: $U = 168,6$ В; $I = 84,7$ А

несимметричные колебания, обеспечивающие односторонний вибротранспортный эффект. Для реализации такого режима могут быть использованы гидрообъемные вибровозбудители, описанные в работах [16, 17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований доказана высокая энергоэффективность электрических печей с подвижными подовыми платформами, предназначенными для обжига вермикулитовых концентратов различных размеров групп.

Установлено, что с ростом производительности, обусловленным увеличением размерности вспученных зерен, возрастает тепловая мощность нагревателей (и потребляемая электрическая), которая обеспечивает полноценное вспучивание материала. Вместе с тем удельная энергоемкость обжига вермикулита не проявляет тенденции к изменению при переработке концентратов любых размерностей. Этот результат закономерен и получен впервые.

Решена задача определения рациональных температурно-временных режимов работы электрических печей с подвижными подовыми платформами.

Еще один новый результат заключается в том, что при настройке печи на немного заниженный температурный режим, приводящий к мало-значительному снижению насыпной плотности вспученного продукта, достигается дополнительное 40 %-ное снижение удельной энергоемкости обжига. Минимально возможное значение удельной энергоемкости обжига, достигнутое на физической модели печи, 46–48 мДж/м³ показывает, что электрические печи с подвижными подовыми платформами будут конкурентоспособными на рынке оборудования для производства вермикулита и вермикулитовых продуктов.

На этом работы по усовершенствованию печи новой концепции не завершены. Ведется модернизация однофазного одиночного моду-

ля. В этой конструкции будет предусмотрено размещение нагревателей под подовой плитой, установлена нелинейная «гидравлическая» пружина гидрообъемного возбудителя колебаний подовой платформы.

Поддержано грантом ФГБУ «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере». Заявка С1-11374, приказ № 22-39 от 04. 03.2016. Договор № 1243 ГС 1 / 21693.

Библиографический список

1. **Нижегородов, А. И.** Энерготехнологические агрегаты для переработки вермикулитовых концентратов / А. И. Нижегородов, А. В. Звездин. — Иркутск : Изд-во ИРНТУ, 2015. — 250 с.
2. **Nizhegorodov, A. I.** Using and assessing energy efficiency of electrical ovens with unit-type releasing intended for thermal energization of sungulite-vermiculite conglomerates / A. I. Nizhegorodov // IOP Conf. Ser.: mater. sci. and eng. — Vol. 110 (2016). — article number 012014. doi: 10.1088/1757-899X/110/1/012014.
3. **Nizhegorodov, A. I.** Theory and practical use of modular-pouring electric furnaces for firing vermiculite / A. I. Nizhegorodov // Refractories and industrial ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 361–365. doi: 10.1007/s11148-015-9848-7.
4. **Ахтямов, Я. А.** Обжиг вермикулита / Я. А. Ахтямов, В. С. Бобров [и др.]. — М. : Стройиздат, 1973. — 54 с.
5. **Пат. 166554 РФ. МПК F 27 В 9/06.** Электрическая печь с вибрационной подовой платформой / Нижегородов А. И. ; заявитель и патентообладатель ИрНИТУ, г. Иркутск. — № 2015155496/02, заявл. 23.12.2015, опубл. 27.11.2016, Бюл. № 33.
6. **Нижегородов, А. И.** К исследованию аналитических моделей систем для подачи сыпучих материалов в печь с вибрационной подовой платформой / А. И. Нижегородов // Вестник Иркутского государственного технического университета. — 2015. — № 12. — С. 223–229.
7. **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.
Nizhegorodov, A. I. Transformation of vermiculite energy into mechanical transformation energy during firing in electric furnaces with «zero» module / A. I. Nizhegorodov, A. V. Zvezdin // Refractories and industrial ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 239–245. doi: 10.1007/s11148-016-9960-3.
8. **Нижегородов, А. И.** Исследование физической модели электрической печи для обжига вермикулита с «нулевым» модулем / А. И. Нижегородов, А. В. Звездин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 6. — С. 13–18.
Nizhegorodov, A. I. Study of an electric furnace physical model for firing vermiculite with a «zero» module / A. I. Nizhegorodov, A. V. Zvezdin // Refractories and industrial ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 246–251. doi: 10.1007/s11148-016-9961-2.
9. Приморский вермикулит. [Электронный ресурс] Режим доступа: http://www.prim-ver.ru/index.php?option=com_content&view=article&id=4&lang=ru (11.01.2010).
10. **Нижегородов, А. И.** Электрические модульно-спусковые печи с системой рекуперации энергии для обжига вермикулитовых концентратов / А. И. Нижегородов // Новые огнеупоры. — 2015. — № 10. — С. 22–27.
Nizhegorodov, A. I. Electric modular-trigger kiln with an energy recuperation system for firing vermiculite concentrates / A. I. Nizhegorodov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 56, № 5. — P. 470–475. doi: 10.1007/s11148-016-9871-3.
11. **Кошкин, Н. И.** Справочник по элементарной физике / Н. И. Кошкин, М. Г. Ширкевич ; под ред. Д. И. Сахарова. — М. : Физматгиз, 1960. — 208 с.
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. **Звездин, А. В.** К расчету спусковых печей с механическим «нулевым» модулем с учетом модели поглощательно-отражательных свойств перерабатываемого материала / А. В. Звездин // Вестник ИрГТУ. — 2016. — № 12. — С. 34–37.
14. Расчет нагревательных и термических печей : справочное издание / под ред. В. М. Тымчака и В. Л. Гусовского. — М. : Металлургия, 1983. — 480 с.
15. **Брянских, Т. Б.** Исследование энергоэффективности электрической печи с вибрационной подовой платформой для термообработки минерального сырья / Т. Б. Брянских // Вестник ИрГТУ. — 2016. — № 12. — С. 10–19.
16. **Nizhegorodov, A. I.** Hydrostatic vibratory drive of the test stand for excitation of the amplitude-modulated vibrations / A. I. Nizhegorodov, A. N. Gavrilin, B. B. Moyzes // J. Phys.: Conf. Ser. — Vol. 671 (2016). — article number 012037. doi: 10.1088/1742-6596/671/1/012037.
17. **Nizhegorodov, A. I.** Hydraulic power of vibration test stand with vibration generator based on switching device / A. I. Nizhegorodov, A. N. Gavrilin, B. B. Moyzes // Key Eng. Mat. — 2015. — Vol. 685. — P. 320–325. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.685/320. ■

Получено 01.02.17

© Т. Б. Брянских, Д. В. Кокоуров, 2017 г.

УДК 666.762.11:666.9.022.6]:66.046.44

ПОЛУЧЕНИЕ МУЛЛИТ–TiC–TiN-МАТЕРИАЛОВ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОМ СПОСОБОМ И ИХ СВОЙСТВА

Исследован состав фаз синтезированных порошков TiC и TiN, микроструктура, относительная плотность, открытая пористость, линейная усадка, модуль упругости, твердость по Виккерсу, предел прочности при сжатии и линейная зависимость модуля упругости и предела прочности при сжатии муллит–TiC–TiN-образцов с различным соотношением TiC и TiN, спеченных плазменно-искровым способом в интервале 1200–1600 °С с нагрузкой прессования 30 МПа.

Синтезированные порошки характеризуются интенсивной кристаллизацией TiC и TiN. Спеченные образцы с различным соотношением TiC и TiN показывают интенсивную муллитизацию в диапазоне 1200–1600 °С. Образцы с соотношениями TiC/TiN 50/50, 70/30 и 90/10 мол. % показывают постепенный рост TiC от 1200 до 1400 °С по сравнению с более интенсивным увеличением TiC от 1400 до 1600 °С. Увеличение концентрации TiC и уменьшение содержания TiN в спекаемых смесях порошков при 1500 °С способствуют формированию равномерной, плотно спекшейся микроструктуры с наличием пор небольших размеров. Образцы с соотношениями TiC/TiN 50/50 и 70/30 мол. % показывают более интенсивное увеличение относительной плотности и линейной усадки; снижение открытой пористости и увеличение модуля упругости, твердости по Виккерсу и предела прочности при сжатии. Это приводит к увеличению стойкости к трещинообразованию в образцах с формированием микротрещин с относительно прямолинейной траекторией распространения (состав M50TiC50TiN) и отсутствием микротрещин (состав M70TiC30TiN) вокруг отпечатков вдавливания, с наибольшей линейной зависимостью модуля упругости и предела прочности при сжатии образцов в интервале 1200–1600 °С.

Ключевые слова: муллит–TiC–TiN, плазменно-искровое спекание, свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Получение бескислородных материалов однофазного состава, в частности карбида, нитрида титана и циркония, нитрида бора с развитой кристаллизацией безоксидных фаз, с высокими показателями относительной плотности (степени спекания), твердости по Виккерсу, предела прочности при изгибе и сжатии при высокой температуре, плазменно-искровым или горячим изотактическим спеканием сопряжено с определенными трудностями: развитием твердофазного спекания бескислородных порошков без их перехода в вязкотекучее (пластическое) состояние; неоднородным заполнением пор веществом и спеканием частиц в продольном и/или поперечном направлении форм спекаемых порошков, особенно цилиндрической конфигурации; формированием не полностью и неравномерно спекшейся микроструктуры образца из-за выраженных ковалентных связей и низкого коэффициента диффузии в спекаемых порошках

[1–4]. Это снижает стойкость материалов к трещинообразованию в ходе определения показателей физико-механических свойств, что указывает на их хрупкость и недостаточную упругость (эластичность) [2–4]. Для улучшения показателей вышеуказанных свойств и снижения хрупкости материалов применяется плазменно-искровое спекание смесей безоксидных порошков, в частности TiN и BN, TiC и ZrC, в температурном интервале 1500–2100 °С, с формированием твердых растворов (фаз внедрения) [5–7]. Однако свойства таких материалов во многом зависят от соотношений безоксидных порошков и размера катионных радиусов различных металлов, входящих в состав соединений, при этом не всегда обеспечивается получение максимально спеченных материалов [5–7].

В этой связи используется другой подход, связанный с плазменно-искровым спеканием относительно небольшого количества смеси безоксидного порошка с оксидным порошком, например корундовым, муллитовым [8–11], или смеси безоксидных порошков, в частности TiC и ZrC, в различных пропорциях с порошками Al₂O₃ и SiO₂ [12]. При этом изначально спекаются частицы оксидного порошка, способствуя переносу вещества к границам частиц оксидного и безоксидного по-



А. В. Хмелёв

E-mail: aleksejs.hmelov44@gmail.com
aleksejs.rtu1@inbox.lv

рошков и в результате стимулирую спекание частиц бескислородного порошка с ростом температуры [8–11]. Такой механизм спекания обусловлен высоким коэффициентом диффузии и развитыми пластическими свойствами оксидного порошка [8, 10]. В результате интенсивнее образуются безоксидные фазы, формируется равномерно спеченная микроструктура с минимальным количеством пор. Это способствует снижению внутренних напряжений в объеме спеченных материалов, повышению стойкости к трещинообразованию и улучшению упругих и физико-механических свойств [8, 9, 11]. При спекании смеси бескислородных порошков с порошками Al₂O₃ и SiO₂ указанные процессы и свойства материалов зависят от соотношений безоксидных порошков [12].

Цель работы — получение муллит–TiC–TiN-образцов плазменно-искровым методом в диапазоне 1200–1600 °С с усилием прессования 30 МПа из приготовленных смесей порошков Al₂O₃, SiO₂, TiC и TiN, определение состава фаз синтезированных порошков TiC и TiN, изучение фазового состава, микроструктуры, относительной плотности, открытой пористости, линейной усадки, модуля упругости, твердости по Виккерсу и предела прочности при сжатии образцов с различным соотношением TiC и TiN.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика получения смеси порошков Al₂O₃ и SiO₂, TiC и TiN

Для приготовления смеси порошков Al₂O₃ и SiO₂ использовали Al₂O₃ (Aldrich, Бельгия, чистота 97,5 %) и SiO₂ (Merck, Германия, чистота 97,5 %). Компоненты тщательно взвешивали в массовой пропорции (см. таблицу), отвечающей стехиометрии муллита, равной 3:2, и перемешивали в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение ~10 мин с получением однородной смеси.

Синтез порошков TiC и TiN проводили в плазмохимической установке в вакууме при 1600 °С в течение 1 ч с использованием порошков TiO₂ (Aldrich, Бельгия, чистота 98,0 %), углерода (Merck, Германия, чистота 97,5 %) и азота (Aldrich, Бельгия, чистота 99,5 %) по реакциям:



Порошки TiC и TiN перемешивали в массовых пропорциях, указанных в таблице, в плане-

тарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение ~10 мин с получением однородных смесей.

Полученную смесь порошков Al₂O₃ и SiO₂ перемешивали с приготовленной смесью порошков TiC и TiN в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение ~10 мин с получением однородной смеси для спекания. Смеси компонентов насыпали в графитовую пресс-форму диаметром 30 мм и спекали плазменно-искровым методом (SPS, Summimoto, модель SPS 825. CE, Dr. Sinter, Япония) в вакууме (6 Па) с усилием прессования 30 МПа и выдержкой 2 мин в диапазоне 1200–1600 °С со скоростью нагрева 100 °С/мин.

Методика определения показателей свойств полученных порошков и спеченных образцов

Фазовый состав синтезированных порошков и спеченных образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа (модель PANalytical X'Pert PRO) с Cu K_α-излучением, интервалом сканирования 2θ = 10–60° и скоростью вращения гониометра 2° в минуту.

Микроструктуру спеченных образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе (SEM-analysis модель JSM - T200, Япония).

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

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

где ρ — относительная плотность, %; ρ_{каж} — кажущаяся плотность, г/см³, определяемая гидростатическим взвешиванием (методом Архимеда); ρ_{теор} — теоретическая плотность, г/см³, муллита 3,17, TiC 4,93, TiN 5,22.

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

$$\varphi = (m_0 - m_1/m_0) \cdot 100,$$

где φ — открытая пористость, %; m₀ — масса образца, насыщенного водой, г; m₁ — масса сухого образца, г.

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

$$\Delta l = (l_0 - l_1/l_0) \cdot 100,$$

где Δl — линейная усадка, %; l₀ — диаметр образца до плазменно-искрового спекания, мм, l₁ =

Массовые пропорции компонентов в исходных смесях системы муллит–TiC–TiN*

Показатели	Обозначение состава				
	M10TiC90TiN	M30TiC70TiN	M50TiC50TiN	M70TiC30TiN	M90TiC10TiN
Содержание, мол. %:					
TiC	10	30	50	70	90
TiN	90	70	50	30	10
Масса компонентов TiC/TiN, г, на 100 г. смеси	9,7 / 90,3	29,32 / 70,68	49,26 / 50,74	69,23 / 30,77	89,69 / 10,31
* Отношение 3Al ₂ O ₃ /2SiO ₂ , г, на 100 г смеси для всех составов 71,8/28,2.					

= 30 мм; l_1 — диаметр образца после плазменно-искрового спекания, мм.

Данные об относительной плотности, открытой пористости и линейной усадки для каждого из спеченных составов (см. таблицу) при конкретной температуре отображали как среднее значение результатов 5 измерений.

Модуль упругости определяли регистрированием звуковых волн, вызываемых ударом маленького полимерного «молоточка» со стальным шариком диаметром 4 мм на конце по поверхности данного образца, находящегося на двух параллельных металлических опорах, покрытых мягким полимерным слоем, и распространяющихся через испытуемый образец. Создаваемые звуковые волны записывались специальным микрофоном и анализировались с использованием преобразователя Фурье. Для определения модуля упругости применяли оборудование Buzz-o-Sonic (BuzzMac International, LLC, U.S). Для расчета модуля упругости использовали формулу

$$E = 0,9465\rho f^2 L^4 T_1 / t^2,$$

где E — модуль упругости, ГПа; ρ — плотность образца, г/см³; f — частота звуковых волн, Гц; L — диаметр образца, мм; T — фактор коррекции, зависящий от размеров образца; t — толщина образца, мм.

Для определения твердости по Виккерсу в образец правильной квадратной формы вдавливали алмазную пирамидку с углом между ее гранями 136° с выдержкой при нагрузке 10–15 с. С помощью установки «MicroDuromat 3500» получали фото отпечатков вдавливания при нагрузке. Твердость по Виккерсу рассчитывали по формуле

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

где HV — твердость по Виккерсу, ГПа; P — нагрузка, приложенная к поверхности испытуемого образца, кг/см², $P = 0,5$ МПа (5 кг/см²); S — площадь поверхности отпечатка, оставленного после вдавливания пирамидки, мм²; d — длина диагонали отпечатка, мм.

Площадь поверхности отпечатка рассчитывали следующим образом:

$$S = d^2/2 \cdot \sin(136^\circ/2) = d^2/1,8544.$$

Предел прочности при сжатии спеченных образцов определяли с использованием оборудования «TONI Technik TT 0995». Для испытаний использовали образцы цилиндрической формы высотой 3 см и диаметром 30 мм с плоскопараллельными поверхностями, испытания проводили под нагрузкой 0,5 Н/(мм²·с).

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

РЕЗУЛЬТАТЫ

Состав фаз порошков карбида титана и нитрида титана, синтезированных плазмохимическим способом, показан на рентгенограммах (рис. 1). Состав фаз синтезированных порошков представлен в основном интенсивными дифракционными максимумами TiC и TiN с незначительным количеством оксикарида титана. Данная фаза является нестехиометрическим составом карбида титана и содержит определенное количество непрореагировавших порошков TiO₂ и С.

Фазовый состав образцов, спеченных из смесей исходных компонентов плазменно-искровым методом в диапазоне 1200–1600 °С, показан на рис. 2, а–д.

Повышение температуры от 1200 до 1600 °С способствует активной муллитизации образцов с различным соотношением TiC и TiN, причем наиболее интенсивно при 1200 и 1300 °С. Это объясняется вязкотекучим (пластическим) состоянием спекаемых порошков Al₂O₃ и SiO₂ и связанным с этим более активным переносом вещества между частицами порошков. С повышением температуры от 1400 до 1600 °С наблюдается прирост муллита, что объясняется структурированием и формированием его стехиометрического состава. По рентгенограммам образцов (см. рис. 2, а–д) видно, что взаимодействия муллита с TiC и TiN в диапазоне 1200–1600 °С не происходит, поскольку не образуется продуктов распада муллита, продуктов окисления (восстановления) карбида титана и нитрида титана.

В образцах (M50TiC50TiN, M70TiC30TiN и M90TiC10TiN) от 1200 до 1400 °С наблюдается постепенный рост содержания TiC по сравнению с наибольшим увеличением количества TiC в диапазоне 1400–1600 °С (см. рис. 2, в–д). Интенсивный рост содержания TiC при 1400–1600 °С связан с более развитым упорядочиванием и структурированием кристаллической решетки TiC в силу его наибольшей диффузии. Однако в образцах составов M10TiC90TiN и M30TiC70TiN и в образцах с различным соотношением TiC и TiN (см. таблицу) наблюдается постепенный

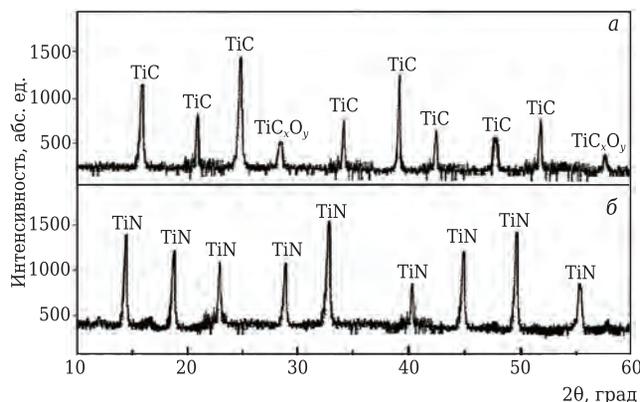


Рис. 1. Состав фаз порошков карбида титана (а) и нитрида титана (б), синтезированных плазмохимическим способом при 1600 °С, TiC_xO_y — оксикарид титана

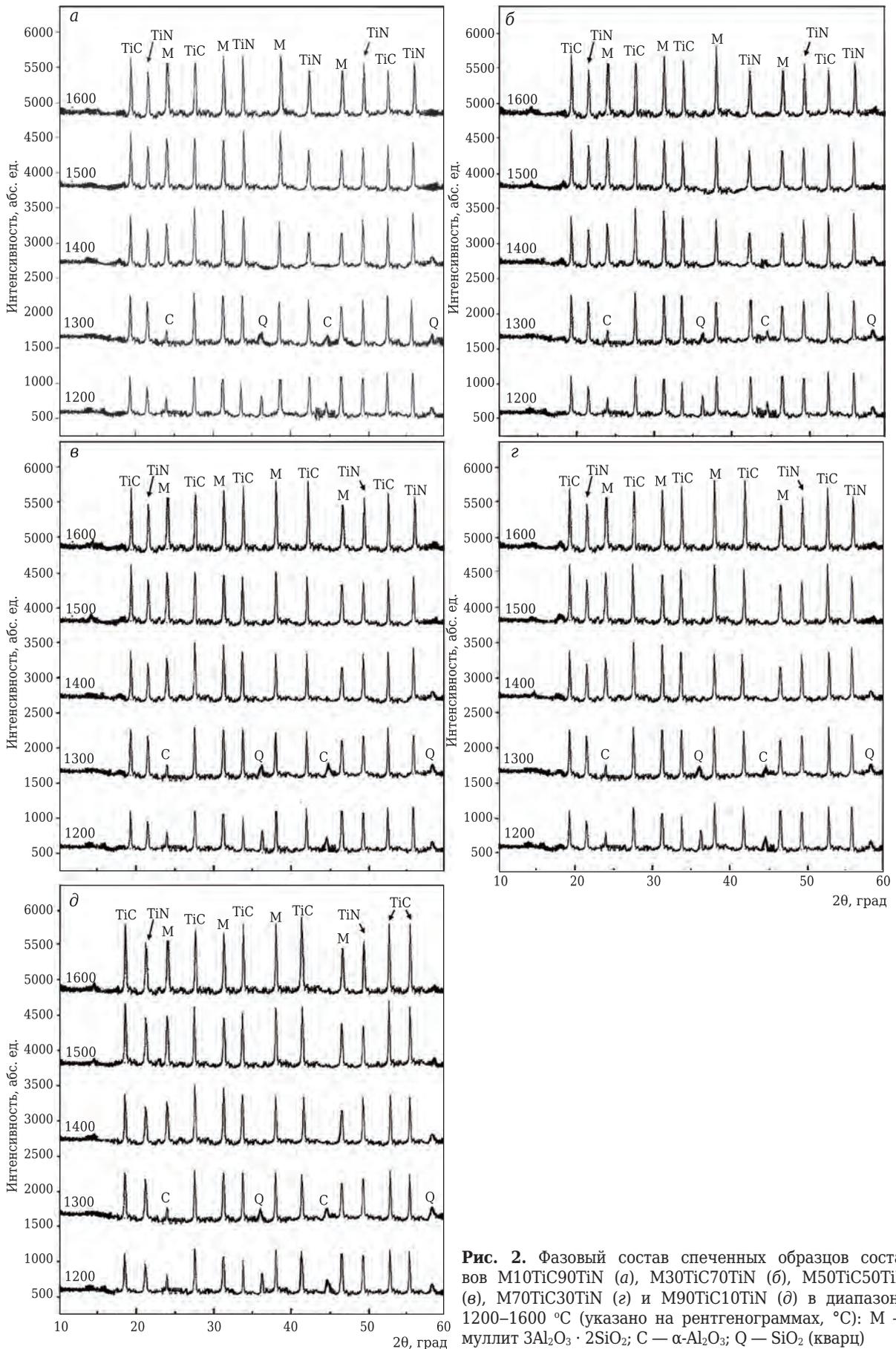


Рис. 2. Фазовый состав спеченных образцов составов M10TiC90TiN (а), M30TiC70TiN (б), M50TiC50TiN (в), M70TiC30TiN (г) и M90TiC10TiN (д) в диапазоне 1200–1600 °С (указано на рентгенограммах, °С): М — муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; С — $\alpha-Al_2O_3$; Q — SiO₂ (кварц)

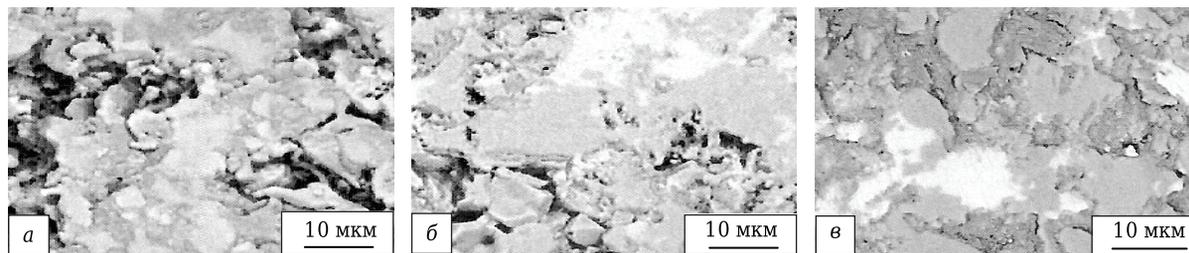


Рис. 3. Микроструктуры спеченных образцов составов M30TiC70TiN (а), M50TiC50TiN (б), M70TiC30TiN (в) при 1500 °C

рост содержания TiC (рис. 2, а, б) и TiN (рис. 2, а–д) в диапазоне 1200–1600 °C. При этом формирования новых дифракционных максимумов TiC и TiN в диапазоне 1200–1600 °C на рентгенограммах образцов не наблюдается. Образцы различаются количественным соотношением дифракционных максимумов TiC и TiN (см. рис. 2, а–д) в зависимости от пропорций TiC и TiN в спелеаемых составах (см. таблицу).

Микроструктура спеченных плазменно-искровым способом при 1500 °C образцов показана на рис. 3.

Увеличение концентрации TiC и уменьшение содержания TiN в спелеаемых смесях порошков способствует формированию микроструктур образцов, состоящих из равномерно и плотно спекшихся областей муллита в виде расплава в силу его наиболее развитых пластических свойств, достаточно спеченных областей

муллита и зерен TiC и TiN, относительно спекшихся зерен TiC и TiN. Формирование достаточно спеченных областей муллита и зерен TiC и TiN обусловлено интенсивно возрастающей диффузией TiN в совокупности с диффузией TiC и активным переносом вещества через расплав муллита с более полным заполнением пор веществом при 1500 °C.

Результаты определения относительной плотности, открытой пористости, линейной усадки, модуля упругости, твердости по Виккерсу, предела прочности при сжатии и отпечатки вдавливания на образцах с различным соотношением TiC и TiN в диапазоне 1200–1600 и при 1500 °C показаны на рис. 4–6.

Увеличение относительной плотности, линейной усадки и снижение открытой пористости образцов составов M50TiC50TiN и M70TiC30TiN примерно до 1350 °C относительно интенсивное

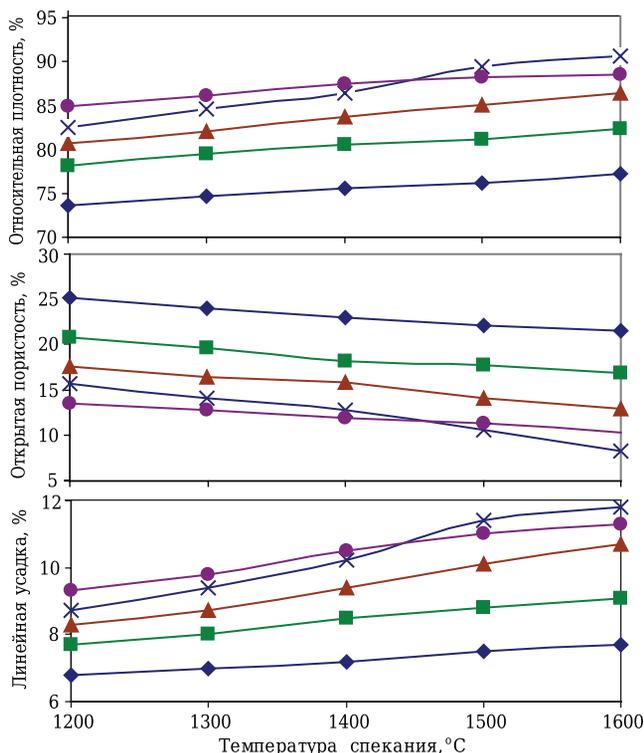


Рис. 4. Увеличение относительной плотности, открытой пористости и линейной усадки образцов с различным соотношением TiC и TiN в диапазоне 1200–1600 °C: ♦ — M10TiC90TiN; ■ — M30TiC70TiN; ▲ — M50TiC50TiN; × — M70TiC30TiN; ● — M90TiC10TiN

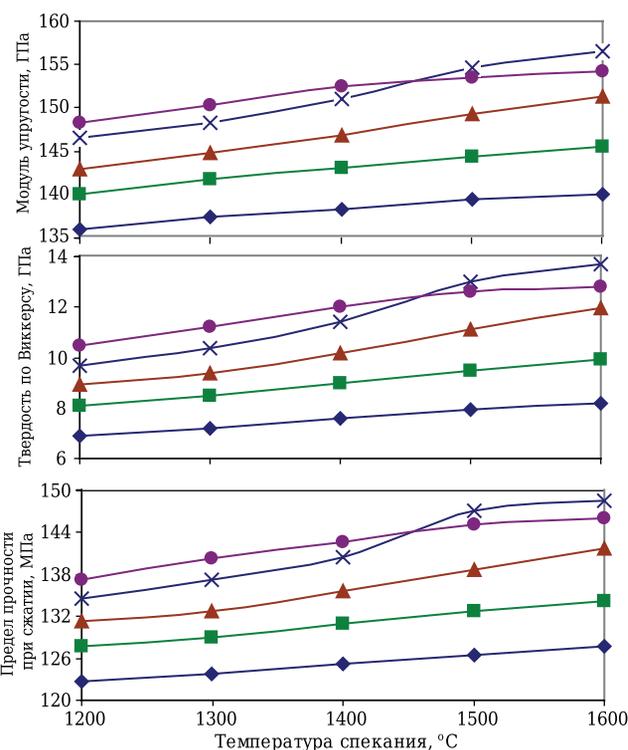


Рис. 5. Рост модуля упругости, твердости по Виккерсу (HV) и предела прочности при сжатии образцов в диапазоне 1200–1600 °C с различным соотношением TiC и TiN: ♦ — M10TiC90TiN; ■ — M30TiC70TiN; ▲ — M50TiC50TiN; × — M70TiC30TiN; ● — M90TiC10TiN

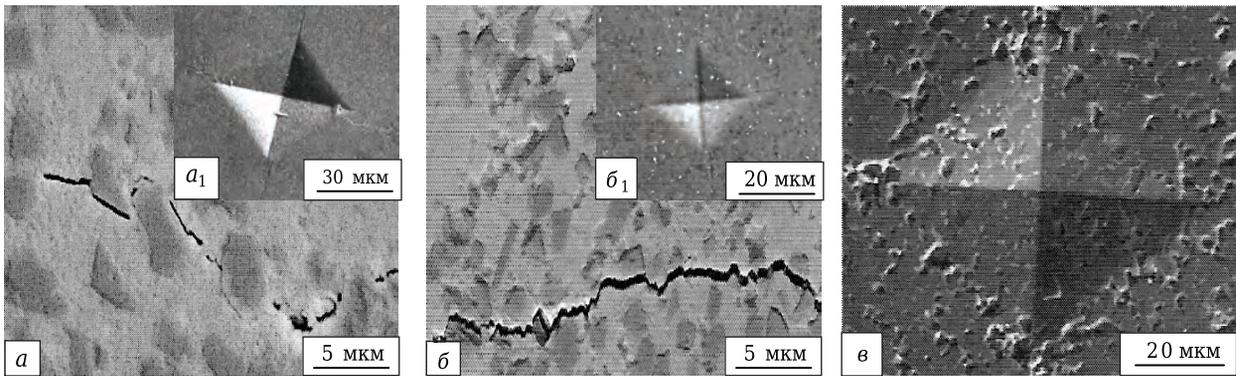


Рис. 6. Отпечатки вдавливания при измерении твердости по Виккерсу на спеченных образцах составов М30ТiС70ТiN (а), М50ТiС50ТiN (б) и М70ТiС30ТiN (в) с траекторией распространения микротрещины на образцах составов М30ТiС70ТiN и М50ТiС50ТiN при 1500 °С

по сравнению с наиболее активным ростом показателей свойств в диапазоне 1350–1600 °С. Различие объясняется разными механизмами спекания в каждом из температурных диапазонов.

При спекании составов до ~1350 °С поры заполняются в ходе вязкого течения порошков Al_2O_3 и SiO_2 , диффузии муллита с его частичным переходом в вязкотекучее состояние и незначительной диффузии TiC. При температурах от 1350 до 1600 °С наиболее активно возрастает вязкое течение муллита в поры, обусловленное его более развитыми пластическими свойствами, и интенсивно возрастает диффузия TiN.

В то же время рост относительной плотности и линейной усадки образца состава М70ТiС30ТiN интенсивнее увеличения этих показателей образца состава М50ТiС50ТiN в диапазоне 1350–1600 °С. Это объясняется наиболее активно возрастающей диффузией TiN в спекаемом образце состава М70ТiС30ТiN. При этом возрастающая диффузия TiN в спекаемых составах способствует росту содержания TiN в диапазоне 1400–1600 °С (см. рис. 2, в, з), что связано с возрастанием упорядочивания и структурирования кристаллической решетки TiN.

С увеличением интенсивности спекания возрастает вследствие роста активности переноса вещества рекристаллизация частиц, снижающая показатели свойств материалов [3]. В данном случае при относительно интенсивном спекании образцов составов М50ТiС50ТiN и М70ТiС30ТiN от 1200 до 1350 °С рекристаллизация частиц TiC и TiN незначительна. В ходе стремительного спекания образцов данных составов при 1350–1600 °С рост частиц TiC и TiN в каждом из них различный, исходя из интенсивности спекания составов. В то же время не наблюдается ухудшения физико-механических свойств образцов (см. рис. 5), а напротив, в образце состава М70ТiС30ТiN заметен более интенсивный рост показателей свойств, чем в образце состава М50ТiС50ТiN. Это указывает на менее активный рост частиц TiC и TiN в спе-

каемом образце состава М70ТiС30ТiN по сравнению с большей рекристаллизацией частиц в образце состава М50ТiС50ТiN. При спекании состава М70ТiС30ТiN TiC и TiN расходуются в основном на спекание, при спекании состава М50ТiС50ТiN диффузия TiC и TiN распределяется между спеканием и ростом частиц. При этом в последнем случае не наблюдается существенного уменьшения спекания. В то же время образец состава М70ТiС30ТiN спекается интенсивнее образца состава М90ТiС10ТiN в диапазоне 1350–1600 °С. Это связано с различиями рекристаллизации частиц TiC в спекаемых составах.

Образец состава М90ТiС10ТiN спекается активно в интервале 1200–1350 °С, равномерно заполняя поры веществом, с уменьшением интенсивности спекания в диапазоне 1350–1600 °С. Такой эффект обусловлен главным образом значительной рекристаллизацией, т. е. ростом частиц TiC в ходе наибольшей диффузии TiC при 90 мол. % от 1350 до 1600 °С, которая уменьшается при температуре ниже 1350 °С. В результате при температуре от 1200 до 1350 °С рост частиц TiC незначительно влияет на спекание образца данного состава. Активному росту частиц TiC от 1350 до 1600 °С способствует перенос вещества по границам некоторых слабоспекшихся зерен TiC и TiN. Это обусловлено соответственно сочетанием менее активного и недостаточного спекания частиц TiC и TiN при 90 и 10 мол. % соответственно. Таким образом, данный состав спекается менее интенсивно по сравнению с ростом частиц TiC в интервале 1350–1600 °С.

Наиболее постепенным ростом спекания образцы составов М10ТiС90ТiN и М30ТiС70ТiN характеризуются в интервале 1200–1600 °С. Это связано с наименее активной диффузией TiC при малом его содержании (10, 30 мол. %) и постепенно возрастающей, неполной диффузией TiN при его высокой концентрации (90, 70 мол. %) наряду с выраженными в TiN ковалентными связями в спекаемых составах. В результате рекристаллизация частиц TiC минимальна, рост

частиц TiN в спекаемых составах в указанном температурном диапазоне отсутствует.

Интенсивность спекания образцов с различным соотношением TiC и TiN (см. рис. 4) влияет на рост показателей физико-механических свойств (см. рис. 5). Образцы с соотношениями TiC и TiN 50/50, 70/30 и 90/10 мол. % имеют большие значения показателей по сравнению с характеристическими образцы, в которых соотношения TiC и TiN 10/90 и 30/70 мол. %.

Однако рост твердости по Виккерсу и предела прочности при сжатии образцов составов M50TiC50TiN, M70TiC30TiN и M90TiC10TiN в интервале 1350–1600 °C существенно различается. Это связано с увеличением модуля упругости образцов. Наибольшее увеличение модуля упругости в данном температурном диапазоне показывает образец состава M70TiC30TiN. Это обусловлено наиболее интенсивно возрастающей диффузией TiN и TiC (рис. 2, з) и равномерным заполнением пор (см. рис. 4), формированием при 1500 °C более равномерной, плотно спеченной микроструктуры (см. рис. 3, в) и наименее активной рекристаллизацией частиц TiC и TiN. Незначительный рост частиц TiC и TiN существенно предотвращает образование и накопление внутренних напряжений на границах оксидной фазы и зерен TiC, TiN, а также зерен TiC, TiN, о чем можно судить по отсутствию микротрещин на рис. 6, в.

В свою очередь, наблюдаемая в образце состава M50TiC50TiN микротрещина распространяется вдоль границ оксидной фазы и зерен TiC, TiN по относительно прямолинейной траектории, имеющей некоторые изгибы (см. рис. 6, б), с небольшой длиной их распространения и незначительным количеством (см. рис. 6, б₁) вокруг отпечатка вдавливания. Такая характеристика микротрещины обусловлена равномерным спеканием и минимальным наличием границ оксидной фазы и зерен TiC, TiN в образце.

В диапазоне 1200–1350 °C наблюдается интенсивный рост физико-механических показателей

образца состава M90TiC10TiN по сравнению с их плавным увеличением от 1350 до 1600 °C. В первом случае это объясняется активным заполнением пор веществом и связанным с этим ростом относительной плотности (см. рис. 4). Во втором случае влияет рекристаллизация частиц TiC, снижающая интенсивность спекания образца (см. рис. 4). В результате показатели свойств данного образца меньше значений, характерных для образца состава M70TiC30TiN в интервале 1350–1600 °C.

Образцы составов M10TiC90TiN и M30TiC70TiN характеризуются постепенным ростом и низкими значениями показателей физико-механических свойств в диапазоне 1200–1600 °C. Это обусловлено трудностями инициации и роста спекания составов, содержащих 90 и 70 мол. % TiN, в сочетании с ковалентными связями TiN (см. рис. 4), образованием слабоспеченных областей муллита и зерен TiC, TiN (см. рис. 3, а, состав M30TiC70TiN). В результате микротрещина распространяется вдоль границ оксидной фазы и зерен TiC, TiN по извилистой траектории (см. рис. 6, а). Количество и длина распространения микротрещин увеличиваются вокруг отпечатка вдавливания (см. рис. 6, а₁). Такое продвижение микротрещины обусловлено неравномерным спеканием и большим количеством границ оксидной фазы и зерен TiC, TiN в образце состава M30TiC70TiN вследствие наименее активной диффузии TiC и постепенно возрастающей, неполной диффузии TiN в диапазоне 1350–1600 °C (см. рис. 4). На отпечатке вдавливания образца (рис. 6, а₁) заметны небольшие повреждения (сколы). Это указывает на повышенную хрупкость образца состава M30TiC70TiN (рис. 3, а) из-за неравномерного спекания, снижается также стойкость образца к трещинообразованию (см. рис. 6, а).

Результаты линейной корреляции модуля упругости и предела прочности при сжатии спеченных образцов показаны на рис. 7.

Для оценки влияния процессов, происходящих на микроструктурном уровне спекаемых образцов, на рост их показателей физико-механических свойств, в частности модуля упругости и предела прочности при сжатии, а также для определения точности полученных данных использована линейная корреляция модуля упругости и предела прочности при сжатии образцов. Величины достоверности аппроксимации R^2 для каждого образца рассчитаны из соответствующей линейной корреляции указанных показателей.

Формирование равномерно спеченной микроструктуры образца (см. рис. 3, M70TiC30TiN) наибольшим образом способствует росту упругости и стойкости образца к внешней приложенной нагрузке (см. рис. 5), что видно по максимальному повышению линейной корреляции модуля упругости и предела прочности при

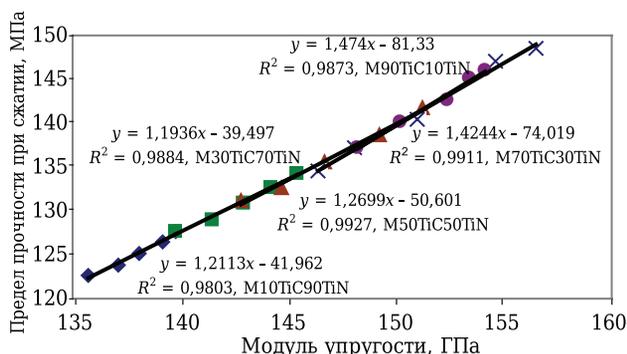


Рис. 7. Линейная корреляция модуля упругости и предела прочности при сжатии образцов при температуре от 1200 до 1600 °C: ◆ — M10TiC90TiN; ■ — M30TiC70TiN; ▲ — M50TiC50TiN; × — M70TiC30TiN; ● — M90TiC10TiN

сжатии образца с увеличением R^2 и точности полученных данных. Практически аналогичные результаты получены для образца состава $M50TiC50TiN$. Наибольшая линейная корреляция показателей свойств образцов обусловлена также незначительной рекристаллизацией частиц TiC и TiN в них с ростом температуры от 1200 до 1600 °C. В то же время наблюдается большее отклонение линейной прямой относительно точек (значений) модуля упругости и предела прочности при сжатии образца состава $M90TiC10TiN$, снижение линейной корреляции данных показателей с уменьшением R^2 и точности их определения. Это указывает на образование менее равномерно спеченной микроструктуры образца и связано с наибольшим ростом частиц TiC и TiN в диапазоне от 1350 до 1600 °C (см. рис. 4). Аналогичные величины R^2 с незначительным отклонением линейных прямых относительно точек (значений) модуля упругости и предела прочности при сжатии получены для образцов составов $M10TiC90TiN$ и $M30TiC70TiN$, что обусловлено неравномерно спекшейся микроструктурой с наличием границ областей муллита и зерен TiC, TiN в образце (рис. 3, $M30TiC70TiN$). Наблюдается постепенное увеличение упругости и стойкости образцов к внешней приложенной нагрузке в интервале 1200–1600 °C (см. рис. 5). В результате образцы с 10 и 30 мол. % TiC характеризуются большими линейной корреляцией и точностью определения модуля упругости и предела прочности при сжатии. Образец с 10 мол. % TiC характеризуется меньшим значением R^2 по сравнению с величиной R^2 для образца с 30 мол. % TiC. Это объясняется различием роста указанных показателей свойств образцов. Показатели образцов находятся на одной линии, что указывает на примерно схожие процессы, развивающиеся на микроструктурном уровне образцов спекаемых составов в диапазоне от 1200 до 1600 °C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показан состав фаз синтезированных порошков карбида титана и нитрида титана, приведены результаты определения фазового

состава, микроструктуры, относительной плотности, открытой пористости, линейной усадки, модуля упругости, твердости по Виккерсу, предела прочности при сжатии и линейной корреляции модуля упругости и предела прочности при сжатии образцов системы муллит–TiC–TiN с различным соотношением TiC и TiN, спеченных плазменно-искровым способом при 1200–1600 °C с усилием прессования 30 МПа.

Синтезированные порошки TiC и TiN характеризуются интенсивной кристаллизацией и содержат незначительное количество непрореагировавшего оксикарида титана в порошке TiC.

Спеченные образцы с различным соотношением TiC и TiN характеризуются интенсивной муллитизацией в диапазоне 1200–1600 °C. В образцах с соотношением TiC/TiN 50/50, 70/30 и 90/10 мол. % наблюдается постепенный рост содержания TiC до 1400 °C и более интенсивный от 1400 до 1600 °C. В образцах с соотношением TiC/TiN 10/90 и 30/70 мол. % происходит постепенный рост содержания TiC и TiN в интервале 1200–1600 °C. Увеличение концентрации TiC и уменьшение содержания TiN в спекаемых смесях порошков способствуют формированию при 1500 °C микроструктуры образца, состоящей из равномерных плотно спеченных областей муллита, муллита и зерен TiC, TiN с наличием пор небольших размеров. Образцы с соотношениями TiC/TiN 50/50 и 70/30 мол. % характеризуются более интенсивным увеличением относительной плотности, линейной усадки, снижением открытой пористости и имеют их более высокие показатели по сравнению с образцами, в которых соотношение TiC/TiN 90/10, 30/70 и 10/90 мол. %, в диапазоне 1350–1600 °C. Это способствует наибольшему увеличению модуля упругости, твердости по Виккерсу и предела прочности при сжатии образцов, что повышает их стойкость к трещинообразованию, микротрещины формируются с относительно прямолинейной траекторией распространения и с отсутствием их вокруг отставков вдавливания. В результате образцы составов $M70TiC30TiN$ и $M50TiC50TiN$ характеризуются наибольшей линейной корреляцией модуля упругости и предела прочности при сжатии в интервале 1200–1600 °C.

Библиографический список

1. **Ryu, H. J.** Sintering behaviour and microstructures of carbides and nitrides for the inert matrix fuel by spark plasma sintering / *H. J. Ryu, Y. W. Lee, S. H. Hong* // *J. Nucl. Mat.* — 2006. — Vol. 352, № 1–3. — P. 341–348.
2. **Sciti, D.** Spark plasma sintering of ultra refractory compounds / *D. Sciti, M. Nygren* // *J. Mat. Sci.* — 2008. — Vol. 43, № 5. — P. 6414–6421.
3. **Cheng, L.** Densification and mechanical properties of TiC by SPS-effects of holding time, sintering temperature and pressure condition / *L. Cheng, Z. Xie, G. Liu, W. Liu*

// *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2012. — Vol. 32, № 12. — P. 3399–3406.

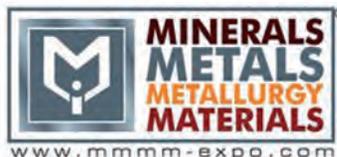
4. **Wei, X.** Zirconium carbide produced by spark plasma sintering and hot pressing: densification kinetics, grain growth, and thermal properties / *X. Wei, Ch. Back, O. Izhvanov* [et al.] // *Mat.* — 2016. — Vol. 577, № 9. — P. 1–16.

5. **Hotta, M.** Spark plasma sintering of TiN – cubic BN composites / *M. Hotta, T. Goto* // *J. Ceram. Soc. Jap.* — 2010. — Vol. 118, № 2. — P. 137–140.

6. **Li, Y.** Spark plasma sintering of TiC–ZrC composites / Y. Li, H. Katsui, T. Goto // *Ceram. Int.* — 2015. — Vol. 41, № 5. — P. 7103–7108.
7. **Niu, B.** Effect of solid solution formation on densification of spark plasma sintered ZrC ceramics with TiC as sintering aid / B. Niu, F. Zhang, W. Ji, J. Y. Zhang // *Adv. Appl. Ceram.* — 2016. — Vol. 115, № 1. — P. 55–59.
8. **Hotta, M.** Densification and microstructure of Al₂O₃ – cubic BN composites prepared by spark plasma sintering / M. Hotta, T. Goto // *J. Ceram. Soc. Jap.* — 2008. — Vol. 116, № 6. — P. 744–748.
9. **Hotta, M.** Densification, phase transformation and hardness of mullite-cubic BN composites prepared by spark plasma sintering / M. Hotta, T. Goto // *J. Ceram. Soc. Jap.* — 2010. — Vol. 118, № 2. — P. 157–160.
10. **Ghahremani, D.** Densification, microstructure and mechanical properties of mullite – TiC composites prepared by spark plasma sintering / D. Ghahremani, T. E. Ebadzadeh // *Ceram. Inter.* — 2015. — Vol. 41, № 2. — P. 1957–1962.
11. **Klimczyk, P.** Al₂O₃–cBN composites sintered by SPS and HPHT methods / P. Klimczyk, M. E. Cura, A. M. Vlaicu // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2016. — Vol. 36, № 7. — P. 1783–1789.
12. **Хмелёв, А. В.** Получение муллит–TiC–ZrC-керамических материалов плазменно-искровым способом и их свойства / А. В. Хмелёв // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 12. — С. 36–41.
- Hmelov, A. V.** Preparation of mullite–TiC–ZrC ceramic materials by a plasma – ARC method and their properties / A. V. Hmelov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 645–650. ■

Получено 29.05.17
© А. В. Хмелёв, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



12th International Exhibition & Conference
29 - 31 August 2018
Pragati Maidan, New Delhi, India



MINERALS, METALS, METALLURGY & MATERIALS 2018 (MMMM)

12-я Международная выставка металлургической и горнодобывающей промышленности

29–31 августа 2018 г.
г. Дели, Индия

Тематика:

- оборудование и технологии для производства металлов
- сталелитейное оборудование
- прокатные станы
- производство алюминия, меди, цинка, свинца
- производства нержавеющей стали
- производство труб и трубопроводов
- производство и обработка листового металла
- огнеупоры
- оборудование и технологии для горнодобывающей промышленности
- подъемно-транспортное оборудование
- технологии металлообработки
- оборудование для литья, формовки иковки металлов
- обработка поверхностей и защита от коррозии
- оборудование и технологии для сварки и резки
- системы автоматизации
- контрольно-измерительное оборудование
- технологии безопасности и средства защиты и др.

<http://www.mmmm-expo.com/>

Д. т. н. Я. Щерба¹ (✉), Э. Снежек¹, д. т. н. В. Антонович² (✉)

¹ AGH «Научно-технический университет», факультет материаловедения и керамики, г. Краков, Польша

² Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса, г. Вильнюс, Литва

УДК 666.762.046.4:66.041.57

ЭВОЛЮЦИЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЗОНЫ СПЕКАНИЯ ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ЦЕМЕНТНОЙ ПЕЧИ

Показано развитие огнеупорных материалов для футеровки высокотемпературной зоны вращающейся печи цементной промышленности — второго по величине потребителя огнеупорных материалов. Показана история использования огнеупорных материалов в этой зоне печи, начиная с алюмосиликатных и заканчивая специально разработанными материалами на основе периклаза, используемыми в настоящее время. Рассмотрены преимущества и недостатки этих материалов. Приведены также основные сведения о производстве цементного клинкера для учета возможных химических реакций между сырьевой массой цементной печи и компонентами огнеупорного материала.

Ключевые слова: огнеупорные материалы, цементная промышленность, вращающаяся печь.

ОБЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

Основным потребителем огнеупорных материалов была и остается металлургическая промышленность, использующая около 70 % мирового производства огнеупоров. Вторым важным потребителем являются производители цемента и извести, потребляющие около 13 % огнеупоров. Другие отрасли промышленности потребляют значительно меньше огнеупорных материалов: производство цветных металлов ~4 %, энергетика ~4 %, производство стекла ~2 % и керамики ~2 % [1, 2]. В данном обзоре основное внимание уделено использованию огнеупорных материалов в цементной промышленности, в наиболее важной зоне цементной вращающейся печи — зоне спекания.

Известны четыре метода производства цементного клинкера во вращающейся печи: мокрый, полусухой, комбинированный и сухой. В настоящее время наиболее распространенным является сухой метод.

При сухом методе вращающаяся печь, в которой протекают высокотемпературные процессы, составляет только часть установки по

производству цемента. Различные физические и химические процессы при сушке, предварительном нагреве и прокаливании протекают в других нагревательных устройствах. Так, смесь сырья, прежде чем попасть во вращающуюся печь, помещается во внешний теплообменник и (или) в декарбонизатор [3, 4]. В самой вращающейся печи могут быть выделены следующие зоны: входная и декарбонизации, верхняя переходная, спекания, нижняя переходная и охлаждения. Верхняя переходная, спекания и нижняя переходная зоны вместе составляют высокотемпературную зону печи (рис. 1).

В этой зоне наиболее сложные условия эксплуатации огнеупорных материалов. Длина высокотемпературной зоны соответствует температурному диапазону движущегося сырья, в котором образование клинкерных фаз происходит в присутствии жидкой фазы (приблизительный температурный интервал от 1250 до 1450 °С). Следует отметить, что температура газов, проходящих через печь, примерно на 300–500 °С выше.

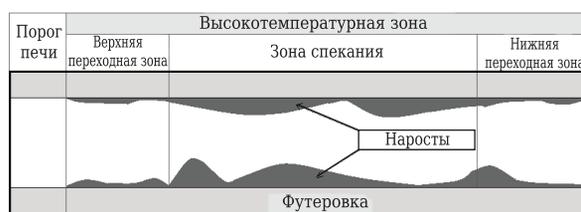


Рис. 1. Схема высокотемпературной зоны цементной вращающейся печи

✉
Я. Щерба
E-mail: jszczerba@agh.edu.pl
В. Антонович
E-mail: valentin.antonovic@vgtu.lt

Долговечность футеровки вращающейся цементной печи зависит от интенсивности воздействующих на огнеупорный материал футеровки нагрузок, которые можно разделить на три основные группы: химические, термические и механические. Факторы, вызывающие данные нагрузки, показаны на рис. 2.

Влияние различных факторов на износ футеровки совмещается с химическим взаимодействием фаз клинкера, его расплава, щелочей (из сырья и альтернативных видов топлива) и других агрессивных компонентов, выделяющихся при сгорании альтернативных видов топлива.

Стандартный цементный клинкер в основном состоит из четырех оксидов (основных компонентов): CaO, SiO₂, Al₂O₃ и Fe₂O₃. Пример химического состава цементного клинкера сле-

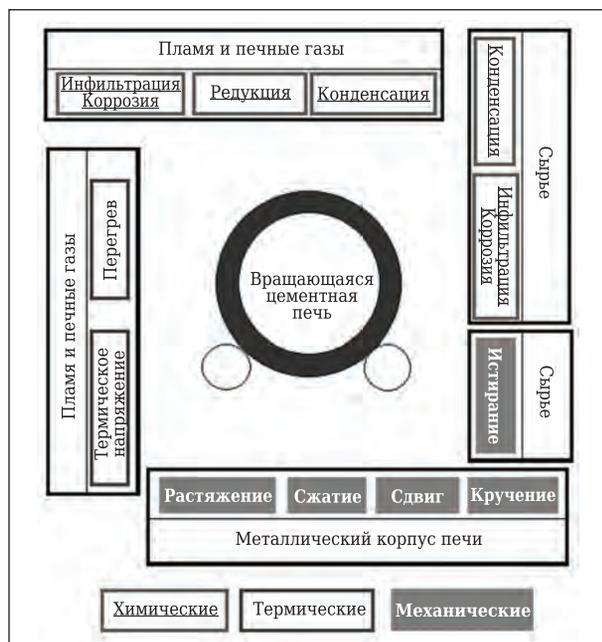


Рис. 2. Факторы, вызывающие износ футеровки цементной вращающейся печи [5, 6]

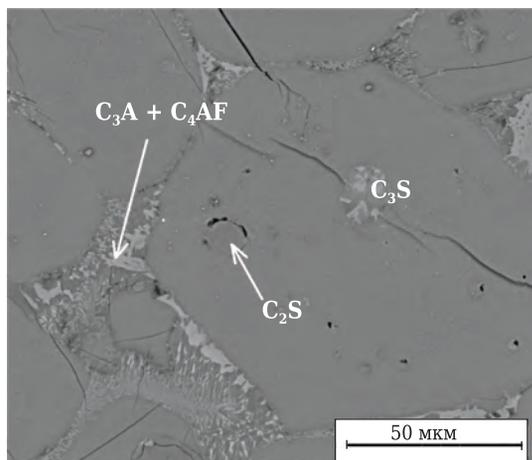


Рис. 3. Характерная микроструктура цементного клинкера: C₃S — алит, C₂S — белит, C₃A — трехкальциевый алюминат; C₄AF — четырехкальциевый алюмоферрит

дующий, мас. %: CaO 66,43, SiO₂ 20,54, Al₂O₃ 6,37, Fe₂O₃ 3,01, SO₃ 0,98, MgO 1,23, K₂O 0,71, Na₂O 0,21, другие 0,52. Основные компоненты составляют около 96 %, вторичные компоненты (SO₃, MgO, K₂O и Na₂O) — около 3 %. Основные компоненты образуют четыре основных соединения: C₃S (Ca₃SiO₅) — алит; C₂S (β-Ca₂SiO₄) — белит; C₃A (Ca₃Al₂O₅) — трехкальциевый алюминат; C₄AF (Ca₄Al₂Fe₂O₁₀) — четырехкальциевый алюмоферрит. Фактически эти соединения являются твердыми растворами, в которые включены такие ионы, как, например, Mg²⁺, Si⁴⁺, Ca²⁺.

На рис. 3 представлена характерная микроструктура цементного клинкера, в которой наблюдаются крупные, полигональные зерна алита C₃S, овальные зерна белита C₂S и заполняющие промежутки между ними фазы C₃A и C₄AF.

Суммируя, можно отметить следующие условия эксплуатации футеровки в высокотемпературной зоне цементной вращающейся печи:

1. Температура печных газов 1900–2000 °С.
2. Жидкая фаза в системе CaO–SiO₂–Al₂O₃–Fe₂O₃ (С: CaO, S: SiO₂, А: Al₂O₃, F: Fe₂O₃):
 - 1338 °С — точка жидкой фазы клинкера C₃S–C₂S–C₃A–C₄AF;
 - ~1280 °С — точка эвтектики в системе C₂S–C₁₂A₇–C₂(A,F);
 - присутствие MgO и R₂O (R = K, Na) снижает температуру появления жидкой фазы до 1260 °С;
 - 1200 °С — точка эвтектики в системе CF–CF₂;
 - интервал 600–700 °С — образование жидкой фазы в результате присутствия примесей (сульфатов, карбонатов и хлоридов калия/натрия).

ЭВОЛЮЦИЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЗУЕМЫХ В ЗОНЕ СПЕКАНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ ВРАЩАЮЩИХСЯ ПЕЧЕЙ

На рис. 4 представлены наиболее важные этапы эволюции огнеупорных материалов, используемых в зоне спекания вращающихся цементных печей на протяжении многих десятилетий.

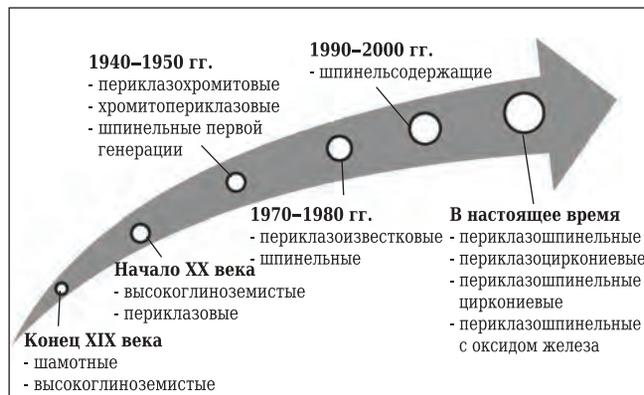


Рис. 4. Стадии эволюции огнеупорных материалов, используемых в зоне спекания цементной вращающейся печи

История использования огнеупоров в футеровке вращающейся печи в цементной промышленности началась в конце XIX века, когда была установлена первая вращающаяся печь, заменившая ранее использовавшиеся шахтные печи. В ней были использованы шамотные огнеупоры, использование которых сохранилось до конца 30-х годов XX века. В то же время стали использовать высокоглиноземистые и периклазовые материалы. К сожалению, высокоглиноземистые материалы при высоких температурах подвержены химической коррозии, а периклазовые неустойчивы к температурному растрескиванию при термических ударах. Более стойкие в данных условиях эксплуатации периклазохромитовые и хромитопериклазовые материалы в широких масштабах начали использовать в начале 1950-х годов, но по экологическим соображениям их применение было ограничено. На замену пришли магнезиальношпинельные огнеупоры [7].

На рубеже 1970–1980-х гг. использовали периклазоизвестковые материалы, которые обладают повышенной устойчивостью к химическому воздействию компонентов цементного клинкера. Однако основные компоненты огнеупора — MgO и CaO чувствительны к взаимодействию с водой. Из-за гидратации минералов происходит увеличение их объема, что приводит к возникновению растягивающих и сжимающих напряжений, трещинообразованию и последующему разрушению материала.

Ключевым моментом в истории использования огнеупорных материалов в высокотемпературной зоне цементной печи был переход производства цементного клинкера с мокрого метода на сухой. Вследствие этого примерно в 5 раз уменьшилась длина печи. Другим важным изменением была и остается замена более 80 % тепла от традиционных видов топлива теплом от альтернативных, таких как шины, бумага, пластмассы, древесные отходы и нефть [8–11]. Поэтому дальнейшая эволюция использования огнеупоров в значительной степени зависит от изменений, происходящих в цементной отрасли.

В настоящее время основное внимание уделяется разработке новых огнеупорных материалов, которые устойчивы к химически агрессивным компонентам альтернативных видов топлива. Кроме того, состав огнеупорного материала и его микроструктура должны быть подобраны так, чтобы при воздействии сырьевой массы на поверхности огнеупора образовывалось стабильное защитное покрытие.

АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Алюмосиликатные огнеупорные материалы содержат 18–99 % Al_2O_3 и до 85 % SiO_2 , а также примеси K_2O , Na_2O , CaO , MgO и Fe_2O_3 . Фазовый

состав алюмосиликатных огнеупоров может включать муллит, глинозем, кварц, кристобалит и аморфные фазы (рис. 5) [12]. С учетом химических составов загрузки печи (см. таблицу) и огнеупора, алюмосиликатные материалы нельзя использовать в футеровке цементной печи при температуре, превышающей 1200–1250 °С, из-за возникающих химических реакций между компонентами клинкера, основным из которых является CaO, и огнеупора. Это видно по эвтектическим точкам диаграммы $CaO-Al_2O_3-SiO_2$. Так, формирование первой жидкой фазы наблюдается при 1170 °С — неизменной точке подсистемы тридимит – псевдоволластонит – анортит. Более того, жидкая фаза появляется в подсистеме анортит – псевдоволластонит – геленит при достаточно низкой температуре (1265 °С).

Следует отметить, что CaO является флюсом для алюмосиликатных материалов. От каждого процента CaO при температуре, превышающей 1345 °С, образуется около 10 % жидкой фазы [13].

Аналогичным образом в реакцию с алюмосиликатными огнеупорными материалами вступают магнезиальные огнеупоры. Из-за этого совместная эксплуатация огнеупоров невозможна. При температуре ниже 1400 °С в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ наблюдаются две эвтектики: при 1355 °С (MgO 29,5 %, Al_2O_3 10 %, SiO_2 60,5 %) и 1365 °С (MgO 36,1 %, Al_2O_3 11,8 %, SiO_2 52,1 %). Наблюдается также одна перитектическая точка при 1370 °С (MgO 37,1 %; Al_2O_3 13,1 %; SiO_2 49,8 %).

Щелочные соединения K_2O и Na_2O , присутствующие в альтернативном топливе, также

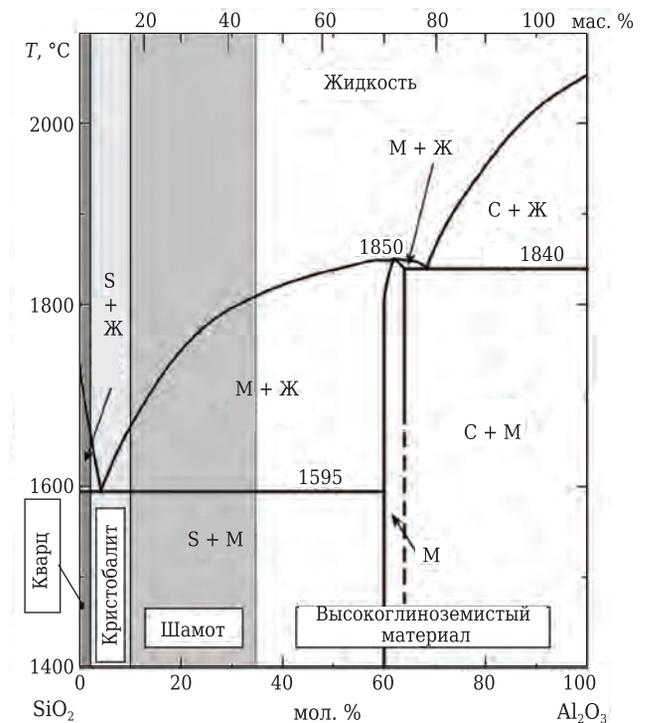


Рис. 5. Диаграмма состояния системы $SiO_2-Al_2O_3$: М — муллит, S — SiO_2 , C — корунд

реагируют с алюмосиликатными материалами при высоких температурах. В результате реакции с K_2O образуется ортоклаз, плавящийся incongruently при $1150\text{ }^\circ\text{C}$. Вследствие появления ортоклаза температура образования жидкой фазы понижается до $985\text{ }^\circ\text{C}$. В результате реакции с Na_2O образуется альбит и вышеуказанные температуры составляют 1118 и $1050\text{ }^\circ\text{C}$ [13].

Невозможность использования алюмосиликатных материалов в высокотемпературной зоне не исключает их использования в других зонах цементной вращающейся печи, в которых температура не превышает $1200\text{ }^\circ\text{C}$ [14].

ПЕРИКЛАЗОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ

Первые попытки использования периклазовых огнеупорных материалов в цементной вращающейся печи в начале XX века не дали удовлетворительных результатов. Оксид магния MgO , преобладающий в химическом составе огнеупора, из-за сильно основной химической природы является химически стойким к основным реагентам цементного клинкера. Однако такие огнеупоры обладают значительными недостатками. Это очень высокий температурный коэффициент линейного расширения материала, низкая термостойкость, высокий модуль упругости, тенденции к окислению/восстановлению при высоких температурах и чувствительность к атмосферной влаге [15–17]. Основные характеристики монокристалла MgO приведены ниже [18]:

Температура плавления, $^\circ\text{C}$	2800
Растворимость в воде, г/дм^3	0,0062
Теплопроводность, $\text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$, при $0\text{ }^\circ\text{C}$	42
Температурный коэффициент линейного расширения при $0\text{ }^\circ\text{C}$, $10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	10,8
Диэлектрическая постоянная при 1 МГц	9,65
Модуль эластичности, ГПа	250
Модуль эластичности при срезе, ГПа	155
Коэффициент Пуассона.....	0,18

Эти характеристики необходимо учитывать при введении в материал других компонентов с целью сглаживания недостатков огнеупора, относящихся к MgO . Количество возможных для использования компонентов ограничено, что связано с появлением в материале фаз с низкими температурами плавления эвтектик. Од-

Соединения со структурой шпинели [15, 16]

Соединение	Химическая формула	Температура плавления, $^\circ\text{C}$	Кажущаяся плотность, г/см^3
Шпинель	$MgAl_2O_4$	2135	3,58
Герцинит	$Fe^{2+}Al_2O_4$	1760	4,21
Галаксит	$Mn^{2+}Al_2O_4$	1720	4,23
Магнезиоферрит	$MgFe_2^3O_4$	1715	4,52
Магнетит	$Fe^{2+}Fe_3^3O_4$	1595	5,15
Магнезиохромит	$MgCr_2O_4$	2325	4,30
Хромит	$Fe^{2+}Cr_2O_4$	1800	5,09

ним из возможных компонентов, улучшающих свойства периклазового огнеупора, являются шпинели и (или) перовскиты. В таблице представлены основные шпинели для изготовления огнеупорных материалов [15, 16].

Периклазохромитовые материалы

Периклазохромитовые материалы широко использовали в цементной промышленности с 1940-х годов. Этому способствовали их хорошие термомеханические свойства, основной химический характер, высокая термостойкость и повышенная сопротивляемость отслаиванию. Кроме того, на их поверхности при воздействии цементного клинкера легко формируется стабильное защитное покрытие.

Содержание Cr_2O_3 в используемых в цементной промышленности огнеупорных материалах $3\text{--}18\%$. На диаграмме системы $MgO\text{--}Cr_2O_3$ наблюдается широкий диапазон растворимости компонентов без образования новых соединений (рис. 6) [19].

Хромовая руда и магнезит $MgCO_3$ являются основным сырьем для изготовления периклазохромитовых огнеупоров. При реакции между компонентами сырья образуется $MgCr_2O_4$. Фактически это твердый раствор, соответствующий $Mg(Cr, Fe, Al)_2O_4$ [19]. Для получения однородного материала со стабильным объемом часто используют префабрикат, полученный при спекании смеси магнезита и хромовой руды.

На рис. 7 представлена типичная микроструктура периклазохромитового огнеупора. Методом рентгеноспектрального микроанализа (EDS) установлено, что материал состоит из

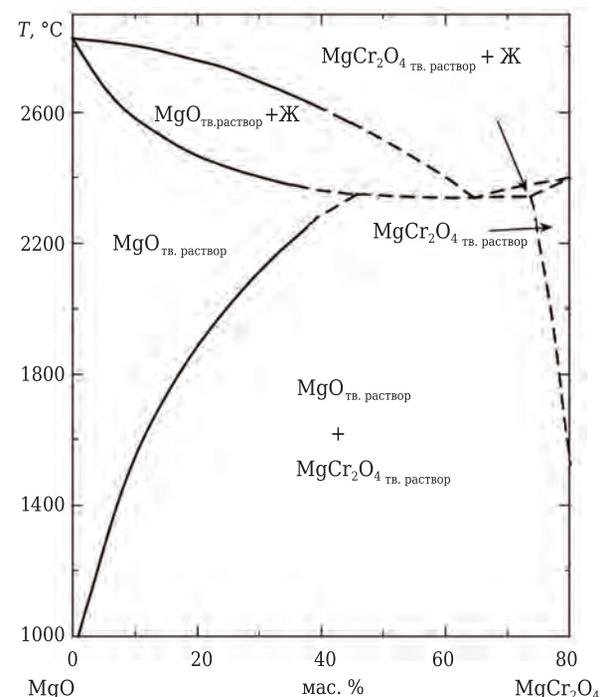


Рис. 6. Диаграмма состояния системы $MgO\text{--}Cr_2O_3$ [19]

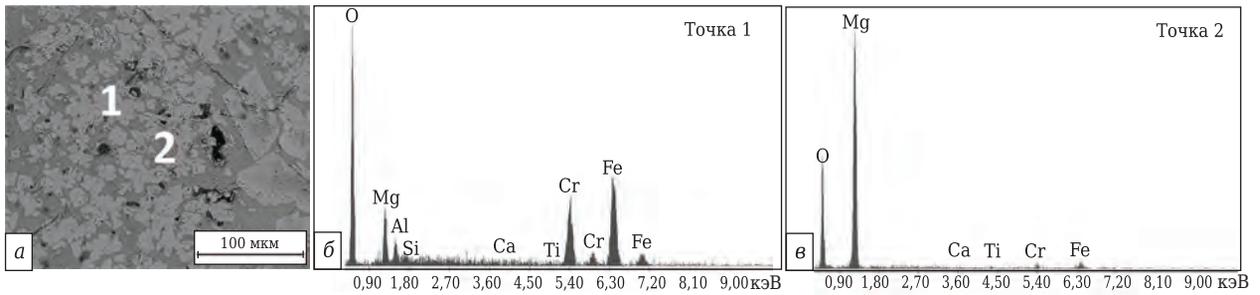


Рис. 7. Микроструктура (а) периклазохромитового огнеупора и спектры EDS (б, в)

двух основных фаз: периклаза (см. рис. 7, в) и магнезиохромита. Кроме основных элементов магнезиохромита (O, Fe, Cr, Al, Mg) в нем обнаружены Si и Ca (см. рис. 7, б).

Использование периклазохромитовых огнеупоров было ограничено во многих странах из-за аллергенных и канцерогенных свойств шестивалентного хрома Cr^{6+} , который образуется в окислительной среде в присутствии щелочи. Из огнеупорных материалов Cr^{6+} попадает в цементный клинкер, а затем в цемент. При соприкосновении с таким цементом возникает риск неблагоприятного воздействия на здоровье человека. Кроме этого, есть риск вымывания Cr^{6+} из отходов огнеупора после его эксплуатации в грунтовые воды [20, 21]. Ограничения были одной из важных проблем в цементной индустрии и большой движущей силой для разработки новых огнеупоров с подобными или намного лучшими свойствами, чем свойства периклазохромитовых огнеупоров.

Периклазошпинельные материалы

Альтернативой периклазохромитовым огнеупорам стали периклазошпинельные материалы, которые и в настоящее время применяются в высокотемпературной зоне цементной печи. Одна из первых используемых шпинелей — $MgAl_2O_4$. Как показано на рис. 8 [22], шпинель является единственным комплексным соединением в системе $MgO-Al_2O_3$. Стехиометрическая шпинель содержит 28,2 % MgO и 71,8 % Al_2O_3 . С повышением температуры наблюдается широкий спектр $MgAl_2O_4$ с отклонением от стехиометрии [22].

Коммерчески доступные шпинели, согласно рис. 8, разделены на три категории: богатые MgO (> 28 %), которые используются в материалах для цементной промышленности; стехиометрические продукты ($MgO : MgAl_2O_4 = 1 : 1$), которые также использовались в цементной и других отраслях промышленности; продукты, богатые Al_2O_3 (>70 %), используемые в сталелитейной, нефтехимической и стекольной отраслях промышленности и производстве цветных металлов.

Введение шпинели как второго компонента к периклазу значительно улучшает его термические и физико-механические свойства. Вво-

дится синтетический материал, полученный методом спекания или плавления. Кроме того, шпинель может быть образована в изделии при протекании реакции Al_2O_3 с MgO [15, 16]. Интересна комбинация свойств шпинели: высокая температура плавления (2135 °C); меньший по сравнению с этим показателем для MgO температурный коэффициент линейного расширения ($8,4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$); значительная твердость, повышенная химическая стойкость, сопротивление к отслаиванию, гидратации и воздействию щелочи.

В результате долговечность футеровки в высокотемпературной зоне увеличилась более чем в 3 раза по сравнению с долговечностью футеровки, изготовленной из традиционных периклазохромитовых огнеупоров. Немаловажно, что периклазошпинельные материалы безвредны для окружающей среды. Вследствие этого до сих пор происходит последовательное развитие и разработка огнеупоров с добавкой шпинели [21–30].

Следует отметить, что из-за различия термического расширения матрицы из MgO (1,40 %) и вклю-

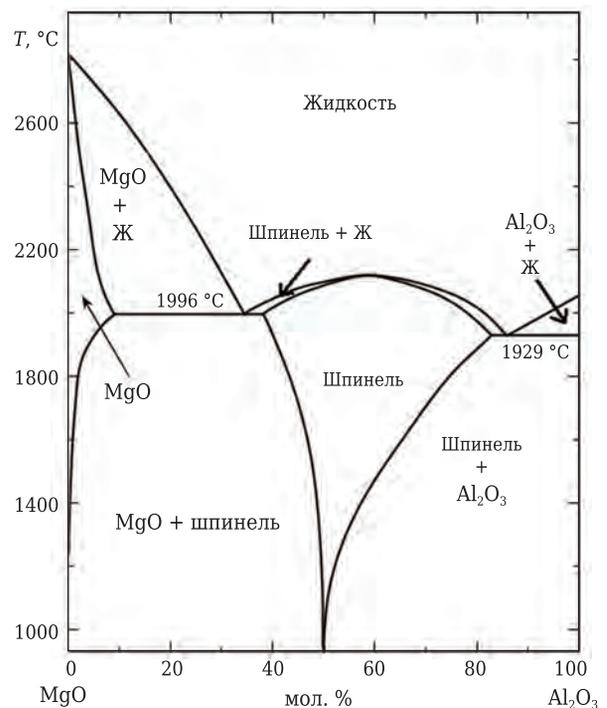


Рис. 8. Диаграмма состояния системы $MgO-Al_2O_3$ [22]

чений шпинели (0,85 %) при охлаждении материала вокруг зерен $MgAl_2O_4$ образуются радиальные микротрещины. Такие микротрещины гасят напряжения и препятствуют распространению трещин при термических ударах. В случае использования избыточного количества шпинели в материале образуется значительное количество микротрещин, что приводит к снижению показателей механических и термических свойств материала [31–38].

Огнеупоры на основе периклаза и герцинита

Другим компонентом со структурой шпинели, который значительно улучшает термомеханические свойства периклазовых огнеупорных материалов, включая термостойкость, является герцинит $FeAl_2O_4$. Это единственное стабильное соединение в системе $FeO-Al_2O_3$, плавящееся инконгруэнтно при 1780 °С (рис. 9, [39]).

Однако огнеупорные материалы на основе периклаза и герцинита не нашли широкого применения в цементной промышленности вследствие высокой чувствительности герцинита к условиям среды. В окислительной среде вторичная шпинель и твердый раствор образуются в материале в результате изменения степени окисления железа ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$) и его диффузии, вследствие чего появляются дополнительные микротрещины и уменьшается механическая прочность материала. Кроме того, герцинит не обладает хорошей химической стойкостью к воздействию цементного клинкера [40].

Небольшие добавки герцинита (несколько процентов) могут положительно влиять на формирование стабильного защитного покрытия на поверхности огнеупора. Такое покрытие значительно уменьшит

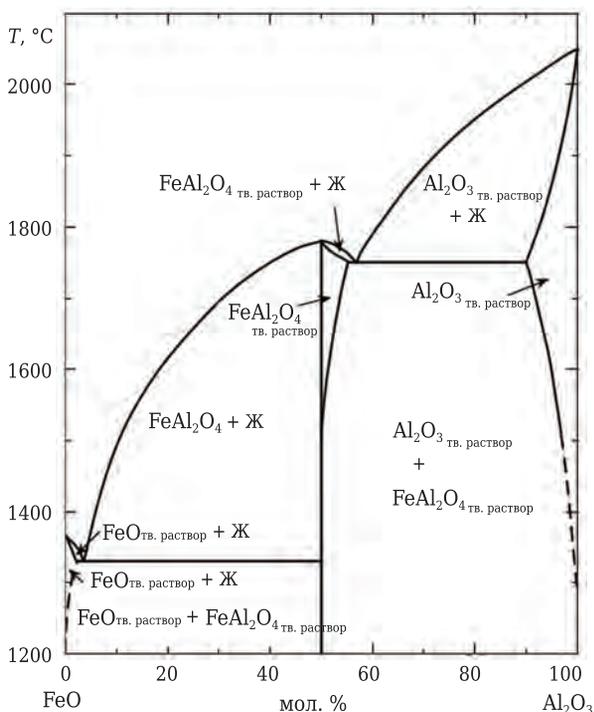


Рис. 9. Диаграмма состояния системы $FeO-Al_2O_3$ [39]

последующее химическое воздействие компонентов цементного клинкера на материал [41, 42].

Герцинит как компонент, модифицирующий свойства огнеупорных материалов, используется в синтезированном виде, так как он редко существует в природе. Огнеупоры на основе периклаза и герцинита начали использовать в 1990-х годах как альтернативу периклазохромитовым материалам с экологической и экономической точек зрения. Для изготовления огнеупоров наряду с герцинитом применяли альпийский магнезит, загрязненный оксидами железа [43]. Герцинит также может быть использован в качестве модификатора материалов на основе $MgO-CaZrO_3$ [44, 45] и $MgO-MgAl_2O_4$ [46].

Периклазоциркониевые материалы

Такие огнеупоры могут быть изготовлены из смеси периклаза и ZrO_2 или периклаза и $CaZrO_3$. Можно изготовить этот вид материала из смеси доломита и ZrO_2 . Для того чтобы получить оптимальную структуру огнеупора, необходимы предварительная подготовка и синтез компонентов [47, 48].

Периклазоциркониевые материалы $MgO-ZrO_2$ характеризуются высокой стойкостью к химическому воздействию цементного клинкера. ZrO_2 реагирует с CaO , образуя $CaZrO_3$ — высокотемпературное соединение (температура плавления 2345 °С). Другими преимуществами огнеупора являются его высокая огнеупорность и повышенные термомеханические свойства.

При использовании MgO и $CaZrO_3$ в материале возникает прямая связь между их зернами. Огнеупор обладает хорошими термомеханическими свойствами и высокой стойкостью к воздействию щелочи, земельных щелочных оксидов и основных шлаков.

При использовании $ZrSiO_4$ в качестве источника ZrO_2 в реакцию систему, в которой будут формироваться силикаты кальция, вводится SiO_2 . Источником SiO_2 могут быть также примеси в сырье. В системе $CaO-MgO-SiO_2-ZrO_2$ (рис. 10) с

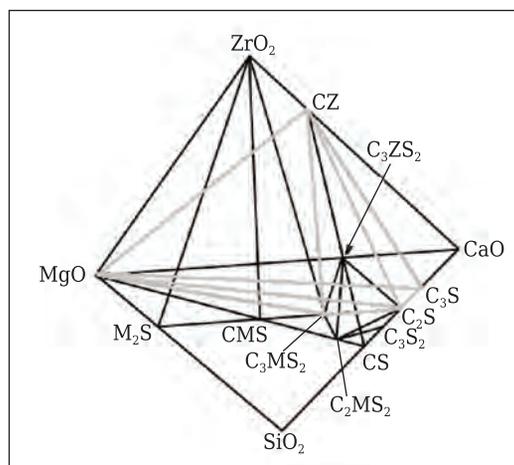


Рис. 10. Диаграмма состояния системы $CaO-MgO-SiO_2-ZrO_2$ [49]: C — CaO ; S — SiO_2 ; Z — ZrO_2 ; M — MgO

MgO и CaZrO₃ наблюдаются три силиката: C₃S, C₂S и C₃MS₂. Образование жидкой фазы в подсистемах диаграммы состояния CaO–MgO–SiO₂–ZrO₂ происходит при температуре, °C: 1475 — CZ–Z–C₃MS₂; 1555 — M–CZ–C₃MS₂–C₂S; 1710 — M–CZ–C₂S–C₃S [49]. Периклазоциркониевые материалы с силикатными связками характеризуются хорошими термомеханическими свойствами, высокой стойкостью к химическому воздействию цементного клинкера и довольно низкой термостойкостью.

Другие примеры модификации периклазовых материалов

В работах [50–52] показана возможность модификации материалов MgO–CaZrO₃ добавкой небольшого количества шпинели. Добавление мелкозернистой шпинели к расплавленным материалам MgO–CaZrO₃ улучшает их термомеханические свойства. Шпинель расположена вдоль границы зерен и тройных точек границы зерен, создавая прочную керамическую связку [50–52].

Введение дополнительного компонента часто вызывает появление эвтектики при относительно низких температурах, что приводит к ухудшению термомеханических свойств материала. В работе [53] модифицирование материала MgO–MgAl₂O₄–ZrO₂ выполняли с помощью оксидов: TiO₂, Ce₂O₃, BaO, Fe₂O₃ и La₂O₃. Мотивацией для проведения этих исследований являлась возможность улучшить адгезию образующегося под воздействием цементного клинкера защитного покрытия к огнеупору, не ухудшая термомеханических свойств материала [53].

Керамическая связка в периклазошпинельных материалах во многом определяет физические и механические свойства огнеупора. Поэтому одним из способов улучшения его свойств является добавка TiO₂ для улучшения образующейся в огнеупоре керамической связки [54].

Футеровка цементной вращающейся печи часто подвергается разрушению из-за термо-

механических эффектов и напряжений, вызванных в материале их воздействием. Этого можно избежать с помощью компонента, который увеличивает «эластичность» периклазовых огнеупоров. Пример такого компонента — плеонаст, относящийся к группе шпинелей MgO–Al₂O₃–Fe_xO_y. Его формулу можно записать в виде (Mg, Fe)O·Al₂O₃ [55].

Следует также отметить, что большие перспективы имеет возможность использования в высокотемпературной зоне цементной вращающейся печи неформованных периклазовых огнеупоров [56].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В течение последних 100 лет огнеупорные материалы, используемые в качестве футеровки зоны спекания вращающейся печи для производства цементного клинкера, подвергаются постоянным изменениям и модификациям. Невозможность использования алюмосиликатных материалов в высокотемпературной зоне обусловлена их низкой химической стойкостью к CaO и щелочным соединениям.

Развитие материалов на основе периклаза было связано с изменениями в технологии производства цемента, внедрением новых технических решений и экологическими аспектами. Чрезвычайно важной задачей исследований является уменьшение величины термического расширения периклазовых изделий. В течение многих лет это было непростой задачей для технологов. Достижение удовлетворительных величин термического расширения огнеупора без существенного ухудшения других свойств будет являться большим преимуществом новых материалов. Это значительно уменьшит риск разрушения материала на основе периклаза в результате возникновения термических напряжений. Для преодоления недостатков MgO необходимо введение второго или нескольких компонентов в состав огнеупора.

Библиографический список

1. Outlook for refractory end markets to 2020. [Электронный ресурс]. — Режим доступа : <https://roskill.com/news/outlook-for-refractory-end-markets-to-2020/>
2. **Chattopadhyay, A. K.** Political & economic challenges facing indian refractory industry / A. K. *Chattopadhyay*, A. *Dasgupta* // Proceedings UNITECR 2015. — 2015. — Proceeding 125.
3. European Commission. Reference document on the best available techniques in the cement and lime manufacturing industries. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain — 2001.
4. Best available techniques for the cement industry. General description of the cement production process. — Brussels : CEMBUREAU 1999. — P. 15–43.
5. **Szczerba, J.** Mechanisms of wear of the refractory lining of rotary kilns. Part I. Mechanical and thermal

- factors / J. *Szczerba*, J. *Piech*, Z. *Janik* // *Ceram. Mater.* — 1993. — Vol. 1. — P. 17–22 (in Polish).
6. **Szczerba, J.** Mechanisms of wear of the refractory lining of rotary kilns. Part II. Chemical factors / J. *Szczerba*, J. *Piech*, Z. *Janik* // *Ceramic Materials.* — 1993. — Vol. 2. — P. 11–15 (in Polish).
7. **Szczerba, J.** Refractory materials in rotary kilns of cement industry / J. *Szczerba*, J. *Piech* // *Cement-Lime-Gypsum.* — 1995. — Vol. 1. — P. 22 (in Polish).
8. **Rahman, A.** Recent development on the uses of alternative fuels in cement manufacturing process / A. *Rahman*, M. G. *Rasul*, M. M. K. *Khan*, S. *Sharma* // *Fuel.* — 2005. — Vol. 145. — P. 84–99.
9. **Mokrzycki, E.** Alternative fuels for the cement industry / E. *Mokrzycki*, A. *Uliasz-Bocheńczyk* // *Applied Energy.* — 2003. — Vol. 74. — P. 95–100.

10. **Jenkins, B. G.** Fuelling the demand for alternatives / B. G. Jenkins, S. B. Mather // The Cement Environmental Yearbook. — 1997. — P. 90–97.
11. **Pizant, J.** Burning alternative fuels in rotary kilns / J. Pizant, J. C. Gauthier // World Cement. — 1997. — Vol. 9. — P. 64–75.
12. **Aramaki, S.** Revised equilibrium diagram for the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ / S. Aramaki, R. Roy // Nature. — 1959. — Vol. 184. — P. 631–632.
13. **Osborn, E. F.** Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems / E. F. Osborn, A. Muan // Plate 1, published by the American Ceramic Society and the Edward Orton, Jr., Ceramic Foundation — 1960.
14. **Szczerba, J.** Aluminosilicate refractories — their quality and resistance to corrosive agents in cement and lime kilns / J. Szczerba // Cement-Lime-Gypsum. — 1993. — Vol. 2. — P. 64 (in Polish).
15. Refractories handbook ; ed. by C. A. Schacht. — New York : Marcel Dekker, 2004.
16. Pocket manual refractory materials: basics-structures-properties ; ed. by G. Routschka. — Essen : Vulkan-Verlag, 2004.
17. **Jastrzębska, I.** An experimental study on hydration of various magnesia raw materials / I. Jastrzębska, J. Szczerba, R. Prorok, E. Śnieżek // Ceram. Silik. — 2015. — Vol. 59. — P. 48–58.
18. Ceramics science and technology. Volume 2. Materials and properties ; ed. by R. Riedel, I. W. Chen. — Weinheim : Wiley-VCH, 2010.
19. **Alper, A. M.** Phase equilibria in the system $\text{MgO--MgCr}_2\text{O}_4$ / A. M. Alper, R. N. McNally, R. C. Doman, F. G. Keihn // J. Am. Ceram. Soc. — 1964. — Vol. 47. — P. 30–33.
20. **Bray, D. J.** Toxicity of chromium compounds formed in refractories / D. J. Bray // Am. Ceram. Soc. Bull. — 1985. — Vol. 64. — P. 1012–1016.
21. **Szczerba, J.** The effect of magnesia-chrome materials reaction with portland clinker on hexavalent chromium in these materials / J. Szczerba // Cement-Lime-Gypsum. — 1990. — Vol. 4/5. — P. 79 (in Polish).
22. **Mao, H. H.** A reevaluation of the liquid phases in the $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3$ systems / H. H. Mao, M. Selleby, B. Sundman // CALPHAD. — 2004. — Vol. 28. — P. 307–312.
23. **Liu, G.** Composition and microstructure of a periclase-composite spinel brick used in the burning zone of a cement rotary kiln / G. Liu, N. Li, W. Yan, G. Gao, W. Zhou, Y. Li // Ceram. Int. — 2014. — Vol. 40. — P. 8149–8155.
24. **Szczerba, J.** Influence of raw materials morphology on properties of magnesia-spinel refractories / J. Szczerba, Z. Pędzich, M. Nikiel, D. Kapuścińska // J. Eur. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27. — P. 1683–1689.
25. **Szczerba, J.** Chemical corrosion of basic refractories by cement kiln materials / J. Szczerba // Ceram. Int. — 2010. — Vol. 36. — P. 877–1885.
26. **Szczerba, J.** Effect of oxide additives on properties of magnesia-spinel refractories / J. Szczerba, Z. Pędzich, M. Nikiel // Proceedings UNITECR 2005. — 2005 — P. 702–706.
27. **Kitaguchi, D. Y.** New chrome free brick for the burning zone of cement rotary kilns / D. Y. Kitaguchi, M. Ono, Y. Tsuchiya, E. Nakajima, Y. Kajita // Proceedings UNITECR 2011. — 2011. — 2-B2-3.
28. **Chandra, D.** New generation Mg-alumina spinel refractories for cement rotary kiln / D. Chandra, S. Swain, J. N. Tiwari, B. Mishra, N. Sahoo // Proceedings UNITECR 2011. — 2011. — 2-B2-2.
29. **Szczerba, J.** Causes of application changes and development of spinel products for cement kilns / J. Szczerba // Refractory Materials. — 1997. — Vol. 2. — P. 59 (in Polish).
30. **Szczerba, J.** Application of magnesia-spinel products in the cement industry / J. Szczerba, J. Piech // Cement-Lime-Gypsum. — 1995. — Vol. 2. — P. 57 (in Polish).
31. **Grasset-Bourdel, R.** Influence of thermal damage occurrence at microstructural scale on the thermomechanical behaviour of magnesia-spinel refractories / R. Grasset-Bourdel, A. Alzina, M. Huger [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2012. — Vol. 32. — P. 989, 999.
32. **Ghosh, A.** Effect of spinel content on the properties of magnesia-spinel composite refractory / A. Ghosh, R. Sarkar, B. Mukherjee, S. K. Das // J. Eur. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 24. — P. 2079–2085.
33. **Aksel, C.** Fracture behaviour of magnesia and magnesia-spinel composites before and after thermal shock / C. Aksel, P. D. Warren, F. L. Riley // J. Eur. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 24. — P. 2407–2416.
34. **Aksel, C.** Mechanical properties of magnesia-spinel composites / C. Aksel, B. Rand, F. L. Riley, P. D. Warren // J. Eur. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 22. — P. 745–754.
35. **Aksel, C.** Thermal shock behaviour of magnesia-spinel composites / C. Aksel, B. Rand, F. L. Riley, P. D. Warren // J. Europ. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 24. — P. 2839–2845.
36. **Aksel, C.** Thermal shock parameters [R, R'' and R'''] of magnesia-spinel composites / C. Aksel, P. D. Warren // J. Europ. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 23. — P. 301–308.
37. **Aksel, C.** Work of fracture and fracture surface energy of magnesia-spinel composites / C. Aksel, P. D. Warren // Compos. Sci. Technol. — 2003. — Vol. 63. — P. 1433–1440.
38. **Aksel, C.** Magnesia-spinel microcomposites / C. Aksel, P. D. Warren, F. L. Riley // J. Eur. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 24. — P. 3119–3128.
39. **Fischer, W. A.** Das Zustandsschaubild Eisenoxydul-Aluminiumoxyd / W. A. Fischer, A. Hoffmann // Arch. Eisenhuettenwes. — 1956. — Vol. 27. — P. 343–346.
40. **Liu, M.** Effects of atmosphere on the periclase-hercynite brick / M. Liu, Y. Li, S. L. Ma [et al.] // Adv. Mater. Res. — 2012. — Vol. 476–478. — P. 1523–1528.
41. **Buchebner, G.** Magnesia-hercynite bricks, an innovative burnt basic refractory / G. Buchebner, T. Molinaria, H. Harmuth // Proceedings UNITECR 1999. — 1999. — P. 201–203.
42. **Chen, J.** The kiln coating formation mechanism of $\text{MgO--FeAl}_2\text{O}_4$ brick / J. Chen, M. Yan, J. Su [et al.] // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42. — P. 569–575.
43. **Nievoll, J.** Performance of magnesia hercynite bricks in large Chinese cement rotary kilns / J. Nievoll, Z. Guo, S. Shi // RHI Bulletin. — 2006. — Vol. 3. — P. 15–17.
44. **Contreras, J. E.** Microstructure and properties of hercynite-magnesia-calcium zirconate refractory mixtures / J. E. Contreras, G. A. Castillo, E. A. Rodríguez [et al.] // Mater. Character. — 2005. — Vol. 54. — P. 354–359.
45. **Rodriguez, E.** Effect of hercynite spinel content on the properties of magnesia-calcium zirconate dense

- refractory composite / *E. Rodríguez, A. K. Limones, J. E. Contreras* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2015. — Vol. 35. — P. 2631–2639.
46. **Ding, X.** Effect of hercynite content on the properties of magnesia-spinel composite refractories sintered in different atmospheres / *X. Ding, H. Zhao, Z. Xiang* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2016. — Vol. 42. — P. 19067–19071.
47. **Szczerba, J.** The effect of natural dolomite admixtures on calcium zirconate-periclase materials microstructure evolution / *J. Szczerba, Z. Pędzich* // *Ceram. Int.* — 2010. — Vol. 36. — P. 535–547.
48. **Szczerba, J.** Modified magnesia refractory materials / *J. Szczerba* // *Ceramics.* — 2007. — Vol. 99. (in Polish).
49. **DeAza S.** Compatibility relationships of periclase in the system CaO–MgO–ZrO₂–SiO₂ / *S. DeAza, C. Richmond, J. White* // *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* — 1974. — Vol. 73 — P. 109–116.
50. **Szczerba, J.** Aluminates influence on evolution of the thermomechanical properties of refractory materials from the CaO–MgO–Al₂O₃–ZrO₂ system / *J. Szczerba, M. Szymaszek, E. Śnieżek* [et al.] // *Proceedings UNITECR 2013.* — 2013. — P. 268–273.
51. **Rodríguez, E.** Hercynite and magnesium aluminate spinels acting as a ceramic bonding in an electrofused MgO–CaZrO₃ refractory brick for the cement industry / *E. Rodríguez, G-Alan Castillo, J. Contreras* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2012. — Vol. 38. — P. 6769–6775.
52. **Rodríguez, E. A.** MgAl₂O₄ spinel as an effective ceramic bonding in a MgO–CaZrO₃ refractory / *E. A. Rodríguez, G. A. Castillo, T. K. Das* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2013. — Vol. 33. — P. 2767–2774.
53. **Yuan, L.** Spinel and lanthanum zirconate composite for cement kiln / *L. Yuan, S. L. Chen, X. F. Chen* [et al.] // *Applied Mechanics and Materials.* — 2011. — Vol. 66–68. — P. 1179–1186.
54. **Ghanbarnezhad, S.** New development of spinel bonded chrome-free basic brick / *S. Ghanbarnezhad, A. Nemati, M. Bavand-Vandchali, R. Naghizadeh* // *J. Chem. Eng. Mater. Sci.* — 2013. — Vol. 4. — P. 7–12.
55. **Wirsing, H.** Magnesia bricks containing iron spinel troubleshooters for thermomechanically stressed kilns / *H. Wirsing, H. J. Klischat, C. Vellmer* // *Proceeding UNITECR 2015.* — 2015. — P. 266.
56. **Bartha, P.** The cement rotary kiln and its refractory lining / *P. Bartha* // *Interceram. Refractories Manual.* — 2004. — P. 14–17. ■

Получено 12.05.17
© Я. Щерба, Э. Снежжк,
В. Антонович, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Ассоциация производителей и потребителей огнеупоров
“Санкт-Петербургский научно-технический центр”
Ассоциация “СПб НТЦ”

VIII Научно-практическая конференция
**Актуальные проблемы
огнеупорного производства**

Санкт-Петербург, 26-27 октября 2017 г.

Тематика конференции: огнеупорное сырье, современные технологии в производстве и эксплуатации огнеупоров, технологическое и лабораторное оборудование, вопросы импортозамещения огнеупорной продукции, независимая экспертиза качества огнеупоров, стандартизация и информационное обеспечение в области огнеупоров

Тел: (812) 310-42-00, факс: (812) 310-42-01, e-mail: asspbntc@nm.ru, refinfo@mail.ru, www.ogneupor-spb.ru

Р. А. Миронов (✉), к. ф.-м. н. А. В. Ланин, к. ф.-м. н. М. О. Забежайлов,
А. Е. Крюков, А. И. Ганичев, д. т. н. М. Ю. Русин

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

УДК 666.762.93:66.085

СПЕКТРАЛЬНАЯ И ИНТЕГРАЛЬНАЯ ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ РЕАКЦИОННО-СВЯЗАННОГО НИТРИДА КРЕМНИЯ

Определены спектральная (в диапазоне длин волн 1–25 мкм) и интегральная излучательная способность реакционно-связанного нитрида кремния и ее температурная зависимость в диапазоне от комнатной температуры до 1573 К. Рассмотрено влияние примесей никеля и оксида иттербия на оптические свойства материала. Сравниваются результаты трех методов определения излучательной способности: по спектрам коэффициента полного отражения при комнатной температуре, по спектрам коэффициента диффузного отражения при температуре до 1173 К и при помощи пирометрии частичного излучения.

Ключевые слова: нитрид кремния, спектральная излучательная способность, пирометрия частичного излучения.

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе нитрида кремния активно используется в технике благодаря удачному сочетанию теплофизических и механических свойств [1]. Унос тепла излучением с поверхности нитрида кремния при температурах эксплуатации выше 1000 К может играть ключевую роль для широкого круга применений. Основной характеристикой радиационного теплопереноса с поверхности материала является излучательная способность, которая связана с оптическими свойствами материала. Нитрид кремния имеет ширину запрещенной зоны 3,5–5,5 эВ и, следовательно, является прозрачным для видимого и инфракрасного (ИК) диапазонов длин волн вплоть до начала полос решеточного поглощения (9–10 мкм). Керамика на основе нитрида кремния формально должна быть отнесена к классу частично прозрачных. Для частично прозрачных материалов, например алюмооксидной и кварцевой керамики, характерны светлая окраска, низкая излучательная способность и ее зависимость от толщины слоя [2–5]. Известно [1], что окраска керамики на основе нитрида кремния может существенно меняться в широких пределах от белого до темно-серого цвета в зависимости от условий получения и наличия добавок и примесей.

Цвет частично прозрачной керамики определяется особенностями ее показателя поглощения в видимой области спектра; его вариации свидетельствуют о большом влиянии технологии получения материала на его спектр поглощения. В литературе имеются данные об излучательной способности керамики на основе нитрида кремния [4–7], однако значения и характер температурных зависимостей сильно разнятся. Вероятной причиной расхождений литературных данных является различие в технологии получения материалов. Указанные особенности делают актуальной задачу определения излучательной способности керамики на основе нитрида кремния в зависимости от технологии получения материала, а также состава добавок.

В настоящей работе исследовали два материала на основе реакционно-связанного нитрида кремния с добавкой оксида иттербия и никеля. Спектральную излучательную способность в диапазоне длин волн 1–25 мкм определяли по измеренному коэффициенту полного отражения при помощи ИК – Фурье-спектрометра двумя способами. В первом случае измерения проводили с интегрирующей сферой при комнатной температуре, во втором — с температурной приставкой в диапазоне температур от комнатной до 1173 К. Монохроматическую излучательную способность определяли при помощи пирометра частичного излучения в диапазоне температур от 1073 до 1573 К. Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии добавок на излучательную способность реакционно-



Р. А. Миронов
E-mail: manarom@yandex.ru

связанного нитрида кремния и могут быть использованы для теплофизического расчета конструкций из материалов, аналогичных исследованным в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы реакционно-связанного нитрида кремния с добавкой оксида иттербия Yb_2O_3 RBSN(YbO) и никеля RBSN(Ni) имели плотность 2,65 и 2,62 г/см³ и открытую пористость 8–10 и 16–17 % соответственно. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на установке ДРОН-6 (НПП «Буревестник»). Образцы для измерения на интегрирующей сфере представляли собой диски диаметром 49 и толщиной ~5 мм. Поверхность образцов подвергали алмазной шлифовке с двух сторон. Шероховатость поверхности составляла 0,6–0,8. Образец для измерения на высокотемпературной приставке был изготовлен из RBSN(Ni) и представлял собой параллелепипед размерами 3,4×3,4×0,6 мм. Измерения при помощи пирометра проводили на диске из RBSN(Ni) диаметром ~40 и толщиной 1 мм. Все исследованные образцы были непрозрачны на просвет.

Спектральную полусферическую излучательную способность образцов RBSN(Ni) и RBSN(YbO) определяли при комнатной температуре на Фурье-спектрометре iS50 (Nicolet) с интегрирующей сферой IntegratIR (PIKE) в диапазоне длин волн 1–25 мкм. В качестве эталона использовали зеркало с золотым покрытием.

Измерения спектральной излучательной способности проводили на Фурье-спектрометре iS50 (Nicolet) с приставкой диффузного отражения DiffusIR (PIKE) и высокотемпературной печью (рис. 1). В качестве эталона использовали пластинку из нихрома размером, аналогичным исследованному образцу, с напыленным на нее золотым покрытием. Для устранения влияния излучения печи спектры эталона измеряли для каждой температуры. Температурную зависимость спектрального коэффициента отражения золота учитывали согласно [4].

Угол падения излучения на образец был близок к нормальному, отраженное излучение собиралось в диапазоне углов $\pm 60^\circ$ относительно нормали.

Согласно закону Кирхгофа для непрозрачных материалов спектральная полусферическая излучательная способность $\varepsilon(\lambda, T)$ равна спектральной полусферической поглощательной способности и определяется по формуле

$$\varepsilon(\lambda, T) = 1 - R(\lambda, T),$$

где λ — длина волны; T — температура; $R(\lambda, T)$ — коэффициент полного отражения, который представляет собой сумму диффузной и зеркальной составляющих.

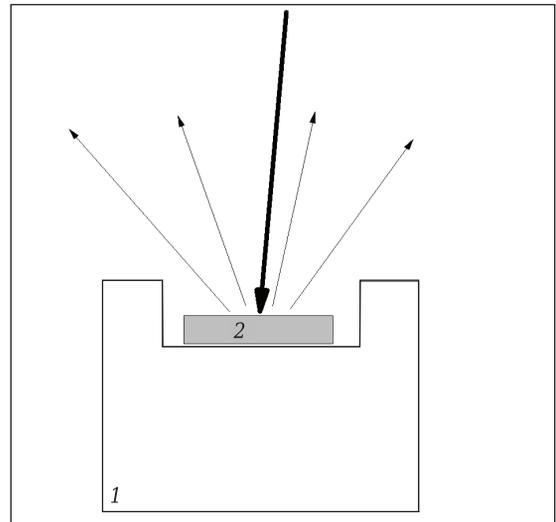


Рис. 1. Схема измерения спектров диффузного отражения при температурах до 1173 К: 1 — печь сопротивления с цилиндрическим спиральным нагревателем; 2 — образец (эталон)

По известной спектральной полусферической излучательной способности определялась интегральная излучательная способность $\varepsilon(T)$ по формуле

$$\varepsilon(T) = \frac{\int b(\lambda, T) \cdot \varepsilon(\lambda, T) d\lambda}{\int b(\lambda, T) d\lambda}, \quad (1)$$

где $b(\lambda, T)$ — спектральная плотность излучения абсолютно черного тела (формула Планка).

Монохроматическую направленную излучательную способность в диапазоне 1023–1573 К определяли при помощи пирометра частично излучения Modline 5 (IRCON) с эффективной длиной волны 0,85–1,10 мкм в режиме одностороннего нагрева (рис. 2).

Исследуемый образец нагревался при помощи промежуточного нагревателя — диска из нихрома толщиной ~2,5 и диаметром 30 мм. Нагрев производился при помощи индуктора с

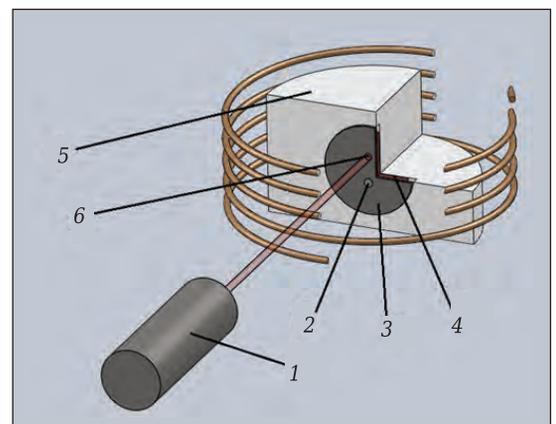


Рис. 2. Измерение монохроматической излучательной способности: 1 — пирометр; 2 — место крепления термопар; 3 — исследуемый образец; 4 — промежуточный нагреватель; 5 — теплоизоляция; 6 — пятно регистрации

автоподстройкой частоты. Температуру образца измеряли при помощи хромель-алюмелевой термопары. Пирометр располагали на расстоянии ~330 мм от поверхности образца таким образом, чтобы размер пятна регистрации составлял ~1,5 мм. Точку регистрации располагали симметрично положению термопар относительно центра образца. При каждом значении температуры (по показаниям термопары) на образце проводили подстройку излучательной способности пирометра таким образом, чтобы показания пирометра и термопары совпадали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ образцов RBSN(Ni) и RBSN(YbO) показал наличие α - и β - Si_3N_4 в качестве основных фаз. Кроме того, RBSN(Ni) содержал NiSi_2 и Ni_2Si , а RBSN(YbO) — $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и Yb_2SiO_5 . Анализ спектров коэффициента полного отражения (рис. 3) в области волновых чисел 1300 — 460 см^{-1} хорошо согласуется по положе-

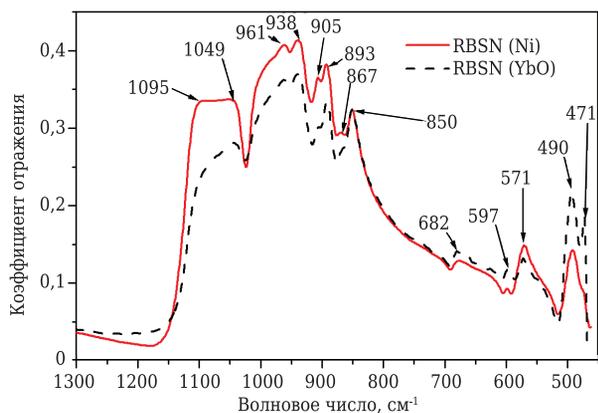


Рис. 3. Спектры полного отражения исследованной керамики на основе реакционно-связанного нитрида кремния в области фундаментальных полос поглощения

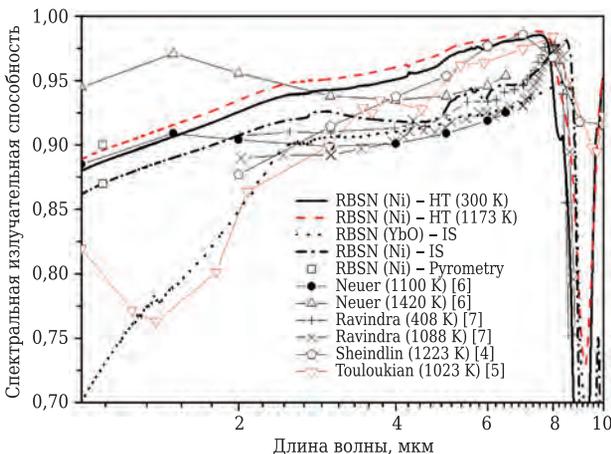


Рис. 4. Зависимость спектральной излучательной способности от температуры, измеренной при помощи высокотемпературной приставки к Фурье-спектрометру (HT) и интегрирующей сферы (IS); Pyrometry — монохроматическая нормальная излучательная способность. Сравнение с литературными данными [4–7]

нию полос с литературными данными о спектрах поглощения α - и β - Si_3N_4 [8, 9].

Спектры ИК-отражения близки для обоих материалов, оба имеют полосы на 682 и 571 см^{-1} , характерные для α - и β - Si_3N_4 соответственно. Определенное уширение полосы поглощения на 1095 см^{-1} в RBSN(Ni) может быть следствием наличия силицидов никеля, которые имеют характеристическую полосу поглощения в районе 1110–1118 см^{-1} . Не удалось идентифицировать полосу в районе 471 см^{-1} , наблюдаемую в образце RBSN(YbO).

Визуально образец RBSN(Ni) имел темно-серую, а RBSN(YbO) белую с зеленоватым оттенком окраску. Темный цвет спеченной керамики на основе нитрида кремния в ряде работ [10, 11] связывают с частицами кремния, наличие которых подтверждается данными рамановской спектроскопии [11] и просвечивающей электронной микроскопии [10]. В статье [11] отмечается, что включения кремния могут быть настолько малого размера (8–10 нм), что не будут давать четкой картины при рентгеновской дифракции. Поглощение в видимой и ближней ИК-области также может быть связано с фазами оксинитридов [11], примесями алюминия и кальция [12], углеродом [13], силицидообразующими добавками *d*-элементов [1]. В частично прозрачных материалах абсолютное значение коэффициента полного отражения существенно зависит как от поглощения в материале, так и от рассеяния в нем. Рассеяние в материале определяется его структурой — размером и формой фазовых неоднородностей, например пор. Различие в открытой пористости образцов RBSN(Ni) и RBSN(YbO) в 1,5–2,0 раза свидетельствует о существенной разнице в структуре материалов. Таким образом, темная окраска образца RBSN(Ni) также может быть связана с особенностями спектральной зависимости рассеяния.

Спектральная излучательная способность образцов RBSN(Ni) и RBSN(YbO) наиболее существенно различается в области длин волн 1–4 мкм (рис. 4). При очень близком значении в районе 4 мкм на длине волны 1 мкм разница достигает 16 %. Природа такого расхождения аналогична различию в цвете. Спектральная излучательная способность образца RBSN(Ni), измеренная при 300 и 1173 К, различается не более чем на 1–2 % в области 1–8 мкм. Измерения, выполненные при помощи интегрирующей сферы и высокотемпературной приставки, различаются на 3–5 %. При этом данные, полученные первым способом, более достоверны. Основная причина ошибок при измерении с использованием высокотемпературной приставки заключается в том, что отраженное образцом излучение регистрируется в диапазоне углов $\pm 60^\circ$ относительно нормали при $\pm 90^\circ$ для интегрирующей сферы. Так как поверхность нитрида кремния с золотым напылением для

измерения при помощи высокотемпературной приставки была преимущественно зеркально отражающей, а поверхность образца диффузно-отражающей, данные измерения выполнены с систематической ошибкой, приводящей к завышению величины излучательной способности. Образцы, использованные для измерения при помощи интегрирующей сферы и высокотемпературной приставки, были близки по состоянию поверхности, поэтому данная ошибка может быть оценена в 3–5 %. Погрешность определения спектральной излучательной способности при помощи интегрирующей сферы может быть оценена в 2 %.

В области длин волн 3–8 мкм результаты настоящей работы согласуются с литературными данными [4–7] в пределах 5–7 %. Однако в области 1–3 мкм между результатами различных авторов наблюдаются значительные расхождения, достигающие до 20 %. Наиболее вероятной причиной подобного расхождения являются различия в составе и структуре рассматриваемых материалов. В публикации [4] приведены результаты измерения спектральной нормальной излучательной способности нитрида кремния при 1223 К в атмосфере аргона. В статье [5] приведены данные о спектральной направленной излучательной способности керамики на основе нитрида кремния, спеченного при 1673 К. В работе [6] исследовали горячепрессованный нитрид кремния с добавками оксидов иттрия и алюминия. Образец был полирован и имел шероховатость на уровне 1 мкм. Определялась нормальная спектральная и интегральная излучательная способность, образец нагревали в вакууме. Погрешность определения излучательной способности авторы оценили в 2–6 %. Авторы работы [7] определяли направленную излучательную способность при диффузном

освещении, образец нагревали излучением от пламени кислородно-ацетиленовой горелки [14].

Спектры излучательной способности (см. рис. 4, табл. 1) были использованы для расчета интегральной излучательной способности (рис. 5, табл. 2) в соответствии с формулой (1).

Литературные данные об интегральной излучательной способности также сильно различаются. Температурная зависимость, приведенная в публикации [5], демонстрирует падение, а в статье [6] рост с повышением температуры. Согласно формуле (1), температурная зависимость интегральной излучательной способности определяется температурным смещением

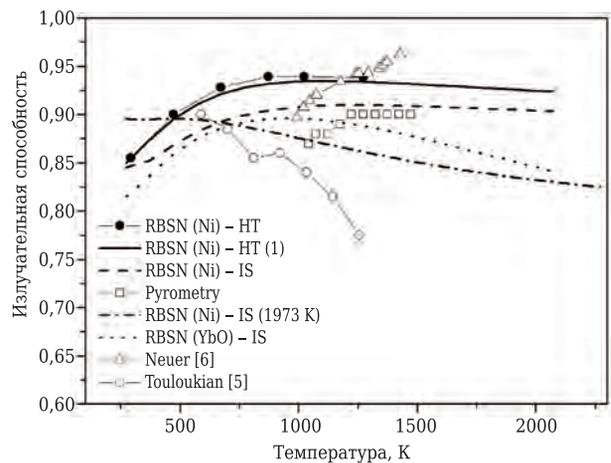


Рис. 5. Интегральная излучательная способность (обозначения такие же, как на рис. 4): HT (1) — зависимость рассчитана по спектральной излучательной способности, измеренной при комнатной температуре, без учета изменения спектральной излучательной способности в зависимости от температуры; HT — с учетом изменения спектральной излучательной способности в зависимости от температуры; IS (1973 K) — для образца после отжига. Сравнение с литературными данными [5, 6]

Таблица 1. Спектральная излучательная способность керамики на основе реакционно-связанного нитрида кремния

Образец	Температура, К	Длина волны, мкм				
		1	2	4	6	8
RBSN (Ni) – HT	300	0,88	0,92	0,95	0,97	0,94
	873	0,88	0,93	0,955	0,98	0,95
	1173	0,89	0,94	0,96	0,98	0,96
RBSN (Ni) – IS	300	0,86	0,91	0,92	0,94	0,97
RBSN (Ni) Pyrom	1023	0,87	–	–	–	–
	1173	0,89	–	–	–	–
	1573	0,9	–	–	–	–
RBSN (YbO) – IS	300	0,7	0,85	0,91	0,92	0,94

Таблица 2. Интегральная излучательная способность керамики на основе реакционно-связанного нитрида кремния

Образец	Длина волны, мкм, при температуре, К						
	300	473	873	1273	1473	1673	1873
RBSN (Ni) – HT	0,86	0,90	0,93	0,94	–	–	–
RBSN (Ni) – IS	0,85	0,87	0,90	0,91	0,91	0,91	0,91
RBSN (Ni) – IS (1973 K)	0,89	0,90	0,88	0,86	0,85	0,84	0,84
RBSN (YbO) – IS	0,82	0,86	0,90	0,89	0,88	0,87	0,85

функции Планка и изменением спектральной излучательной способности в зависимости от температуры. Полученные нами данные о спектральной излучательной способности свидетельствуют о том, что она слабо меняется с повышением температуры вплоть до 1573 К. Однако при более высоких температурах и длительном нагреве происходит окисление нитрида кремния. Для того чтобы показать влияние процесса окисления на рис. 5, представлены данные для образца RBSN(Ni) после его нагрева в воздушной атмосфере со скоростью 6,8 К/мин до 1973 К и последующим инерционным остыванием в течение 800 мин. Анализ ИК-спектров отражения образца, подвергнутого отжигу, показал наличие аморфного диоксида кремния и кристобалита. После отжига наблюдается падение излучательной способности с ростом температуры.

Библиографический список

1. **Petzow, G.** Silicon nitride ceramics, in structure and bonding / G. Petzow, M. Herrmann. — Berlin – Heidelberg : Springer-Verlag, 2002. — P. 47–167.
2. **Миронов, Р. А.** Расчетно-экспериментальное определение температурной зависимости спектральных и интегральных коэффициентов излучения кварцевой керамики различной пористости / Р. А. Миронов, М. О. Забейжайлов, М. Ю. Русин [и др.] // Теплофизика высоких температур. — 2016. — Т. 54, № 5. — С. 724–732.
3. **Миронов, Р. А.** Расчетно-экспериментальное определение температурной зависимости интегральной излучательной способности алюмооксидной керамики / Р. А. Миронов, М. О. Забейжайлов, С. П. Бородай // Новые огнеупоры. — 2014. — № 10. — С. 51–54.
- Mironov, R. A.** Theoretical-experimental determination of the temperature dependence of the integral emissivity of an alumina ceramic / R. A. Mironov, M. O. Zabezhailov, S. P. Borodai // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 5. — P. 424–427.
4. Излучательные свойства твердых материалов ; под ред. А. Е. Шейндлина. — М. : Энергия, 1974. — 474 с.
5. **Touloukian, Y. S.** Thermophysical properties of matter — the TPRC data series. Vol. 8. Thermal radiative properties. Nonmetallic solids / Y. S. Touloukian, D. P. DeWitt [eds.]. — New York : Plenum Publishing Corp., 1972. — 1890 p.
6. **Neuer, G.** Spectral and total emissivity measurements of highly emitting materials / G. Neuer // Int. J. Thermophys. — 1995. — Vol. 16, № 1. — P. 257–265.
7. **Ravindra, N. M.** Temperature — dependent emissivity of silicon — related materials and structures / N. M. Ravindra [et al.] // IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing. — 1998. — Vol. 11, № 1. — P. 30–39.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что на спектральную излучательную способность реакционно-связанного нитрида кремния существенно влияет состав примесей. Так, добавка оксида иттербия приводит к снижению спектральной излучательной способности на 20 % по сравнению с ее величиной при добавке никеля. Для исследованных образцов нитрида кремния вплоть до температур начала активного окисления (1573–1673 К) спектральная излучательная способность слабо зависит от температуры. В интервале 300–1873 К интегральная излучательная способность нитрида кремния с добавкой никеля составляет 0,85–0,93, нитрида кремния с добавкой оксида иттербия 0,82–0,90. Интегральная излучательная способность образцов нитрида кремния с добавкой никеля в интервале 1000–1573 К слабо меняется в зависимости от температуры.

8. **Luongo, J. P.** Infrared characterization of alpha and beta-crystalline silicon nitride / J. P. Luongo // J. Electrochem. Soc. Solid-State Science and Technology. — 1983. — P. 1560–1562.
9. **Naiman, M. L.** Effect of nitridation of silicon dioxide on its infrared spectrum / M. L. Naiman [et al.] // J. Electrochem. Soc. Solid-State Science and Technology. — 1984. — P. 637–640.
10. **Herrmann, M.** Colour of gas-pressure-sintered silicon nitride ceramics. Part I. Experimental data / M. Herrmann, O. Goeb // J. Europ. Ceram. Soc. — 2001. — Vol. 21. — P. 303–314.
11. **Rouxel, T.** Free silicon and crystallization in silicon nitride based ceramics and in oxynitride glasses / T. Rouxel, B. Piriou // J. Applied Physics. — 1996. — Vol. 79, № 12. — P. 9074–9079.
12. **Ye, J.** Introduction of color center into beta-Si₃N₄ single crystal / J. Ye [et al.] // Journal of Luminescence. — 2000. — Vol. 87–89. — P. 574–576.
13. **Herrmann, M.** Silicon nitride/silicon carbide nanocomposite materials: I. Fabrication and mechanical properties at room temperature / M. Herrmann, C. Schuber // J. Am. Ceram. Soc. — 1998. — Vol. 81, № 5. — P. 1095–1108.
14. **Markham, J. R.** Bench top Fourier transform infrared based instrument for simultaneously measuring surface spectral emittance and temperature / J. R. Markham [et al.] // Review of Scientific Instruments. — 1993. — Vol. 64, № 9. — P. 2515–2533. ■

Получено 02.11.16

© Р. А. Миронов, А. В. Ланин,
М. О. Забейжайлов, А. Е. Крюков,
А. И. Ганчев, М. Ю. Русин, 2017 г.

Д. т. н. С. А. Колесников (✉), Л. В. Ким, к. т. н. В. А. Воронцов,
к. т. н. А. К. Проценко, к. т. н. Е. Г. Чеблакова

Госкорпорация «АО «Росатом», ЗАО «Наука и инновация»,
АО «НИИГрафит», Москва, Россия

УДК 666.762.81:621.3.035.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБЪЕМНО-АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исследованы теплофизические характеристики: теплопроводность, теплоемкость и температуропроводность углерод-углеродных композиционных материалов объемного армирования. Предложена структурная модель формирования уровней теплопроводности при 300 и 2500 К. Результаты расчетов подтверждаются в практике производства и исследований свойств материалов. Показано, что анизотропия уровней теплопроводности приводит к неоднородному тепловому состоянию фрагментов рабочей поверхности огнеупорных углеродных композитов. Установлено, что формирование структуры рабочей поверхности углерод-углеродной огнеупорной стенки связано с неоднородностью теплового состояния компонентов композита. Предложены подходы к увеличению стойкости рабочих поверхностей огнеупорных углеродных материалов.

Ключевые слова: углерод-углеродные композиционные материалы, удельная теплоемкость, теплопроводность, температуропроводность, структурная ячейка композита, углеродная матрица, углеродные армирующие филаменты, горячая стенка огнеупорной конструкции из углерод-углеродных композиционных материалов.

ВВЕДЕНИЕ

Современные углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) находят все большее применение в составе огнеупорных конструкций. Уровень механических характеристик, в первую очередь прочности и модуля упругости, существенно повышен благодаря эффективному способу формирования углеродной матрицы — изостатической карбонизации при давлениях до 100 МПа и температуре до 750 °С. В результате достигается комплекс повышенных показателей свойств: прочностные и упругие характеристики на уровне алюминиевых сплавов при жаростойкости конструкционных графитов.

Анализ работоспособности высокотемпературных узлов всегда основывается на результатах расчета теплового состояния изделия. Углеродные материалы с различной кристаллической и надмолекулярной структурой существенно разнятся теплофизическими и физико-механическими характеристиками. Теплофизические характеристики, в том числе температурный коэффициент линейного расширения, теплопроводность, теплоемкость и темпе-

ратуропроводность, определяют теплонапряженное состояние конструкции, детали и отдельных ее частей, и в первую очередь рабочих поверхностей. Термонапряженное состояние углеродных конструкций, например огнеупорной оснастки проведения закалочных операций в электровакуумных печах [1, 2], во многих случаях ограничивает их работоспособность.

Огнеупорные свойства углеродных конструкционных материалов в значительной мере ограничиваются также окислением рабочих поверхностей деталей из них. Скорость окисления в существенной степени определяется температурой горячей стенки изделия. В составе УУКМ одновременно содержатся компоненты с различной степенью совершенства кристаллической и надмолекулярной структур углеродного вещества и, соответственно, с различной сопротивляемостью окислению.

Скорость окисления связана с температурой экспоненциальной зависимостью с высокой энергией активации (~41000 калл/моль). Поэтому изменение температуры поверхности даже на 100–200 °С приводит к вариации скорости уноса углеродной стенки на доли миллиметра в секунду.

При увеличении или уменьшении теплопроводности материалов в пределах порядка величины снижается или повышается температура



С. А. Колесников
E-mail: Skolesnikov02@mail.ru

«горячей» стенки. В результате [3] унос стенки от окисления уменьшается или увеличивается в несколько раз для материалов с разной теплопроводностью так, что в ряде случаев [4] вводится понятие о «быстрой» и альтернативно «медленной» кинетике окисления для углеродных материалов одинакового химического состава.

Цель настоящей работы — исследование формирования теплофизических характеристик высокоплотных УУКМ в связи со структурой армирования и анализ возможности повышения при этом огнеупорности рабочих поверхностей углеродных высокотемпературных узлов.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальной базой исследования служила совокупность результатов контроля качества модельного одномерно-армированного и многомерно-армированных углерод-углеродных высокоплотных материалов [5]. Основными фрагментами технологии изготовления высокоплотных УУКМ являются последовательные процессы изостатической карбонизации, получившей в иностранной литературе обозначение «High pressure – high temperature» [6], число их достигает пяти. Необходимый статистический объем контроля теплофизических характеристик получен при контрольных испытаниях сотен заготовок серийной продукции [5]. Заготовки представляют собой толстостенные кольца, из которых механической обработкой изготавливаются целевые изделия и образцы при приемосдаточных испытаниях по действующей технической документации.

Определение плотности материала

Измерение кажущейся плотности γ_k проводили двумя способами: на устройстве «GeoРус 1360» (изготовлено фирмой «Micromeritics», США) и по методике АО «НИИГрафит» МИ 00200851-162-2009.

Измерение величин истинной плотности γ_n проводили двумя способами: на устройстве «AccuРус 1340» (изготовлено фирмой «Micromeritics», США) и по методике МИ 00200851-329-2010. Для ряда исследуемых образцов определяли кажущуюся γ_k и пикнометрическую γ_n плотности и открытую пористость $P_{отк}$ в соответствии с методикой ГОСТ 2409–80, используя в качестве замещающей среды изооктан эталонный с низким поверхностным натяжением ($\sigma = 18,77 \cdot 10^3$ Н/м, 20 °С), для которого известна температурная зависимость плотности с погрешностью $\pm 0,00005$ г/см³.

Плотность и открытую пористость крупногабаритных заготовок и заготовок сложных геометрических форм определяли гидростатическим способом. Методика аттестована в пределах значений открытой пористости от 5 до 35 %.

Определение теплопроводности λ при (300+10) К

Сущность метода заключается в измерении величины теплового потока, пропускаемого через испытуемый образец, и возникающего при этом перепада температур между рабочими поверхностями образца.

Установка для определения теплопроводности состоит из термостатируемой камеры, в которой находится медный теплоприемник и охлаждаемый водой цилиндрический корпус. На блоке нагрева с помощью дифференциального термоэлектрического термометра устанавливают температуру регулирования от 20 до 30 °С. Измерение разности потенциалов на концах дифференциального термоэлектрического термометра проводят микровольтметром (класс точности 0,005).

Предельная относительная погрешность величины теплопроводности составляет не более 10 % при доверительной вероятности $P = 0,95$ с учетом предельной относительной погрешности величины теплопроводности.

Определение теплопроводности в интервале 1200–3000 К

Для измерения теплопроводности графитов и УУКМ использовали стационарный метод радиального теплового потока. Рассматривается отрезок условно бесконечно длинного стержня, который нагревается пропусканием электрического тока. Устанавливается равновесие тепловой энергии, выделяемой в образце и передаваемой во внешнее пространство. Температурный перепад на рабочем участке образца не превышает 5–10 град, осевой тепловой поток при этом составляет менее 1 % по сравнению с радиальным. Максимальная относительная погрешность измерения теплопроводности в интервале 1200–3000 К составляет ± 14 %.

Определение удельного электрического сопротивления ρ

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

Определение удельной теплоемкости УУКМ c_p

Применяемый в АО «НИИГрафит» контрольно-измерительный прибор «Термофлэш 2200» (Thermoflash), созданный фирмой «Holometrix,

Inc.» (США), предназначен для измерения температуропроводности a и удельной теплоемкости c_p таких материалов, как керамика, композиты, графит, полимеры и термостойкие металлы и сплавы при температурах измерения от 20 до 2000 °С. Принцип действия прибора основан на измерении импульсных характеристик высокоэнергетического лазерного луча, который предварительно фокусируется на образце. Прибор может быть использован для контроля качества материалов (например, для выявления неоднородности и пустот), а также анализа тепловых характеристик. Конструктивное решение прибора таково, что после загрузки образца и ввода измеряемых параметров он может работать полностью в автоматическом режиме, при этом присутствия оператора не требуется.

В качестве эталона использовали графит марки РОСО (США) — базы стандартов к прибору «STA 449 F 1 Jupiter» (Германия).

Определение величины c_p проводили с помощью данного прибора на образцах материалов Десна Т-1, 4КМС-Л, КМ-ВМ-2D (как образец-свидетель), КМС-3М, Десна-4, ПГ-УПВ-1 и графита МПГ-7 в виде таблеток диаметром 5 и толщиной 1 мм. Величину a определяли на образцах в виде кусочка размерами 3×4 мм и толщиной 1 мм для КВ-МВ-2D, или 4×4×1 мм для КМ-ВМ-4D, используя отношение количества теплоты, необходимой для нагревания образца-стандарта (использован сапфир) и образца исследуемого материала.

Измерения проводили в интервале от 300 до 900 К в инертной атмосфере (аргон) со скоростью нагревания 10 град/мин методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Коэффициент температуропроводности a , м²/с, углеродных веществ рассчитывали согласно выражению

$$a = \lambda / (C_p \cdot \rho), \quad (1)$$

где λ — теплопроводность, Вт/(м·К); C_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении, кДж/(кг·град); ρ — плотность, кг/м³.

Параметры кристаллической решетки графита

Рентгенофазовый анализ проводили по методике МИ 00200851-343-2011 на порошковом дифрактометре «D8 Advance» фирмы «Bruker» в геометрии «на отражение», оснащенный рентгеновской трубкой с медным анодом. Образец перетирали до фракции мельче 80 мкм и укладывали тонким слоем на плоскую кювету из аморфного кварца. В качестве внутреннего стандарта в образец добавляли порошок кремния. Съемку дифрактограммы проводили с шагом 0,02° и экспозицией в точке 11 угловых се-

кунд. Обработку данных проводили с помощью программы TOPAS. Дифрактограммы образцов моделировались двумя фазами: турбостратной и графитоподобной.

Размеры кристаллитов L_c и L_a компонентов УУКМ (волокна и матрицы) рассчитывали по формуле Селякова – Шеррера. По рефлексу (002) оценивали размер области когерентного рассеяния вдоль оси c , по рефлексу (110) — вдоль оси a . Положение рефлексов на шкале 2θ связано с межплоскостным расстоянием (d_{002}) уравнением Вульфа – Брегга.

Степень графитации компонентов УУКМ рассчитывали из сопоставления межплоскостных расстояний в турбостратной структуре (0,344 нм), в структуре природного графита (0,3354 нм) и в структуре исследуемого компонента УУКМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследование формирования уровня теплопроводности УУКМ при 300 К

На рис. 1 представлена структура УУКМ трехмерного армирования. Три ортогональных направления армирования обозначены как X, Y и Z. Основной массив результатов получен для материала Десна Т-1, в котором объемное содержание углеродного волокна одинаково во всех трех направлениях. Как видно на рис. 2, одномерно-армированные стержни из углеродного волокна соединяются в единый материал ячейки слоями углеродной матрицы. Наслоения углеродной матрицы формируются в результате неоднократных повторений процессов изостатической карбонизации. В объеме матрицы всегда содержится некоторое количество пор и трещин. Пory и трещины являются следствием удаления газообразных продуктов при карбонизации и термообработке, а также возникают из-за полиморфных изменений плотности углеродного вещества и реализации внутренних напряжений между анизотропным углеродным

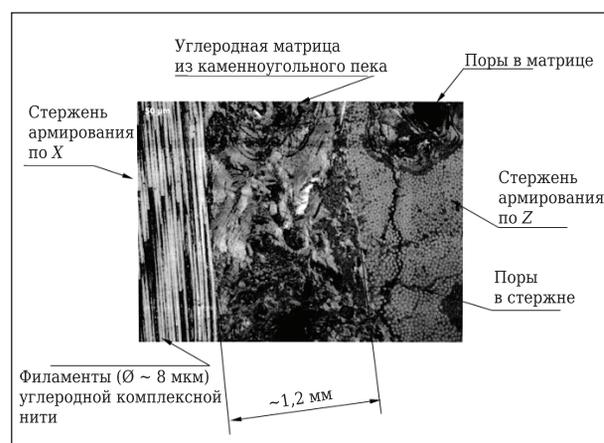


Рис. 1. Структура образца УУКМ с углеродной матрицей между стержнями армирования

волоконном и относительно изотропной матрицей. Перечисленные структурные особенности материала определяют его как механические, так и теплофизические свойства.

В процессе исследования формирования теплофизических свойств УУКМ при отработке технологии на первом этапе исследовали изменение свойств одномерно-армированного УУКМ. Одномерно-армированный композит является базовой структурной основой материала заготовок и затем детали. В табл. 1 приведены некоторые экспериментальные результаты.

Высокомодульное углеродное волокно получают из полиакрилонитрила с направленным деформированием — вытяжкой в процессе высокотемпературной обработки. Достижимая при этом ориентация графеновых слоев вдоль оси волокна (филамента) является причиной высоких модуля упругости и скорости звука и низкого электрического сопротивления в этом направлении. В результате расчетная величина теплопроводности углеродного волокна, которая в углеродных материалах пропорциональна плотности, удельной теплоемкости и скорости передачи энергии фоновой волны в твердом теле, в несколько раз превышает теплопроводность изотропного углеродного вещества (в табл. 1 — кокс пека). Исследование теплофизических свойств филаментов углеродных волокон из прекурсоров на основе волокон гидратцеллюлозных и из полиакрилонитрила проведено также в работе [7]. Абсолютные уровни теплопроводности углерод-

ных волокон из вискозы составляли до четверти уровня теплопроводности волокон из полиакрилонитрила. Экспериментальные результаты прямого определения теплопроводности углеродных волокон разной природы [7] подтверждают абсолютный уровень теплопроводности волокон из полиакрилонитрила, представленный в табл. 1. При повышении температуры обработки, а также при увеличении плотности образцов получающихся УУКМ теплопроводность образцов ожидаемо возрастает.

Экспериментальные и расчетные результаты, приведенные в табл. 1, использовали для прогнозирования теплопроводности трехмерно-армированного УУКМ. При этом использовали структурную модель, представленную на рис. 2. Структурная ячейка УУКМ состоит из перекрещивающихся прямоугольных параллелепипедов, содержащих однонаправленные стержни из углеродных филаментов. Диаметр стержня с точностью $1,2 \pm 0,02$ мм равен стороне прямоугольника размером $1,2 \pm 0,125$ мм. Диаметр стержня и размер ячейки армирования композита задаются инструментально при их изготовлении. Остальной объем прямоугольной ячейки заполнен углеродной матрицей. Наиболее крупный ее объем в форме куба с ребром 1,2 мм находится в перекрестье ячеек X, Y и Z.

Стержень содержит 15000 филаментов (в материале Десна Т-1 конструкционная нить УКН-5000 собрана в три сложения) каждый диаметром $\sim 7,2 \cdot 10^{-3}$ мм. Истинная плотность

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные физические, теплофизические и электрофизические свойства одномерно-армированного УУКМ и исходного углеродного волокна

Технологическая операция и вид углеродного материала	Кажущаяся плотность, г/см ³	Скорость звука, 10 ⁻³ м/с	Удельное электрическое сопротивление, мкОм·м	Расчетная теплопроводность*1, Вт/(м·К)
Углеродное волокно:				
исходное	1,67	11,7	12,2	98
после ВТО*2 при температуре, °С:				
2100	1,73	12,6	10,2	118
2400	1,78	13,2	10,0	120
2800	1,82	14,1	9,6	125
Кокс пека после ВТО*2 при температуре, °С:				
750	1,23	—	3000	0,4
1000	1,35	2,3	92,5	13,0
2100	1,45	1,5	31,5	28,0
2400	1,45	1,6	23,0	52,0
2800	1,40	1,7	13,0	92,0
2800	1,45			
Микрообразец композита (1D) после ВТО при 2100 °С и циклов ИЗСТ*3:				
1	1,30	7,6	18,7	64
2	1,61	8,0	13,0	92
3	1,75	8,5	12,2	98
4	1,80	8,9	12,0	100
5	1,87	9,3	10,0	120

*1 $\lambda_{расчетная} = \frac{1200 \text{ Вт/(м·К)} \cdot \text{мкОм·м}}{\rho, \text{ мкОм·м}}$, где 1200 Вт/(м·К)·мкОм·м коэффициент для УУКМ из работы [10]; ρ — удельное электрическое сопротивление, мкОм·м.

*2 Процесс ВТО при атмосферном давлении.

*3 ИЗСТ — цикл «пропитка пеком (280 °С, 0,05 МПа) + изостатическая карбонизация (750 °С, 80 МПа) + ВТО (2150 °С).

углеродного вещества филаментов $\sim 1,76 \text{ г/см}^3$.
 Общая площадь всех филаментов $S_{\text{фил}} = 15000 \cdot (\pi/4) \cdot (7,2 \cdot 10^{-3})^2 = 0,61 \text{ мм}^2$.

Углеродная матрица распределена в объеме каркаса из углеродных филаментов. В трехмерно-армированном композиционном материале, кроме ортогонально направленных друг к другу направлений X, Y и Z (см. рис. 2, а), характерным является направление по диагонали куба (см. рис. 2, б). В остальных направлениях по объему материала показатели его свойств, очевидно, будут иметь промежуточные значения. Углеродная матрица, как отмечено выше, в результате неоднократного повторения операций пропитка пеком – изостатическая карбонизация – высокотемпературная обработка имеет характерную многослойную структуру. Экспериментально установленная открытая пористость $P_{\text{отк}} (V_{\text{пор}})$ материалов [5], как правило, $\sim 5 \%$.

Доля площади стержня в квадратном сечении структурной ячейки армирования $V_{\text{ст}} = 0,785$ (окружность, вписанная в квадрат), остальное $V_{\text{к.1}} = 0,215$ — углеродная матрица. Легко определить, что содержание в долях площади филаментов в сплошном материале стержня $V_f \approx 0,568$. В таком случае содержание в долях сплошной площади коксовой углеродной матрицы в параллелепипеде ячейки $V_{\text{к.2}} \approx 0,432$. Истинную плотность кокса каменноугольного пека $\gamma_{\text{и.к}}$, полученного изостатическим способом и затем термообработанного при $2170 \pm 30 \text{ }^\circ\text{C}$, нашли экспериментально. Показатель составляет $2,15 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$.

Кажущуюся плотность стержня в ячейке армирования $\gamma_{\text{арм.ст}} \approx 1,88 \text{ г/см}^3$ получили из оценок объемных долей компонентов по аддитивности из выражения

$$\gamma_{\text{арм.ст}} = \gamma_f \cdot V_f + \gamma_{\text{и.к}} \cdot V_{\text{к.1}} \cdot (1 - V_{\text{пор}}). \quad (2)$$

Экспериментально установлено, что полученная оценка кажущейся плотности стержня хорошо соответствует плотности модельного одномерно-армированного УУКМ, которую нашли равной $1,87 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$. Аналогично для ячейки УУКМ из следующего выражения:

$$\gamma_{\text{ячейки}} = [\gamma_f \cdot V_f + \gamma_{\text{и.к}} \cdot V_{\text{к.1}} \cdot (1 - V_{\text{пор}})] \cdot V_{\text{ст}} + \gamma_{\text{и.к}} \cdot V_{\text{к.2}} \cdot (1 - V_{\text{пор}}) \quad (3)$$

получаем по аддитивности кажущуюся расчетную плотность $1,92 \text{ г/см}^3$, практически совпадающую с ординарным уровнем плотности продукции [5] — $1,91\text{--}1,93 \text{ г/см}^3$.

Рентгенофазовый анализ параметров кристаллической решетки образцов УУКМ позволил оценить уровни теплофизических свойств микроструктурных объектов материала. Для углеродной матрицы экспериментально нашли $d_{002} \approx 0,339 \text{ нм}$ и степень графитирования $\sim 60 \%$. В таком случае для расчета приняли теплопроводность углеродной матрицы из каменноуголь-

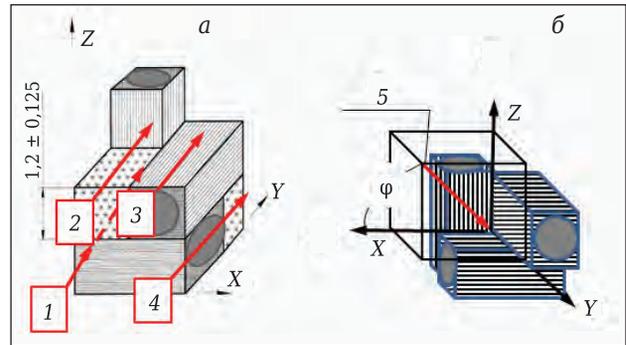


Рис. 2. Структурная ячейка трехмерно-армированного УУКМ, рассматриваемая в работе: а — исходная ортогональная ячейка; 1–4 — условные направления теплового потока от горячей стенки (см. по тексту); б — схема ячейки после удаления фрагмента коксового включения; 5 — диагональ в кубической ячейке; φ — угол между диагональю в кубической ячейке и ее ребром

ного пека с предельной температурой обработки $\sim 2200 \text{ }^\circ\text{C}$ примерно равную $120 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ [8]. Для углеродных волокон УКН-5000 экспериментально нашли $d_{002} \approx 0,347 \text{ нм}$, графитирования, как превращения в структуру с гексагональным объемным построением графеновых структур, нет. Структура филамента волокна на основе полиакрилонитрила с технологической температурой обработки $\sim 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ [9] в поперечном направлении соответствует карбонизованному углеродному веществу с теплопроводностью $\sim 18 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$.

Теплопроводность в направлении 5 на рис. 2 можно рассчитать по аддитивности по схеме преодоления параллельных термических сопротивлений последовательно из выражений:

$$\lambda_{\text{арм.ст}}^{\parallel} = \lambda_f \cdot V_f + \lambda_{\text{к}} \cdot V_{\text{к}} \cdot (1 - V_{\text{пор}}), \quad (4)$$

$$\lambda_{\text{арм.яч}}^{\parallel} = [\lambda_f \cdot V_f + \lambda_{\text{к}} \cdot V_{\text{к.1}} \cdot (1 - V_{\text{пор}})] \cdot V_{\text{ст}} + \lambda_{\text{к}} \cdot V_{\text{к.2}} \cdot (1 - V_{\text{пор}}), \quad (5)$$

где λ_f — теплопроводность углеродного волокна, $\sim 118 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$; $\lambda_{\text{к}}$ — теплопроводность углеродной матрицы, $\sim 120 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$; V_f , $V_{\text{к.1}}$, $V_{\text{к.2}}$ и $V_{\text{пор}}$ — объемная доля соответственно волокна — $0,568$, коксовой матрицы в стержне — $0,432$, коксовой матрицы в ячейке за пределами объема стержня — $0,215$ и пористости в коксовой матрице — $0,05$.

В результате расчетный уровень теплопроводности армирующего стержня в направлении армирования с учетом теплопроводности нити из табл. 1 и по аддитивности аналогично выражению (2) при температуре $\sim 300 \text{ К}$ составит $\sim 116 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$. Близкий уровень теплопроводности подтвержден на макрообразцах. На отдельных образцах диаметром 10 и высотой 15 мм экспериментально при 300 К получены величины: 114,0, 124,5, 120,9, 118,3 и 117,0 при средней величине $119,0 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$.

Расчетный уровень теплопроводности при температуре ~ 300 К структурной ячейки композита, включающей в себя стержень, в направлении армирования (см. направление 5 на рис. 2) также составит ~116 Вт/(м·К).

Теплопроводность стержня в ячейке композита в направлениях 1, 2, как и в направлении 4 (см. рис. 2), при температуре ~ 300 К может быть найдена из известного выражения для многослойной стенки

$$\lambda_{ст}^{\perp} = \frac{1}{\frac{V_{к.ст} \cdot (1 - V_{пор})}{\lambda_k} + \frac{V_{ф.ст}}{\lambda_f^{\perp}}} \quad (6)$$

где $\lambda_{ст}^{\perp}$ — теплопроводность через многослойную стенку; $V_{к.ст}$ — содержание в долях сплошной площади кокса в стержне; $V_{ф.ст}$ — содержание в долях площади филаментов в стержне; λ_k , λ_f — теплопроводность углеродной матрицы и углеродных филаментов в поперечном направлении.

Абсолютная величина расчетного уровня теплопроводности стержня армирования в этом направлении примерно равна 28,6 Вт/(м·К). Теплопроводность ячейки композита, включающей стержень, в поперечном направлении за счет местных прослоек коксовой матрицы за пределами объема стержня ($V_{к.2} \approx 0,215$) может возрасти до 34,3 Вт/(м·К). Расчетные усредненные уровни теплопроводности ортогональной структуры трехмерно-армированного композита находятся из аддитивности параллельно размещенных структурных фрагментов (см. рис. 2) из выражения

$$\lambda_{арм.ст}^{\perp} = 0,25 \lambda_f^{\perp} V_f + 0,75 \lambda_{арм.ст}^{\perp} \quad (7)$$

Ограничения для расчетной теплопроводности композиционного материала (четыре структурных фрагмента, см. рис. 2) при комнатной температуре и с учетом пористости по всему объему углеродной матрицы до 5 % составят от 50,4 до 54,7 Вт/(м·К). Меньшая величина соответствует идеально круглой форме сечения стержня армирования, а большая эллипсоидной форме или стержню с местным разделением

углеродной матрицей трех армирующих конструкционных нитей.

На рис. 3 приведены статистические результаты определения уровня теплопроводности в процессе выпуска продукции. Как видно из рисунка, оценочная расчетная величина находится в удовлетворительном соответствии с практикой.

Исследование формирования уровня теплопроводности УУКМ при 2500 К

Изделия из конструкционных графитов и УУКМ эксплуатируются при рабочих температурах на горячей стенке изделия до 2500 К и выше. Представляет интерес получить расчетную оценку уровня теплопроводности для этой области температур эксплуатации. Такой анализ дает возможность оптимизации работоспособности огнеупорных углеродных конструкций.

Как известно, при повышении температуры теплопроводность высококристаллизованных углеродных материалов существенно снижается за счет диффузионного возрастания сопротивления скорости распространения фононных волн. На рис. 4 представлены экспериментальные результаты для конструкционных графитов и УУКМ марки «Десна Т-1». Теплопроводность графитов марок В-1 и ПРОГ-2400 при повышении температуры до 2500 К уменьшилась вчетверо. Эти плотные графитовые материалы получены из каменноугольных пеков, и поэтому изменение их теплопроводности может быть принято для углеродной матрицы УУКМ типа [9].

Для углеродных материалов с низким уровнем кристаллизации, напротив, всегда характерно увеличение теплопроводности при повышении температуры [10]. Так, теплопроводность углеродных волокон на основе полиакрилонитрила или гидратцеллюлозных волокон, как показано в работе [7], увеличивается при повышении температуры до 2800 К в 2–3 раза. Ранее нами [11] для углеродного волокна в УУКМ экспериментально найдено, что уровень межслоевого расстояния $d_{002} \approx 0,39$, L_c

и L_a от 0,0 до 0,4 нм и рентгеновская плотность $\gamma \approx 2,2$ г/см³ указывают на практическое отсутствие кристаллизации (графитирования). Это является следствием относительно невысокой максимальной технологической температуры обработки (~2170 °С) и достаточно малой экспозиции при такой температуре.

Теплопроводность филамента углеродного волокна на основе полиакрилонитрила с технологической температурой обработки ~2100 °С для температуры экс-

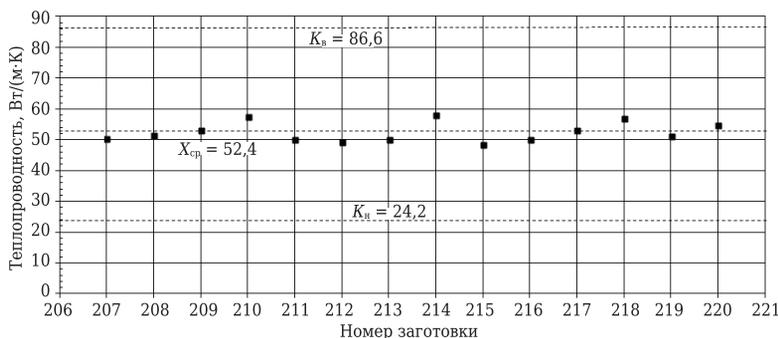


Рис. 3. Статистические результаты определения теплопроводности трехмерно-армированного УУКМ марки Десна Т-1 за отдельный период изготовления; пунктиром показаны высший, низший и средний уровни

плутации 2500 К также приняты из работы [9]. В поперечном направлении филамента принят уровень ~ 16 Вт/(м·К), в продольном ~ 100 Вт/(м·К). Теплопроводность коксовой матрицы композита в направлении армирования в соответствии с рис. 4, например для материала ПРОГ-2400 при температуре ~ 2500 К, также составит ~ 28 Вт/(м·К).

Для армирующего стержня в продольном направлении (||) в соответствии с выражением (4) находим теплопроводность при 2500 К $\sim 68,3$ Вт/(м·К), для ячейки, армированной стержнем, в соответствии с выражением (5) $\sim 59,3$ Вт/(м·К).

Коэффициент теплопередачи армирующего стержня в поперечном направлении (\perp) также рассчитывается по схеме преодоления последовательно размещенных термических сопротивлений согласно выражению (6). Расчетный уровень теплопроводности стержня в поперечном направлении при 2500 К $\lambda_{\text{ст}}^{\perp} \approx 20$ Вт/(м·К), а ячейки $\lambda_{\text{яч}}^{\perp} \approx 21,5$ Вт/(м·К). В итоге расчетная теплопроводность композиционного материала при комнатной температуре с учетом пористости по всему объему углеродной матрицы до 5 % в соответствии с выражением (7) составила от 29,8 до 31,0 Вт/(м·К). Меньшая величина, как это показано выше, соответствует идеально круглой форме сечения стержня армирования, а большая — эллипсоидной форме или стержню с местным разделением углеродной матрицей трех армирующих конструктивных нитей.

В табл. 2 приведены полученные нами экспериментальные результаты определения теплопроводности в диапазоне температур 1200–2500 °С. Близкие экспериментальные результаты получены для УУКМ и в работе [12]. Как видно, предположение об анизотропии и существенном различии теплофизических свойств компонентов УУКМ при их аддитивном участии в теплопередаче позволяет иметь расчетные характеристики, хорошо согласующиеся с экспериментальными результатами.

При анализе полученных расчетных уровней теплопроводности следует отметить сохранение и при 2500 К двукратного различия этого показателя для отдельных компонентов

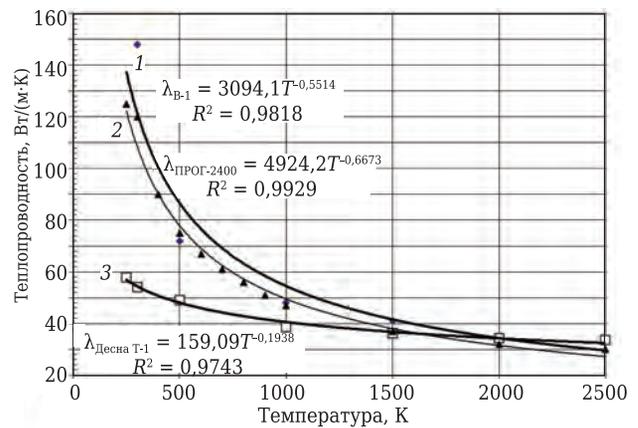


Рис. 4. Экспериментальные результаты определения теплопроводности в рабочих интервалах температур для огнеупорных конструкций из конструкционного графита В-1 (1); конструкционного графита ПРОГ-2400 (2) и УУКМ марки Десна Т-1 (3) с предельной технологической температурой обработки ~ 2800 , ~ 2600 и ~ 2470 К соответственно

материала в элементарной ячейке. Применение более текстурированных углеродных волокон, например на основе полиакрилонитрила с технологической температурой обработки до 3000 К (волокон марки ВМН-5М) или углеродных волокон на основе каменноугольных мезофазных пеков, приведет к увеличению анизотропии теплофизических свойств. Кроме того, на уровне теплопроводности при повышенных температурах может оказывать корректирующее влияние термическое расширение. В результате термического расширения при нагреве, как экспериментально найдено, с уровнем среднего температурного коэффициента линейного расширения в направлениях армирования X, Y и Z не менее $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и до $5,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в трех промежуточных направлениях ($\varphi \pm 45^\circ$) пористость углеродного материала возрастает до 7–10 %. В результате найденный расчетный уровень теплопроводности может понизиться.

Для многокомпонентного композиционного материала теплопроводность $\lambda_{\text{и}}$ аддитивно изменяется для промежуточных направлений между основными осями армирования. Для это-

Таблица 2. Экспериментальные результаты определения теплопроводности в диапазоне 1200–2500 °С трехмерно-армированного УУКМ

Номер образца КМС-3М	Теплопроводность λ , Вт/(м·К), при температуре, °С				
	1200	1500	1800	2000	2500
Заготовка № 298					
1	26,0	27,9	29,8	31,7	34,2
2	27,0	27,9	28,8	29,6	30,8
3	25,2	25,2	25,2	25,1	25,1
Среднее	26,1	27,0	27,9	28,8	30,0
Заготовка № 299					
1	24,5	25,7	26,8	28,0	29,6
2	40,6	37,4	34,1	30,9	26,6
3	43,1	41,8	40,5	39,2	37,4
Среднее	36,1	35,0	33,8	32,7	31,2

го случая известно [13] следующее расчетное выражение:

$$\lambda_{ii} = \lambda_m V_m + \sum_1^i \cos^2 \varphi \lambda_{\parallel} V_i + \sum_1^i \sin^2 \varphi \lambda_{\perp} V_i, \quad (8)$$

где λ — теплопроводность соответственно матрицы (м) и для армирующих элементов в продольном (||) и поперечном (⊥) направлениях; i — номер оси армирования, для трехмерно-армированного УУКМ соответственно 1 — по X, 2 — по Y и 3 — по Z (см. рис. 2); V_i — объемная доля содержания армирующего компонента материала; φ — угол направления теплового потока в системе координат схемы армирования, для трехмерно-армированного композита средний угол в осях координат (для луча по диагонали куба 57°).

При наличии в перекрестье ячеек коксовой ячейки расчетная теплопроводность — 31,5 Вт/(м·К). В отсутствие коксовой частицы получен расчетный уровень в этом направлении теплопроводности для температуры поверхности ~ 2500 К 38,7 Вт/(м·К), что превышает усредненный уровень ортогональных направлений.

Исследование теплоемкости в интервале температур от 300 до 900 К

Для расчета коэффициента температуропроводности по указанной выше методике провели экспериментальное определение коэффициента теплоемкости исследуемых выше материалов. Как известно, теплоемкость углеродных материалов в области температур от 300 до 900 К изменяется в 2 раза, а при более высоких температурах (до 3000 К) изменение существенно меньше, теплоемкость повышается не более чем на 10–15 %. Результаты экспериментальных измерений коэффициента теплоемкости C_p , кДж/(кг·К), аппроксимировали выражениями типа

$$C_p = A \ln(T) - B. \quad (9)$$

Выражения с коэффициентами найдены в виде:

– для трехмерно-армированного материала марки Десна Т-1

$$C_p = 0,9306 \ln(T, K) - 4,5409$$

при коэффициенте корреляции $R^2 = 0,984$;

– для четырехмерно-армированного материала марки 4КМС-Л

$$C_p = 0,9583 \ln(T, K) - 4,6657$$

при $R^2 = 0,998$;

– для двухмерно-армированного материала марки КМ-ВМ-2Д

$$C_p = 0,7505 \ln(T, K) - 3,4259$$

при $R^2 = 0,998$;

– для трехмерно-армированного материала марки КМС-3М

$$C_p = 0,7885 \ln(T, K) - 3,6925$$

при $R^2 = 0,977$.

Для сравнения провели определение коэффициента теплоемкости для трех конструкционных графитов марки В-1, УПВ-1 и МПГ-7 с более высокой технологической температурой изготовления и получили соответственно:

$$C_p = 0,8137 \ln(T, K) - 3,8762$$

при $R^2 = 0,968$;

$$C_p = 0,8231 \ln(T, K) - 3,8929$$

при $R^2 = 0,995$;

$$C_p = 0,7876 \ln(T, K) - 3,7137$$

при $R^2 = 0,983$.

Кроме того, определили коэффициент теплоемкости композиционного материала типа С-SiC (УККМ) на основе трехмерно-армированного УУКМ, в составе которого содержится до 35 % карбида кремния:

$$C_p = 0,4259 \ln(T, K) - 1,7596$$

при $R^2 = 0,998$.

Из углеродных материалов первые два имеют некоторое отличие от стандартных графитов. Это может быть результатом меньшей степени трехмерной кристаллизации углеродных компонентов материала. При 2500–2800 К завершение графитационных процессов в углеродном веществе занимает десятки секунд. Типовая зависимость удельной теплоемкости от температуры, которая в настоящем интервале температур аппроксимируется как $C_p = 0,8890 \ln(T, K) - 4,3438$ при $R^2 = 0,975$, заимствована из работы [8], в которой обобщен опыт исследований формирования теплофизических свойств конструкционных графитов.

Среднее значение коэффициента A для всей совокупности углеродных материалов составило 0,8427 при стандартном отклонении 0,0745. Для коэффициента B получено среднее значение 4,0189 при стандартном отклонении 0,445. Как видно, значения удельной теплоемкости трехмерно-армированных УУКМ отличаются от справочных данных в пределах одного стандартного отклонения.

Поэтому для случаев применения деталей огнеупорного назначения из исследованных УУКМ при рабочих температурах ~ 2500 К без существенных ошибок можно использовать зависимость удельной теплоемкости от температуры, приведенную в работе [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных экспериментальных и расчетных данных следует ожидание существенного различия местных уровней теплопроводности участков рабочей поверхности огнеупорной стенки из углеродного композиционного материала.

Для оценки темпа нагрева и скорости прогрева по глубине различных материалов можно воспользоваться критерием Пекле, который, как правило, используется в качестве характеристики отношения передачи тепла конвекцией к передаче тепла теплопроводностью. Критерий Пекле

$$Pe = \frac{U_0 l}{a}, \quad (10)$$

где a — коэффициент температуропроводности (см. формулу (1)), м/с²; U_0 — скорость звука в данном случае в углеродном материале (для конструкционных графитов ~ 3000 м/с, для трехмерно-армированного УУКМ на основе высокомодульных углеродных волокон до 5000 м/с (см. также данные табл. 1); l — размер детали по ее толщине от горячей стенки (в рассматриваемом случае 0,03 м).

Критерий Pe можно использовать в качестве оценки отношения характерного времени передачи тепла конвекцией в обтекающем потоке t_1 к характерному времени перераспределения тепла теплопроводностью в объеме стенки твердого материала t_2 , если представить его в виде

$$Pe = \frac{t_1}{t_2}, \quad (11)$$

$$\text{где } t_1 = \frac{l^2}{a}; t_2 = \frac{l}{U_0}.$$

При этом разнообразии материалов будет учитываться только коэффициентом температуропроводности a , так как условия тепловой нагрузки от конвективного потока одни и те же.

Для большинства УУКМ зависимости удельной теплоемкости и плотности от температуры таковы, что для качественной оценки критерия Пекле эти значения можно считать постоянными. В то же время для теплопроводности λ зависимость от температуры существенна. Поэтому в случае нестационарных интенсивных тепловых нагрузок на обтекаемой поверхности по толщине материала могут возникнуть значительные градиенты температур.

Из численного сравнения уровней критерия Пекле для двух материалов (ПРОГ-2400 и УУКМ) при температуре стенки ~ 2500 К можно получить предварительный анализ теплового состояния огнеупорных деталей при эксплуатации. До такой температуры модуль упругости и показатели прочности графитов и УУКМ максимальны, сохраняется упругий характер деформирования.

Для конструкционного графита со средним уровнем плотности имеем

$$a = \frac{\lambda}{C_p \rho} = \frac{30}{2100 \cdot 1700} = 8,4 \cdot 10^{-6},$$

$$Pe_{ГМЗ} = \frac{U_0 l}{a} = \frac{3000 \cdot 0,03}{8,4 \cdot 10^{-6}} = 10,7 \cdot 10^6.$$

Для высокоплотного конструкционного графита марки В-1 (ВПП) имеем

$$a = \frac{\lambda}{C_p \rho} = \frac{35}{2100 \cdot 1930} = 8,6 \cdot 10^{-6},$$

$$Pe_{В-1} = \frac{U_0 l}{a} = \frac{3000 \cdot 0,03}{8,6 \cdot 10^{-6}} = 10,5 \cdot 10^6.$$

Для УУКМ рассматриваемого типа (марки Десна Т-1) по длине армирующего стержня (см. рис. 2):

$$a_{\parallel} = \frac{\lambda}{C_p \rho} = \frac{68,3}{2100 \cdot 1870} = 17,3 \cdot 10^{-6},$$

$$Pe_{УУКМ \parallel} = \frac{U_0 l}{a} = \frac{9300 \cdot 0,03}{17,3 \cdot 10^{-6}} = 16,1 \cdot 10^6.$$

Для УУКМ марки Десна Т-1 по длине армирующей ячейки (см. рис. 2)

$$a_{\parallel} = \frac{\lambda}{C_p \rho} = \frac{59,3}{2100 \cdot 1930} = 14,6 \cdot 10^{-6},$$

$$Pe_{УУКМ \parallel} = \frac{U_0 l}{a} = \frac{8000 \cdot 0,03}{14,6 \cdot 10^{-6}} = 16,4 \cdot 10^6.$$

Для УУКМ рассматриваемого типа (марки Десна Т-1) перпендикулярно длине армирующей ячейки (см. рис. 4)

$$a_{\perp} = \frac{\lambda}{C_p \rho} = \frac{30,0}{2100 \cdot 1930} = 7,4 \cdot 10^{-6},$$

$$Pe_{УУКМ \perp} = \frac{U_0 l}{a} = \frac{3000 \cdot 0,03}{7,4 \cdot 10^{-6}} = 12,2 \cdot 10^6.$$

Для УУКМ марки Десна Т-1 в направлении диагонали куба армирования

$$a_{\perp} = \frac{\lambda}{C_p \rho} = \frac{38,7}{2100 \cdot 1930} = 9,5 \cdot 10^{-6},$$

$$Pe_{УУКМ \perp} = \frac{U_0 l}{a} = \frac{4800 \cdot 0,03}{9,5 \cdot 10^{-6}} = 15,2 \cdot 10^6.$$

На основании сравнительного анализа можно сделать заключение, что:

- скорость снижения температуры от величины температуры горячей поверхности T_w в поверхностном слое графитов ожидаемо выше, чем у УУКМ в направлении по длине армирующего стержня;

- характерное время распространения теплового импульса (скорость прогрева детали) вглубь материала у графитов следует ожидать меньшим, чем у УУКМ в направлении по длине армирующего стержня;

- характерное время распространения теплового импульса вглубь материала УУКМ перпендикулярно длине армирующего стержня (ячейки композита) и у того же УУКМ в направлении по длине армирующего стержня (ячейки композита) примерно одинаково.

Таким образом, следует ожидать существенно меньшим по абсолютной величине и в то же время более однородным термонапряженное состояние рабочих поверхностей и объемов деталей огнеупорного назначения при изготовлении

их из УУКМ, армированных высокомодульными углеродными волокнами, по сравнению с этими показателями конструкционных графитов.

Использование полученных расчетных и экспериментальных результатов в практике применения огнеупорных УУКМ

Расчетный уровень вариации температуры горячей стенки трехмерно-армированного УУКМ может быть оценен из известного выражения [14]:

$$T_w = T_0 - (T_0 - T_{\text{хол.стенки}}) \left[1 + 0,1 \left(\frac{\alpha \delta}{\lambda} \sqrt{\frac{\tau}{\delta^2}} \right)^3 \right] \exp \left(- \frac{\alpha \delta}{\lambda} \sqrt{\frac{\tau}{\delta^2}} \right); \quad (12)$$

где T_0 — температура в потоке, К; $T_{\text{хол.стенки}}$ — исходная температура тыльной стенки изделия, К; $a \frac{\tau}{\delta^2} = Fo$; $\frac{\alpha \delta}{\lambda} = Bi$; a — коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·с); δ — толщина изделия от горячей стенки, м; τ — время, с; α — коэффициент температуропроводности, м²/с; λ — теплопроводность, Вт/(м²·с).

Расчеты провели для случая, представленного в работе [4], где температура в потоке $T_0 \sim 3800$ К, коэффициент теплоотдачи 10000 Вт/(м²·с), толщина стенки 0,03 м. Температура тыльной холодной стенки изделия примерно до 10 с остается на исходном уровне $T_L \sim 300$ К. В расчете использовали найденные выше величины теплопроводности. Коэффициенты температуропроводности для различных участков материала и направлений теплового потока зависят от уровня плотности. Например, кажущаяся плотность стержня армирования ~ 1870 , коксовой матрицы ~ 2150 и ячейки, как и в среднем материала, ~ 1930 кг/м³. Из выра-

жения (12) в таком случае получается, что примерно на 5-й секунде расчетная температура поверхности T_w достигает ~ 2500 К. Известно [15], что температура рабочих поверхностей огнеупорных деталей T_w на сотни градусов меньше температуры в потоке T_0 . Причиной этого является недостаточная вязкость газовой среды и ее возрастание с повышением температуры.

Результаты оценочных расчетов на временной интервал $\tau \sim 5$ с приведены на рис. 5 на вертикали ($X = 0$), соответствующей температурному режиму горячей стенки. В соответствии с изложенными выше принципами ожидаемо подтверждается неоднородное тепловое состояние поверхности. Различие расчетной температуры отдельных участков может составить сотни градусов. Из данных рис. 5 следует относительно интенсивный отток тепла от горячей стенки в глубину материала по длине армирующей ячейки. Внешняя температура в горячем сечении одномерно-армированной ячейки существенно меньше температуры, усредненной по поверхности. В реальных деталях для трехмерно-армированного композита такое относительное размещение армирующих стержней реализуется только в 4 противоположных точках по окружности. Вторым характерным направлением с относительно большим уровнем теплопроводности, как отмечено выше, для оттока тепла является направление по диагонали куба в структуре армирования. Можно показать, что здесь уровень ожидаемой температуры горячей поверхности практически равен усредненной величине. Однако ожидаемое различие участков по поверхности с градиентами температур на 200–300 град сохраняется.

Нами [16] проведено исследование зависимости скорости окисления углеродных материалов разной структуры для УУКМ в температурном интервале до 2800 °С. При приведенной на рис. 5 разности температур отдельных участков углеродной поверхности в соответствии с результатами работы [16] скорости окисления углеродных фрагментов могут различаться на порядок величины. На рабочей поверхности детали (см. рис. 2) столь высокая разность местных температур приведет к опережающему разрушению изотропного коксового фрагмента после его относительно ускоренного окисления, поэтому состояние может переформатироваться по сравнению с исходным. Относительного переформатирования следует ожидать и в направлении выявления структур с большим теплоотводом энергии с поверхности в объем детали.

Практика применения огнеупорных деталей из УУКМ соответствует настоящей модели. На рис. 6 показаны исходные поверхности деталей огнеупорного назначения и деталей после воздействия высокотемпературного окислительного потока.

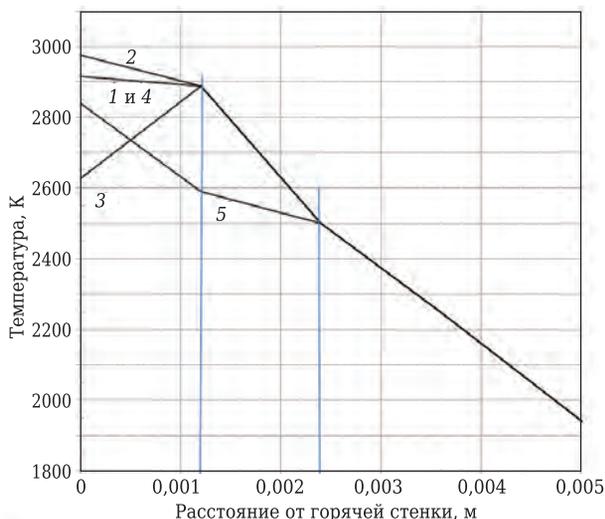


Рис. 5. Расчетное изменение температуры по толщине стенки из трехмерно-армированного УУКМ по направлениям: 1 — поперечное в стержне; 2 — поперечное в ячейке; 3 — продольное в ячейке; 4 — по диагонали куба армирования стержнями; 5 — изменение температуры по глубине материала после ее усреднения на расстоянии расчетной границы на длине единичной ячейки

Как видно, рабочая поверхность приобрела геометрическую форму, заметно отличающуюся от исходной. Состояние поверхности свидетельствует о полном окислении углеродной матрицы, которая сглаживала внешние контуры после механической обработки детали. В целом сформировалась характерная геометрическая форма «кольчуги» из углеродных армирующих стержней. Можно ожидать, что особенности этой формы будут значительно зависеть от схемы армирования (3D, 4D, 5D или 4DL и др.), геометрических размеров стержней, а также от теплопроводности исходного углеродного волокна. Оптимизация структуры материала и деталей управлением теплофизических свойств может быть применена для повышения их работоспособности в огнеупорных конструкциях.

Действительно, в работе [17] для перспективных огнеупорных конструкций демонстрируется оптимизация работоспособности горячей стенки изделия за счет вариации схемы армирования (относительное увеличение или уменьшение числа прядей волокна, перпендикулярных горячей поверхности) и за счет предпочтительного выбора высокотеплопроводных углеродных волокон из мезофазного каменноугольного пека перед волокнами из полиакрилонитрила. Углеродные волокна из мезофазных каменноугольных пеков, как известно, характеризуются уровнем теплопроводности при 300 К до 200 Вт/(м·К) и до 120 Вт/(м·К) при 2500 К [8].

Фактическая теплопроводность УУКМ из имеющихся в РФ углеродных волокон из полиакрилонитрила может быть повышена высокотемпературной технологической обработкой до 2800 °С. Так, исследованные в настоящей работе одномерно-армированные стержни после их высокотемпературной обработки до 2800 °С при комнатной температуре показали экспериментально измеренные величины теплопроводности 260 ± 9 Вт/(м·К) и удельного электрического сопротивления $\sim 5,4$ мкОм·м.

По мере удаления от горячей стенки температура по объему материала усредняется за счет теплообмена между сопутными направлениями структурных фрагментов. Из простого уравнения теплового баланса для тепловых потоков в направлениях 1–4 (см. рис. 2) несложно найти, что на глубине до второго ряда структурных элементов армирования тепловое состояние всех компонентов материала выравнивается, как показано на рис. 5. Основной причиной этого является относительно невысокая в нашем случае разность теплопроводности структурных фрагментов на основе углеродного волокна типа УКН-5000. Выравниванию температурных потоков способствует также существенное превышение боковой поверхности армирующего стержня по сравнению с площадью его сечения. Далее по глубине изделия распределение тем-



Рис. 6. Детали из УУКМ: 1 — исходные детали после механической обработки поверхности; 2 — поверхности после эксплуатации; 3 — механически разрушенный образец после определения предела прочности при сжатии

пературы ($T_{x,t}$) можно определить в первом приближении согласно известному выражению

$$T_{x,t} = T_{\text{хол.стенки}} + (T_W - T_{\text{хол.стенки}}) \operatorname{erf} \left[\frac{X}{2 \sqrt{\frac{\lambda}{\rho C_p} \tau}} \right], \quad (13)$$

где X — расстояние от горячей стенки, м, из решения дифференциального уравнения нестационарной теплопроводности для граничного условия 1-го рода; τ — время, с; T_W — температура горячей стенки; $T_{\text{хол.стенки}}$ — температура противоположной поверхности. При этом по длине стержня за пределами 2–3 размеров диаметров армирующих стержней (см. рис. 2) принимаем усредненную теплопроводность и, соответственно, усредненную температуропроводность.

От границы 1-го слоя ячейки ($\sim 1,2$ мм) по толщине изделия различие местных температур между направлением вдоль стержня и его перпендикулярным направлением будет только меньшим, и поэтому распределение температуры может быть принято по средней теплопроводности данного УУКМ. Далее по глубине по мере удаления от горячей стенки усреднение температуры теплового потока по структурным частям ячейки будет происходить на длине, составляющей доли толщины структурного фрагмента (ячейки).

На рис. 5 показаны расчетные зависимости изменения температуры в объеме материала детали от горячей поверхности для участков с различной структурой армирования. Толщина структурных ячеек составляет, как правило, су-

щественно малую часть толщины технических деталей, и поэтому оценочный расчет теплозащитных свойств деталей из УУКМ по всей их толщине можно вести по усредненным показателям теплопроводности и температуропроводности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ формирования уровня теплопроводности одномерно- и трехмерно-армированных УУКМ. Полученные расчетные результаты удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными.

Показано, что на горячей стенке огнеупорных конструкций из УУКМ теплопроводность харак-

теризуется существенной анизотропией почти с трехкратным различием по направлениям.

Подтверждено, что удельная теплоемкость исследованных УУКМ различных схем армирования и углеродных материалов разного кристаллофизического состава, как скалярная величина, может быть принята одинаковой и равной стандартной зависимости для углеродных материалов с предельной технологической температурой выше 1900 К.

Геометрический рисунок рабочей поверхности огнеупорных деталей из армированных УУКМ формируется в результате конкуренции скоростей окисления углеродных компонентов материала поверхности из-за различия их кристаллического состояния, а также из-за различия их теплофизических свойств.

Библиографический список

1. **Елисеев, Ю. С.** Неметаллические композиционные материалы в элементах конструкций и производстве авиационных газотурбинных двигателей : уч. пособие для вузов / Ю. С. Елисеев, В. В. Крымов, С. А. Колесников, Ю. Н. Васильев. — М. : МВТУ им. Н. Э. Баумана, 2007. — 368 с. <http://www.twiprx.com/file/114852/>
2. SGL Group - The Carbon Company. A leading global manufacturer of carbon-based products. Specialty graphites for high-temperature furnaces. http://www.sglgroup.com/cms/common/downloads/products/product-groups/gb/brochures/Specialty_Graphites_for_High_Temperature_Furnaces_e.pdf
3. **Thakre, P.** Mechanical erosion of graphite nozzle in solid-propellant rocket motor / P. Thakre, R. Rawat, R. Clayton, V. Yang // J. Propulsion and Power. — 2013. — Vol. 29, № 3. [http://www.yang.gatech.edu/publications/Journal/JPP%20\(2013,%20Thakre\).pdf](http://www.yang.gatech.edu/publications/Journal/JPP%20(2013,%20Thakre).pdf)
4. **Шишков, А. А.** Рабочие процессы в ракетных двигателях твердого топлива : справочник / А. А. Шишков, С. Д. Панин, Б. В. Румянцев. — М. : Машиностроение, 1988. — 240 с. http://www.studmed.ru/shishkov-aa-rumyancev-bv-gazogeneratorny-raketnyh-sistem_a668b218f1b.html
5. UUKM brands of «Desna-4», 4-KM-VM-4, KM-VM-2D and «Desna T-1» (in Russian). <http://www.Niigrafit.ru>
6. **Manocha, L. M.** High performance carbon-carbon composites / L. M. Manocha // Sadhana. — 2003. — Vol. 28, Parts 1/2. February/April. — P. 349–358. <http://www.ias.ac.in/article/fulltext/sadh/028/01-02/0349-0358>
7. **Pradere, Ch.** Thermal and thermomechanical characterization of carbon and ceramic fibers at very high temperature / Ch. Pradere. <https://tel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/500111/filename/ThesePradere.pdf>
8. **Лутков, А. И.** Тепловые и электрические свойства углеродных материалов / А. И. Лутков. — М. : Металлургия, 1992. — 176 с.
9. **Pathak, S. V.** Enhanced heat transfer in composite materials / S. V. Pathak, Kh. Alam, D. Irwin. https://etd.ohiolink.edu/rws_etd/document/get/ohiou1368105955/inline
10. **Колесников, С. А.** Формирование уровня коэффициента теплопроводности углерод-углеродного композиционного материала / С. А. Колесников, М. Ю. Бамборин, В. А. Воронцов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 2. — С. 30–38. <http://search.rsl.ru/ru/record/01001568155>
11. **Бамборин, М. Ю.** Исследование влияния высокотемпературной обработки на окислительную стойкость углерод-углеродных композиционных материалов / М. Ю. Бамборин, С. А. Колесников // Новые огнеупоры. — 2014. — № 6. — С. 23–32. <http://newogneup.elpub.ru/jour/article/view/515>
12. **Медведский, А. Л.** Исследование физико-механических свойств 4D углерод-углеродного композиционного материала на макро- и микроуровнях при действии высоких температур / А. Л. Медведский, Ю. В. Корнев, А. С. Курбатов // Электронный журнал «Тр. МАИ». — Вып. № 41. — С. 1–15. www.mai.ru/science/trudy/
13. **Вишняков, Л. П.** Композиционные материалы : справочник / Л. П. Вишняков, Т. В. Грудина, В. Х. Кадыров [и др.] ; под ред. Д. М. Карпиноса. — Киев : Наукова думка, 1985. — 294 с.
14. **Исаченко, В. П.** Теплопередача. Издание 4-е переработанное и дополненное / В. П. Исаченко, В. А. Осипова, А. С. Сукомел. — М. : Энергоиздат, 1981. — 415 с.
15. **Thakre, P.** Chemical erosion of carbon-carbon/graphite nozzles in solid-propellant rocket motors / P. Thakre, V. Yang // J. Propulsion and Power. — 2008. — Vol. 24, № 4. — P. 822–833. https://www.researchgate.net/publication/239415312_Chemical_Erosion_of_Carbon-CarbonGraphite_Nozzles_in_Solid-Propellant_Rocket_Motors
16. **Колесников, С. А.** Сопротивление окислению углерод-углеродных композиционных материалов в диапазоне температур диффузионного торможения / С. А. Колесников // Известия вузов. Химия и химическая технология. — 2015. — Т. 58, № 7. — С. 3–5. <https://docviewer.yandex.ru/?url=https%3A%2F%2Frucont.ru%2Ffile.ashx%3Fguid%3Db5e406cf-e1ee-46f4-919a-dec671a8430e&name=file.ashx%3Fguid%3Db5e406cf-e1ee-46f4-919a-dec671a8430e&lang=ru&c=58ba6611ba60>
17. **David, E.** Glass ceramic matrix composite (CMC) thermal protection systems (TPS) and hot structures for hypersonic vehicles / E. David // 15th AIAA Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference. <https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20080017096.pdf> ■

Получено 13.03.17

© С. А. Колесников, Л. В. Ким, В. А. Воронцов, А. К. Проценко, Е. Г. Чеблакова, 2017 г.

Д. Т. Н. Ю. Е. Пивинский¹ (✉), П. В. Дякин², Л. В. Остряков³

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

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

³ ОАО «Динур», г. Первоуральск, Россия

УДК 666.76.017:620.181.428.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМОВАННЫХ И НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ВКВС.

Часть 11. ВКВС композиционного состава (плавленый корундобоксит, спеченный боксит, кварцевое стекло) и некоторые свойства материалов на их основе*¹

Методом совместного мокрого измельчения получены ВКВС композиционного состава с использованием в качестве базовых материалов плавленого корундобоксита с содержанием 93,4 % Al_2O_3 (45 %) и спеченного китайского боксита (45 %). В качестве дополнительного компонента в состав мелющей загрузки введено высокодисперсное кварцевое стекло (10 %). Изучено влияние температуры обжига в интервале 900–1600 °С на спекание и муллитизацию материала. После обжига образцов при 1200 °С достигнуты значения предела прочности при изгибе 150 МПа. Установлены интервалы температур спекания (усадки) и муллитизации (роста) материала.

Ключевые слова: боксит китайский и гайанский, плавленый корундобоксит, кварцевое стекло, мокрое измельчение, ВКВС, гетеростабилизация, спекание, муллитизация, тепловое расширение, неизотермический нагрев, дилатометрические исследования.

В настоящей работе поставлена задача получения и изучения некоторых свойств материалов из ВКВС, в которых в качестве основных исходных компонентов использован китайский боксит марки Rota-HD [1–3] в сочетании с корундобокситом, наплавленным из шихты, состоящей из 75 % технического глинозема и 25 % гайанского боксита. Характеристика этого боксита приведена в работе [4]. Как и во всех предыдущих работах настоящей серии [1, 2, 4–11] в качестве дополнительного компонента вводили высокодисперсное кварцевое стекло (ВДКС) в количестве 10 мас. % на сухое вещество.

Получение и свойства ВКВС композиционного состава

Как и в предыдущих работах [4, 10], для получения плавленого корундобоксита применяли

*¹ Продолжение. Части 1–3 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 8, 10, 12 за 2015 г., части 4–8 — в № 2, 4, 6, 10 и 12 за 2016 г., части 9 и 10 — в № 2 и 4 за 2017 г.



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

обожженный при 1200 °С гайанский боксит с содержанием Al_2O_3 80–82 %, SiO_2 10–11 %. С целью повышения содержания Al_2O_3 в исходной ВКВС в отличие от работ [4, 10] содержание технического глинозема в плавленом продукте было повышено до 75 % с соответствующим уменьшением количества боксита. Наплавленный корунд заданного состава подвергали измельчению, фракционированию и магнитной сепарации. В полученном корундобоксите содержалось, %: Al_2O_3 93,8, SiO_2 2,4, TiO_2 1,9, Fe_2O_3 0,7, $CaO + MgO$ 0,93. Содержание Al_2O_3 и SiO_2 в китайском бокситовом шамоте марки Rota-HD 89 и 6 % соответственно.

С учетом того что состав мелющей загрузки по массе состоял из 45 % корундобоксита, 45 % бокситового шамота и 10 % ВДКС, в конечной ВКВС указанного композиционного состава содержалось Al_2O_3 82,5 % и SiO_2 13,9 %.

Процесс совместного мокрого измельчения осуществляли в промышленной шаровой мельнице с керамической футеровкой и рабочим объемом 3,5 м³ высокоглиноземистыми мелющими телами, содержащими около 78 % Al_2O_3 и 17 % SiO_2 . Вследствие этого намола мелющих тел (1,0–1,5 %) не оказывал существенного влияния на химический состав твердой фазы ВКВС.

В качестве исходных материалов использовали шамот китайского боксита Rota-HD фрак-

ции 1–3 мм и плавный корундобоксит полидисперсной фракции мельче 1,0 мм, содержащей 15 % частиц мельче 0,1 мм и до 50 % частиц мельче 0,5 мм. Несмотря на магнитную сепарацию, фракция корундобоксита содержала до 0,15 % примесей железа. В качестве третьего компонента в количестве 10 мас. % на сухое вещество в состав мелющей загрузки вводили высокодис-

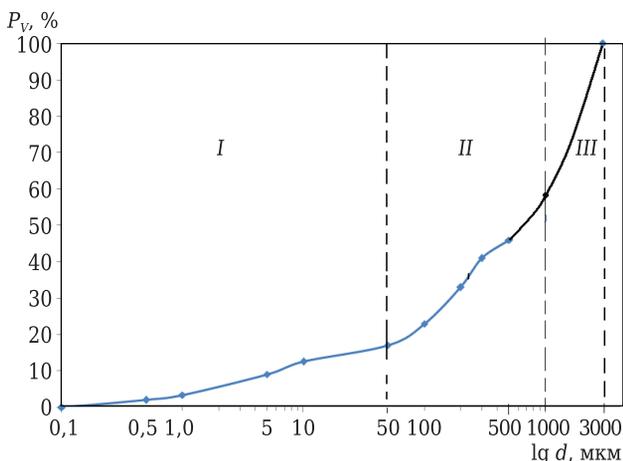


Рис. 1. Интегральная кривая объемного распределения зернового состава мелющей загрузки материалов при получении ВДКС композиционного состава: I — интервал ВДКС; II — плавного корундобоксита; III — бокситового шамота

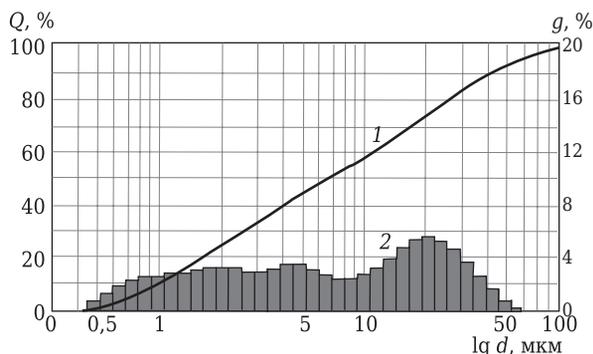


Рис. 2. Интегральное g (1) и дифференциальное Q (2) объемное распределение частиц по размерам в ВДКС композиционного состава

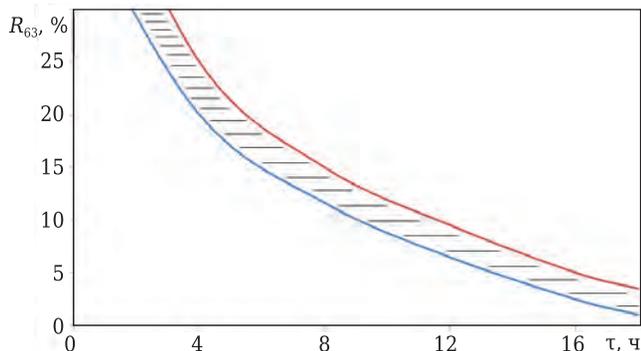


Рис. 3. Влияние продолжительности τ мокрого измельчения ВДКС композиционного состава на содержание R_{63} в твердой фазе частиц размером более 63 мкм

персную суспензию плавного кварца (ВДКС), характеризующуюся преобладающим количеством частиц менее 10 мкм при $d_{max} = 40 \div 50$ мкм.

Мокрое совместное измельчение компонентов проводили с одностадийной загрузкой [3, 12] при объемной концентрации $C_v \approx 0,70$ или влажности около 11 %. Несмотря на наличие определенного объема открытой пористости в бокситовом шамоте (водопоглощение 2–3 %), что обуславливает поглощение части воды в первичной загрузке, процесс мокрого измельчения протекал относительно интенсивно. В значительной мере это обусловлено полидисперсным зерновым составом частиц твердой фазы в исходной загрузке. Как следует из данных рис. 1, в интегральной кривой зернового распределения объемная доля частиц твердой фазы, соответствующей ВДКС (интервал I), составляет 17 %, плавного корундобоксита (интервал II) — 41 % и бокситового шамота (интервал III) — 42 %.

Принятая полифракционная загрузка уже на первой стадии измельчения, несмотря на весьма низкое объемное содержание воды, обеспечивает значительную подвижность (текучесть) системы благодаря высокой степени ее полидисперсности. Значение показателя полидисперсности K_n [3, 12] достигает 30, что способствует получению требуемой текучести системы благодаря оптимальному распределению частиц среднего размера — в зазорах между крупными, а высокодисперсных (ВДКС) — в зазорах среднего размера. Следует отметить, что степень полидисперсности исходной загрузки в значительной мере влияет на зерновое распределение частиц твердой фазы ВДКС. Из рис. 2 следует, что последнее и для ВДКС характеризуется существенной степенью полидисперсности.

Согласно дифференциальному распределению Q частиц твердой фазы отчетливо проявляется пиковое значение в области диаметра частиц $d = 20$ мкм (см. рис. 2). Предполагается, что весь интервал частиц в области $d = 10 \div 100$ мкм состоит преимущественно из частиц на основе боксита. Менее выраженный пик отмечается при $d = 4 \div 5$ мкм. Для этой области дисперсности (от 2–3 до 10 мкм) характерно преимущественное содержание частиц измельченного корундобоксита. Преимущественный размер частиц ВДКС менее 2 мкм. Твердая фаза ВДКС рассмотренного композиционного состава характеризуется медианным диаметром частиц $d_m = 7,0$ мкм и K_n (K_{80}/K_{20}) около 14, что свидетельствует о возможности получения при формовании полуфабриката повышенной плотности [3, 12].

На рис. 3 по результатам обработки экспериментальных данных четырех помолов ВДКС рассматриваемого состава представлена область кинетики мокрого измельчения по показателям содержания частиц крупнее 63 мкм.

Из приведенных данных следует, что уже через 2 ч мокрого измельчения содержание этих ча-

стиц не превышает 30 %, а через 9–10 ч помола — 10 %. При этом заданная степень дисперсности (остаток на сите с ячейкой 63 мкм не более 3 %) достигается через 15–18 ч мокрого измельчения, что сопоставимо с результатами помола аналогичных ВКВС бокситового состава. Следует отметить, что в процессе получения ВКВС подобного состава [3, 13] обнаружен эффект ускоренного процесса измельчения кварцевого стекла по сравнению с частицами боксита. Поэтому в ВКВС подобного состава основная доля частиц с размерами до 2–3 мкм (см. рис. 2) представлена ВДКС, а их удельная поверхность превышает суммарный показатель для частиц остальной твердой фазы.

Между тем следует отметить, что полидисперсность в процессе получения ВКВС является только одним из факторов. При мокром измельчении протекают сложные процессы, обуславливающие не только достижение заданной дисперсности, но и механохимические эффекты, определяющие активацию частиц дисперсной фазы. Еще более сложными являются протекающие при мокром измельчении ВКВС композиционного состава процессы кислотно-основного взаимодействия [3, 12, 14]. Известно, что как реотехнологические свойства ВКВС, так и характеристики получаемого на их основе полуфабриката (пористость, прочность или вяжущие свойства) при прочих равных условиях определяются показателем ионного потенциала (ИП) частиц твердой фазы [3, 14, 15].

Применительно к ВКВС рассматриваемого состава процесс осложняется тем, что исходный материал характеризуется не только кислотным (SiO_2) или амфотерным (Al_2O_3 и TiO_2) составом, но и основным (примеси MgO , CaO , Na_2O). Как показано в работах [15, 16], посвященных получению ВКВС в системе электрокорунд – ВДКС, высокая степень разжижения и стабилизации в подобных суспензиях достигается благодаря гетеростабилизации частиц Al_2O_3 высокодисперсными частицами SiO_2 . Несмотря на то, что массовое содержание ВДКС в настоящей работе составляло 10 % (объемное — 17 %), по удельной поверхности высокодисперсное кварцевое стекло (см. рис. 2) многократно превосходит этот показатель частиц остальной твердой фазы. Предполагается, что мелкие частицы ВДКС (<1 мкм) адсорбируются на поверхности более крупных частиц Al_2O_3 , создавая вокруг них своеобразный «ореол» и обеспечивая тем самым эффект гетеростабилизации ВКВС композиционного состава. С учетом наличия в ВДКС наночастиц в работах [16, 17] сформулировано понятие о механизме наностабилизации суспензий смешанного состава.

Влияние температуры обжига на свойства материалов

Как и в предыдущих работах [5–10], процесс спекания и муллитизации образцов в интервале тем-

ператур обжига 900–1600 °С с изотермической выдержкой 1 ч изучали на отливках размерами 10×10×80 мм с открытой пористостью 17–18 %. На рис. 4 показано влияние температуры обжига на открытую пористость и кажущуюся плотность, усадку или рост и предел прочности при изгибе образцов на основе ВКВС композиционного состава.

Как следует из рис. 4, изученные температуры обжига разбиты на три характерных интервала, отличающихся преобладающим механизмом протекающих при этом процессов. В интервале I реализуется процесс первичного спекания или усад-

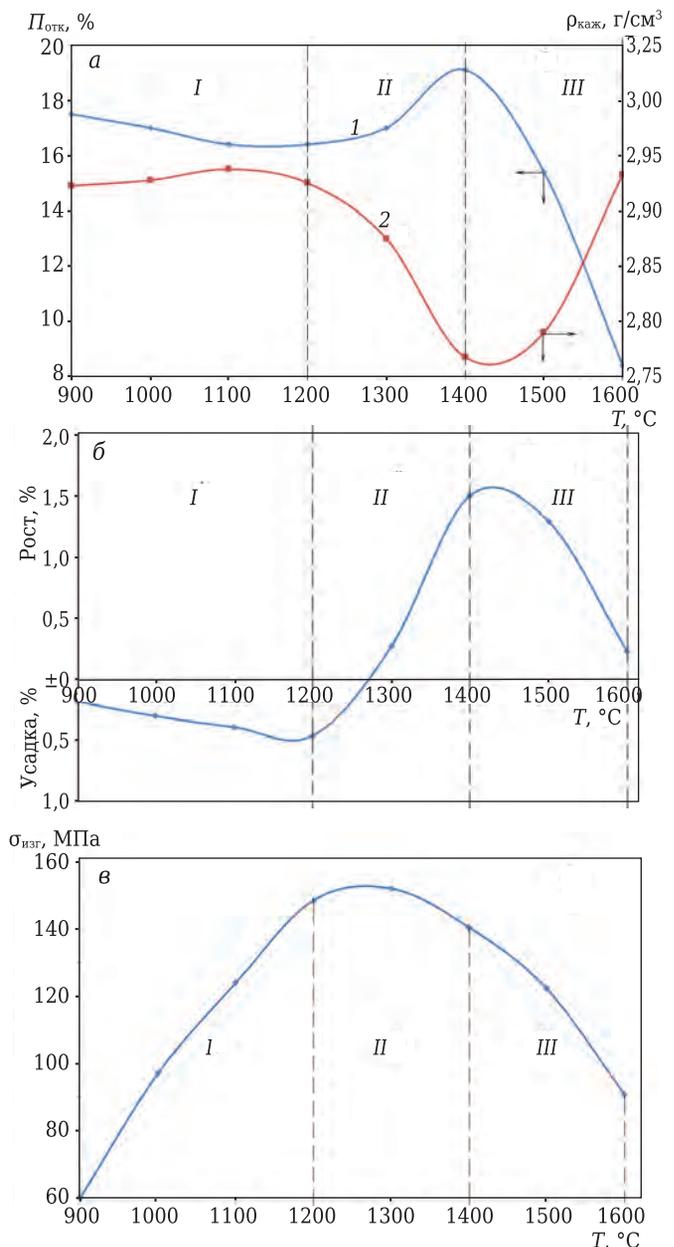


Рис. 4. Влияние температуры обжига T , °С, с изотермической выдержкой 1 ч на открытую пористость $P_{отк}$, кажущуюся плотность $\rho_{каж}$ (а), усадку или рост (б) и предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ (в) образцов на основе ВКВС композиционного состава; I–III — интервалы температур первичного спекания или усадки, преобладающей муллитизации, вторичного спекания замуллитизированного материала

ки, в интервале II преобладает муллитизация, сопровождаемая ростом. Процесс вторичного спекания или усадки после муллитизации материала осуществляется в интервале III при 1400–1600 °С.

Из рис. 4, б следует, что незначительная (0,05 %) усадка отмечается уже после термообработки при 900 °С, при 1000 °С она достигает 0,3 %. Максимальное значение усадки (0,46 %) отмечается после обжига при 1200 °С, дальнейшее повышение температуры обжига сопровождается ростом образца (до 0,27 % при 1300 и 1,5 % при 1400 °С). Вторичная стадия спекания замуллитизированного материала, протекающая при 1500 и 1600 °С (интервал III), сопровождается усадкой, которая уменьшает предыдущий рост образцов до 1,29 при 1500 °С и 0,23 % при 1600 °С. Следует отметить, что максимальная величина усадки в интервале III (1,5 – 0,23 = 1,27 %) существенно (в 2,7 раза) выше, чем в первичном интервале спекания (I).

На начальной стадии спекания (интервал I) $P_{отк}$ понижается примерно на 1,2 %, в интервале температур II вследствие муллитизации, сопровождаемой ростом, пористость увеличивается до 19,2 % (рис. 4, а). Значительное уменьшение пористости в интервале спекания III замуллитизированного материала сопровождается уменьшением $P_{отк}$ до 8,4 %.

В соответствии с показателями $P_{отк}$ заметное увеличение $\rho_{каж}$ происходит после обжига при 1100 °С, минимальное значение (2,77 г/см³) отмечается при температуре, соответствующей максимальному значению роста. В результате вторичного процесса спекания (интервал III) $\rho_{каж}$ существенно возрастет до значения 2,93 г/см³ (см. рис. 4, а).

Весьма примечательно, что $\rho_{каж}$ образцов после обжига при 1600 °С (2,93 г/см³) оказывается весьма близкой к исходной после термообработки при 900 °С (2,92 г/см³). И это несмотря на то, что показатели открытой пористости сопоставляе-

мых образцов различаются почти в 2 раза (8,4 и 17,4 % соответственно). Эта аномалия объясняется тем, что истинная плотность материала вследствие муллитизации существенно уменьшается по сравнению с исходной. Кроме того, после обжига при 1600 °С образуется закрытая пористость.

После относительно низкотемпературной обработки (900 °С), как показано на рис. 4, в, образцы характеризуются относительно высоким показателем $\sigma_{изг}$ (60 МПа), который резко увеличивается при повышении температуры обжига до 1000 °С (98 МПа). Максимальные значения $\sigma_{изг}$ (~150 МПа) достигаются после обжига в интервале 1200–1300 °С. Дальнейшее повышение температуры обжига вследствие муллитизации сопровождается значительным уменьшением $\sigma_{изг}$. Следует отметить, что образцы после обжига при 1400 °С характеризуются максимальной пористостью (см. рис. 4, а), но показатели их $\sigma_{изг}$ при этом достаточно высоки (130 МПа). Повышение температуры обжига до 1500 и 1600 °С хотя и сопровождается значительным уменьшением пористости (рис. 4, а), однако показатели $\sigma_{изг}$ образцов также значительно понижаются (вплоть до 90 МПа).

На рис. 5 показано, что в интервале режимов, сопровождающихся усадкой при первичном спекании (до 1200 °С), увеличение Y_L до 0,5 % сопровождается резким повышением $\sigma_{изг}$. Аналогичными показателями $\sigma_{изг}$ (около 150 МПа) характеризуются также образцы на начальной стадии муллитизации (рост до 0,5 %). Однако при значительной степени муллитизации материала (обжиг при 1400 °С), сопровождающейся ростом до 1,5 %, $\sigma_{изг}$ заметно снижается (до 130 МПа).

Несмотря на значительную степень спекания замуллитизированного материала после обжига при 1500 и 1600 °С (см. рис. 5), сопровождаемого значительным уменьшением измеряемого показателя роста (участок III на кривой рис. 5), значения $\sigma_{изг}$ существенно уменьшаются. Из сопоставления значений $\sigma_{изг}$ образцов после обжига при 1300 °С (рост около 0,3 %) и 1600 °С (рост около 0,2 %) следует, что $\sigma_{изг}$ в первом случае (150 МПа) в 1,6 раза выше, чем во втором. Следует отметить, что аналогичная зависимость показателей $\sigma_{изг}$ при 1500 и 1600 °С была отмечена при изучении высокоглиноземистых материалов на основе ВКВС и других составов [9–11].

Установлению и изучению факторов, вызывающих значительную потерю прочности материала после высокотемпературного обжига, предполагается посвятить специальное исследование. Не исключена возможность того, что вследствие значительного содержания примесей в материале (Fe₂O₃, CaO, MgO) при высоких температурах обжига происходит образование стеклофазы сложного состава и частичное растворение муллита, что вызывает падение прочности.

Из представленных на рис. 4 и 5 данных следует, что в интервале температур первичного

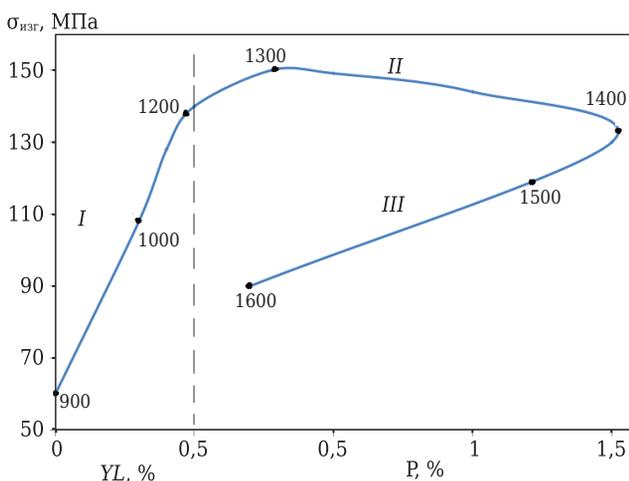


Рис. 5. Влияние усадки Y_L или роста P на $\sigma_{изг}$ образцов, обожженных с выдержкой 1 ч при температурах, °С, указанных на кривой; I–III — интервалы температур первичного спекания и усадки, муллитизации и роста, спекания замуллитизированного материала

спекания (до 1200 °С) при весьма низких значениях линейной усадки достигаются высокие показатели механической прочности. Такое явление было отмечено ранее при изучении материалов на основе ВКВС высокоглиноземистого состава [13, 16].

С учетом того что при этом значения $P_{отк}$ по сравнению с исходной понижаются только на 1–1,2 % (см. рис. 4), максимальные показатели $\sigma_{изг}$ достигаются при доле спеченных пор 0,06–0,08. Это сопоставимо с результатами спекания отливок на основе ВКВС плавленного кварца [18].

Дилатометрические исследования спекания и муллитизации материала в режиме неизотермического нагрева

С целью получения дополнительной информации, касающейся не только спекания и муллитизации материала рассматриваемого состава, но и данных, касающихся его теплового расширения, проведены дилатометрические исследования*2 как исходного образца после сушки (рис. 6), так и предварительно обожженного в туннельной печи для обжига динаса (рис. 7).

На рис. 6 представлена зависимость относительного изменения линейных размеров высушенного образца на основе ВКВС композиционного состава в процессе как неизотермического нагрева со скоростью 5 °С/мин (1), так и последующего охлаждения (2).

Как и в ранее рассмотренных работах [5–7], заметное спекание (усадка 0,11 %) проявляется при 1000 °С. При 1100, 1200 и 1300 °С усадка увеличивается до значений 0,25, 0,42, 0,5 соответственно. При нагреве до 1400 °С отмечается рост образца, который полностью компенсирует предшествующую усадку. Рост образца в результате неизотермического нагрева после его охлаждения, как это следует из разницы между прямыми 1 и 2 рис. 6, составляет 1,4 %. Следует отметить, что материал рассматриваемого состава на заключительной стадии нагрева (интервал 1400–1500 °С) не спекается (не происходит усадки), как это было отмечено в других работах [7–10].

Предварительно обожженный образец с продолжительностью пребывания в интервале 1300–1390 °С около 50 ч при нагреве вплоть до 1400 °С характеризуется обычным тепловым расширением (см. рис. 7). В области нагрева от 1400 до 1500 °С отмечается незначительная (около 0,1 %) усадка. Тепловое расширение образца при 1000 °С после изотермического нагрева (см. рис. 6, прямая 2) составляет 0,68 %, предварительно обожженного (см. рис. 7) — 0,60 %. Это может свидетельствовать о различном фазовом составе сравниваемых образцов.

*2 Дилатометрические измерения выполнены А. Ю. Колобовым.

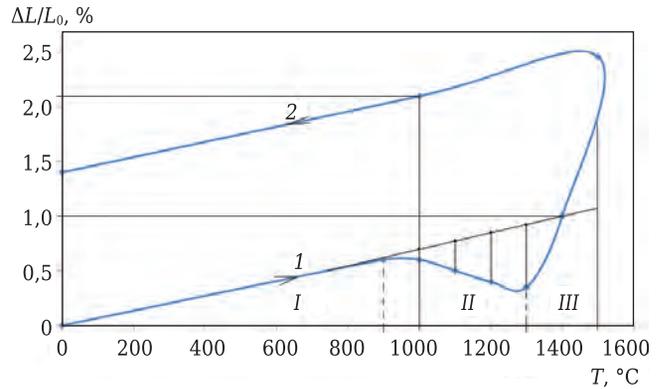


Рис. 6. Зависимость относительного изменения линейных размеров $\Delta L/L_0$ высушенного образца от температуры T неизотермического нагрева со скоростью 5 °С/мин (1) и произвольного охлаждения (2); I–III — интервалы температур теплового расширения, спекания или усадки, муллитизации и роста

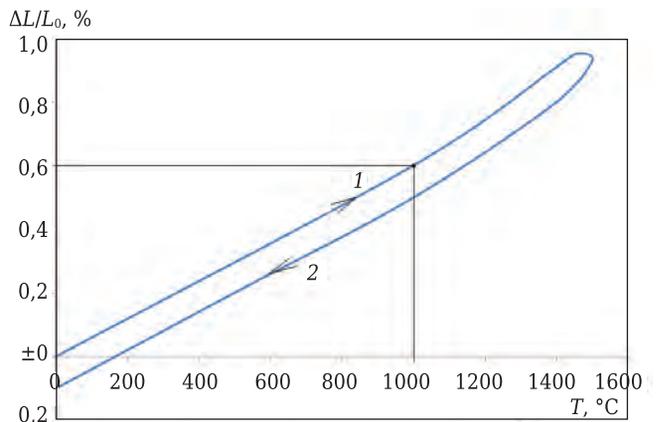


Рис. 7. Зависимость относительного изменения линейных размеров $\Delta L/L_0$ образца после его продолжительного обжига в туннельной печи от температуры T неизотермического нагрева со скоростью 5 °С/мин (1) и произвольного охлаждения (2)

Как показано в предыдущих исследованиях [7–10], для получения дополнительной информации, касающейся механизма спекания и образования вторичного муллита, а также для определения специфических в этом отношении интервалов температур, представляется целесообразным провести сопоставление и анализ уровней линейных изменений образцов (усадки или роста) при сопоставимых температурах в случае неизотермического нагрева (см. рис. 6) и изотермической выдержки 1 ч при обжиге образцов (см. рис. 4). При этом исходили из того, что скорость подъема температуры в дилатометре, а также в процессе нагрева до заданной температуры изотермической выдержки при обжиге образцов была одной и той же (5 °С/мин, или 300 °С/ч). В связи с этим вполне обоснованно можно считать, что обожженные образцы перед началом изотермической выдержки характеризовались такими же показателями усадки или роста, как и образцы при нагреве в дилатометре до соответствующей температуры.

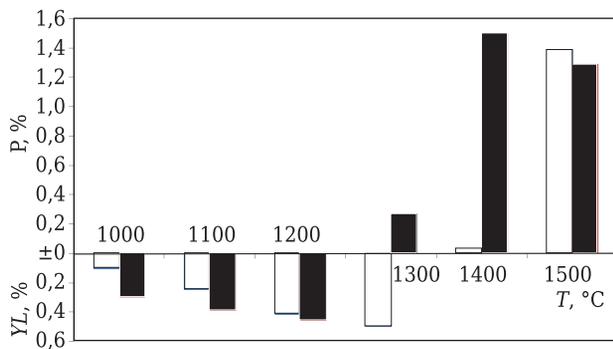


Рис. 8. Влияние температуры неизотермического нагрева (□) и изотермической выдержки на протяжении 1 ч (■) образцов на основе ВКВС композиционного состава на их усадку и рост

Сопоставительные данные по кинетике спекания и муллитизации образцов на основе ВКВС композиционного состава в режиме их неизотермического нагрева со скоростью 5 °С/мин (300 °С/ч) и обжига с продолжительностью изотермической выдержки 1 ч представлены на рис. 8.

По мере повышения температуры от 1000 до 1100 и 1200 °С доля усадки при неизотермическом нагреве по сравнению с этими показателями для изотермического обжига (см. рис. 8, ■) постепенно повышается от 0,25 до 35 и 90 %. Это свидетельствует о том, что в интервале температур изотермической выдержки 1150–1200 °С проявляется механизм начальной стадии муллитизации, сопровождающийся ростом и, как следствие, заметным уменьшением усадки.

Как показано на рис. 8, усадка в процессе неизотермического нагрева увеличивается вплоть до 1300 °С, составляя при этом 0,49 %. Изотермическая выдержка материала при этой температуре вследствие интенсивно протекающего процесса муллитизации и сопутствующего эффекта роста не только компенсирует предшествующую усадку, но и по сравнению с исходным размером образца показывает рост 0,27 %. Повышение температуры до 1400 °С способствует муллитизации материала в режиме неизотермического нагрева. Происходит компенсация предшествующей усадки, и поэтому реальный рост образца по сравне-

нию с исходным находится на уровне 0,01 %. Для материала изотермического спекания при повышении температуры от 1300 до 1400 °С показатель роста увеличивается более чем в 5 раз (до 1,5 %).

При максимальной температуре нагрева (1500 °С) показатель роста образца (см. рис. 8, □) достигает максимального значения (1,4 %). Для образца, подвергнутого изотермическому обжигу при 1500 °С значение роста (1,29 %) заметно ниже, чем при предшествующей температуре (1,5 % при 1400 °С). Этот факт объясним частичным спеканием или усадкой замуллитизированного материала, а соответственно, и заметной компенсацией предыдущего роста. Еще более значительная усадка при этом отмечена после обжига при 1600 °С, в результате которого показатель роста уменьшился до 0,23 % (см. рис. 4, б).

Из приведенных в настоящей статье данных следует, что ВКВС композиционного состава, содержащие в качестве одного из компонентов плавный корундобоксит, характеризуются сопоставимой с необходимой для других ВКВС высокоглиноземистого состава продолжительностью мокрого измельчения. Отличительной особенностью материала являются повышенные значения $\sigma_{изг}$ (около 150 МПа), достигаемые при незначительных (0,5 %) усадках в интервале температур обжига 1200–1300 °С.

Таким образом, проведены исследования по получению ВКВС композиционного состава с использованием в качестве базового материала не только спеченного китайского боксита (45 %), но и плавного корундобоксита (93,4 % Al_2O_3), полученного из технического глинозема и гайанского боксита. Введение в состав ВКВС высокодисперсного плавного кварца (10 %) обеспечивает не только реализацию процесса мокрого измельчения с одностадийной загрузкой материала при высокой объемной концентрации ($C_v = 0,70$), но и гетеростабилизацию ВКВС, а также определяет относительно низкотемпературное образование муллита и повышенную термостойкость материала. Максимальные показатели $\sigma_{изг}$ (150 МПа) достигаются после обжига при температурах начальной стадии муллитизации (1200–1300 °С).

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 1. Высокоглиноземистый боксит как базовый сырьевой компонент / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, В. А. Перепелицын // Новые огнеупоры. — 2015. — № 8. — С. 16–23.
Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 1. High-alumina bauxite as a basic raw material component / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, V. A. Perepelitsyn // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 344–350.
 2. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе вы-

сокоглиноземистых ВКВС. Часть 2. Характеристика исходных компонентов и отливок на основе ВКВС композиционного состава. Изучение начальной стадии процессов их спекания и муллитизации / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 10. — С. 50–57.
Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 2. Properties of starting components and castings based on composite composition HCBS. Study of the initial stage of sintering and mullitization / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 5. — P. 544–550.
 3. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. В 3 т. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб, 2003. — 668 с.

4. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 9. Получение и свойства смешанных ВКВС состава: плавленный бокситокорунд, кварцевое стекло, реактивный глинозем. Дилатометрические исследования материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 2. — С. 39–45.
5. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 3. Влияние температуры обжига на спекание и муллитизацию материалов, полученных на основе ВКВС композиционного состава / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2015. — № 12. — С. 25–33.
- Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 3. Effect of firing temperature on sintering and mullitization of materials prepared on the basis of composite HCBS / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 6. — P. 648–655.
6. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 4. Влияние добавок огнеупорной глины на свойства ВКВС композиционного состава, отливок и материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 2. — С. 25–33.
- Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 4. Effect of refractory clay addition on properties of compound composition HCBS, castings and materials based on them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 70–76.
7. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 5. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных из композиционных ВКВС с добавкой огнеупорной глины / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2016. — № 4. — С. 24–29.
- Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 5. Effect of firing temperature on properties of materials prepared from composite HCBS with addition of refractory clay / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 2. — P. 180–184.
8. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 6. О процессе муллитизации и тепловом расширении материалов на основе ВКВС композиционного состава / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 6. — С. 31–38.
- Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 6. Mullitization and thermal expansion of materials based on compound composition HCBS / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 297–303.
9. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 7. О спекании и вторичном муллитообразовании материалов на основе ВКВС композиционного состава в процессе неизотермического нагрева и изотермического обжига / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 10. — С. 42–51.
- Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 7. Sintering and secondary mullite formation of materials based on composite composition HCBS during nonisothermal heating and isothermal firing / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 5. — P. 536–544.
10. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 10. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных на основе ВКВС смешанного состава: плавленный бокситокорунд, кварцевое стекло, реактивный глинозем / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. М. Гороховский, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2017. — № 4. — С. 37–43.
11. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 8. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных на основе смешанных ВКВС состава: боксит, кварцевое стекло, реактивный глинозем / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 12. — С. 26–35.
- Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 8. Effect of firing temperature on properties of materials based on mixed HCBS composition: bauxite, quartz glass, and reactive alumina / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 6. — P. 637–644.
12. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М.: Металлургия, 1990. — 274 с.
13. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий в системе боксит – кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон // Новые огнеупоры. — 2002. — № 5. — С. 19–26.
14. **Пивинский, Ю. Е.** Неформованные огнеупоры. В 2 т. Т. 1. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. — М.: Теплоэнергетик, 2003. — 448 с.
15. **Пивинский, Ю. Е.** Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров: избр. тр. Т. 1 / Ю. Е. Пивинский. — СПб.: Стройиздат, 2003. — 544 с.
16. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Ч. 1. Смешанные ВКВС в системе электрокорунд – высокодисперсное кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 1. — С. 28–36.
- Pivinskii, Yu. E.** Preparation and Properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 1. Mixed HCBS in the system electrocorundum – very fine quartz glass / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 25–31.
17. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении: избр. тр. В 3 т. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — СПб.: Политехника, 2012. — 682 с.
18. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 6. Влияние температуры обжига на спекание и кристобалитизацию материалов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 7. — С. 22–31.
- Pivinskii, Yu. E.** Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 6. Effect of firing temperature on material sintering and cristobalite formation / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 366–373. ■

Получено 23.06.16

© Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин,
Л. В. Остряков, 2017 г.

Д. т. н. В. В. Кузин¹ (✉), к. т. н. М. Ю. Фёдоров¹, к. т. н. Предраг Дашич²

¹ ФГБОУ ВО «Московский государственный технологический университет «Станкин», Москва, Россия

² SaTCIP Publisher Ltd, г. Врнячка Баня, Сербия

УДК 621.778.1.073:666.3]:669.018.25

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ГРАНИЦЕ СЛОЕВ TiC/TiN-ПОКРЫТИЯ, НАНЕСЕННОГО НА НИТРИДНУЮ КЕРАМИКУ

Установлены основные закономерности термомеханических процессов на границе слоев нанесенного на нитридную керамику TiC/TiN-покрытия, протекающих под воздействием тепловых и комбинированных нагрузок. Выявлено влияние материала основного структурного элемента керамики на температуру и напряжения, формируемые в контактирующих подслоях TiC/TiN-покрытия под действием этих нагрузок.

Ключевые слова: керамика, покрытие, слой, граница, напряжения, тепловой поток, комбинированная нагрузка.

ВВЕДЕНИЕ

Реализация принципов инженерии поверхности при создании инновационных керамических инструментов требует детального описания поведения хрупкого материала с поверхностными функциональными слоями в разных условиях [1, 2]. Для выявления особенностей термомеханических процессов, протекающих в этих материалах под действием силовых и тепловых нагрузок, построены микроструктурная и математическая модели керамической пластины с многослойным покрытием, на основе которых создана автоматизированная система термомеханических расчетов [3–5]. Их практическое использование позволило выявить закономерности влияния состава покрытия на напряженно-деформированное состояние структурных элементов оксидной и нитридной керамики, а также границы между покрытием и керамикой [6–10]. Установлено, что рельеф поверхности керамики и толщина однослойного покрытия существенно влияют на напряженное состояние поверхностного слоя керамики и границы «керамика–покрытие» под действием силовой и тепловой нагрузки [11–14]. Влияние структуры нитридной керамики на неоднородность напряжений на границе «керамика – покрытие» при термомеханическом воздействии оценено в работе [15]. На основе результатов математического моделирования термомехани-

ческих процессов в слоисто-неоднородном материале разработан метод проектирования керамических инструментов с покрытиями [16, 17]. Применение этого метода позволило решить задачу создания керамических инструментов нового поколения для определенных условий эксплуатации [18, 19]. Опытная эксплуатация этих инструментов доказала их высокую эффективность и выявила существенный недостаток — высокую вероятность разрушения многослойных покрытий в результате зарождения и роста трещин на границе его слоев [20, 21].

Одной из причин этого вида разрушения многослойных покрытий на керамике могут быть экстремально высокие напряжения, приводящие к зарождению и накоплению структурных дефектов на границе слоев из-за существенной разницы в свойствах тугоплавких материалов и технологических факторов [22]. Экспериментальные методы не позволяют подтвердить или опровергнуть эту гипотезу [23]. Поэтому в работе поставлена цель — с использованием математического моделирования изучить термомеханические процессы на границе между слоями TiC/TiN-покрытия на нитридной керамике при совместном воздействии тепловых и силовых нагрузок.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование теплового и напряженного состояния границы между слоями двухслойного TiC/TiN-покрытия выполнено по методике и с использованием расчетной схемы, приведенной в [24]. Проведены две серии численных экспериментов, в которых исследованы две системы



В. В. Кузин
E-mail: kyzena@post.ru

керамики на основе нитрида кремния: система № 1 — Si₃N₄ (зерно) — Y₂O₃ (межзеренная фаза) — Si₃N₄ (матрица); система № 2 — TiC (зерно) — Y₂O₃ (межзеренная фаза) — Si₃N₄ (матрица). В первой серии численных экспериментов к свободной поверхности конструкции прикладывали тепловой поток $Q = 3 \cdot 10^7$ Вт/м² при теплоотводе с поверхностей, свободных от теплового потока, в окружающую среду с коэффициентом $h = 10^5$ Вт/(м²·град). Во второй серии численных экспериментов прикладываемая внешняя нагрузка включала комбинацию сил (сосредоточенная $F = 0,1$ Н под углом 45° и распределенная $P = 4,0 \cdot 10^8$ Па) и тепловой поток $Q = 3 \cdot 10^7$ Вт/м² (при теплоотводе с коэффициентом $h = 10^5$ Вт/(м²·град). Контрольные точки (КТ), выделенные по методике [25], были симметрично расположены в контактирующих подслоях слоя TiC (ПС₁) — КТ1–КТ20 и в подслое слоя TiN (ПС₂) — КТ21–КТ40. Численные эксперименты выполняли с использованием автоматизированной системы термочастотных расчетов RKS-ST v.1.0 [5].

Тепловое состояние ПС₁ и ПС₂ TiC/TiN-покрытия имеет следующие статистические характеристики T : наибольшее $T_{\text{макс}}$, наименьшее $T_{\text{мин}}$ и среднее $T_{\text{ср}}$ значение. Структурную неоднородность напряжений в ПС₁ и ПС₂ характеризовали следующими статистическими параметрами: σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i : наибольшее $\sigma_{\text{макс}}$, наименьшее $\sigma_{\text{мин}}$ и среднее $\sigma_{\text{ср}}$ значение, диапазон Σ изменения, стандартное отклонение s и число N изменения знака. Напряженное состояние границы между слоями TiC/TiN-покрытия оценивали следующими характеристиками: $\Sigma^{\text{ГР}}$, $\sigma_{\text{макс}}^{\text{ГР}}$, $\sigma_{\text{мин}}^{\text{ГР}}$, $\sigma_{\text{ср}}^{\text{ГР}}$ и $s^{\text{ГР}}$, рассчитанными как среднее арифметическое $\sigma_{\text{макс}}$, $\sigma_{\text{мин}}$, $\sigma_{\text{ср}}$, Σ и s значений интенсивности напряжений σ_i в ПС₁ и ПС₂.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов температур в ПС₁ и ПС₂ системы № 1 и 2 под действием теплового потока $Q = 3 \cdot 10^7$ Вт/м² показаны на рис. 1. Кривые, характеризующие изменение температур в ПС₁ и ПС₂ разных систем, имеют одинаковый вид и характеризуются тремя участками. На первом участке (КТ1–КТ8 ПС₁ и КТ21–КТ28 ПС₂) температура резко увеличивается, на втором участке (КТ8–КТ15 ПС₁ и КТ28–КТ35 ПС₂) — практически не изменяется и на третьем участке (КТ15–КТ20

ПС₁ и КТ35–КТ40 ПС₂) — резко уменьшается. Наименьшие температуры зафиксированы в КТ, примыкающим к участкам, с которых осуществляется отвод тепла.

Под действием приложенного теплового потока в ПС₁ системы № 1 температура на участке КТ1–КТ8 увеличивается со 129 до 880 °С, а на участке КТ15–КТ20 — уменьшается до 249 °С (см. рис. 1, а). В ПС₂ этой системы на участке КТ21–КТ28 температура увеличивается с 258 до 897 °С, а на участке КТ35–КТ40 — уменьшается до 477 °С (см. рис. 1, б). В ПС₁ $T_{\text{мин}}$ меньше, чем в ПС₂, в два раза, а $T_{\text{макс}}$ и $T_{\text{ср}}$ на 2 и 7 % соответственно. Температура в ПС₁ системы № 2 на участке КТ1–КТ8 увеличивается со 118 до 749 °С, а на участке КТ15–КТ20 — уменьшается до 214 °С (см. рис. 1, в). Температура в ПС₂ на участке КТ21–КТ28 увеличивается с 236 до 770 °С, а на участке КТ35–КТ40 — уменьшается до 409 °С (см. рис. 1, г). В ПС₁ $T_{\text{мин}}$ меньше, чем в ПС₂, в два раза, а $T_{\text{макс}}$ и $T_{\text{ср}}$ на 6 и 7 % соответственно.

Результаты расчетов напряжений в ПС₁ и ПС₂ систем № 1 и 2 под действием теплового потока $Q = 3 \cdot 10^7$ Вт/м² показаны на рис. 2.

Установлено, что σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i в ПС₁ систем № 1 и 2 на участках КТ4–КТ17 и КТ24–КТ40 изменяются достаточно стабильно, а на участках с резким изменением температуры зафиксированы существенные «скачки» напряжений. Кривые σ_{11} , σ_{22} и σ_{12} для ПС₂ систем № 1 и 2 имеют более сглаженный вид, по сравнению с ПС₁, причем на кривых σ_i выделяются три характерных участка. На первом участке (КТ21–КТ26) σ_i уменьшается, на втором участке (КТ26–КТ35) σ_i практически не изменяется, на третьем участке (КТ35–КТ40) σ_i увеличивается и достигает наибольшего значения в КТ40.

Установлено, что в ПС₁ системы № 1 под действием теплового потока $Q = 3 \cdot 10^7$ Вт/м² формируются напряжения σ_{11} , изменяющиеся в диапазоне 675 МПа — от 38 (КТ5) до -637 МПа (КТ19) при $\sigma_{\text{ср}} = -179$ МПа, стандартном отклоне-

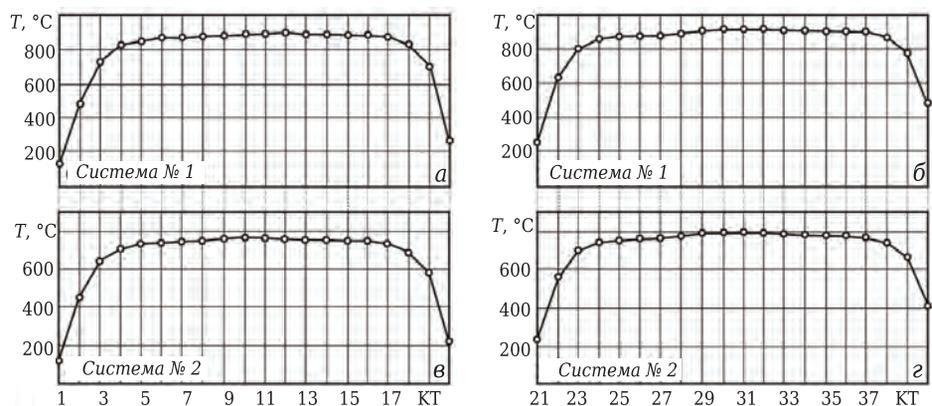


Рис. 1. Температура в ПС₁ (а, в) и ПС₂ (б, г) разных систем под действием теплового потока

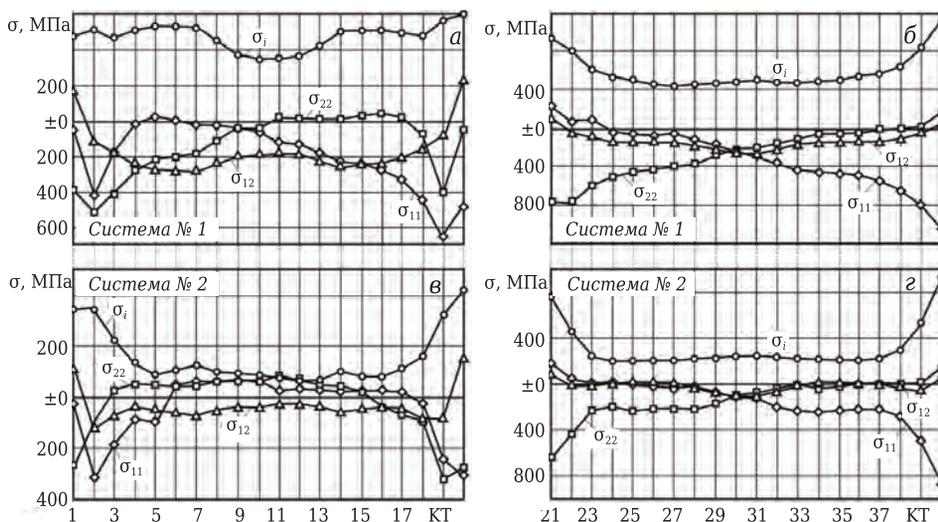


Рис. 2. Напряжения в ПС1 (а, в) и ПС2 (б, г) разных систем под действием теплового потока

нии $s = 190$ МПа и числе изменений знака $N = 2$ (см. рис. 2, а). Напряжения σ_{22} изменяются в диапазоне 558 МПа — от 51 (КТ16) до -507 МПа (КТ2) при $\sigma_{ср} = -128$ МПа, $s = 176$ МПа и $N = 2$. Напряжения σ_{12} изменяются в диапазоне 521 МПа — от 232 (КТ20) до -289 МПа (КТ7) при $\sigma_{ср} = -172$ МПа, $s = 139$ МПа и $N = 2$. Интенсивность напряжений σ_i изменяется в диапазоне 257 МПа от 343 (КТ10) до 600 МПа (КТ20) при $\sigma_{ср} = 474$ МПа и $s = 73$ МПа.

В ПС₂ системы № 1 под действием теплового потока формируются напряжения σ_{11} , изменяющиеся в диапазоне 1243 МПа — от 233 (КТ21) до -1010 МПа (КТ40) при $\sigma_{ср} = -279$ МПа, $s = 313$ МПа и $N = 1$ (см. рис. 2, б). Напряжения σ_{22} изменяются в диапазоне 938 МПа — от 179 (КТ40) до -759 МПа (КТ22) при $\sigma_{ср} = -249$ МПа, $s = 264$ МПа и $N = 1$. Напряжения σ_{12} изменяются в диапазоне 350 МПа — от 105 (КТ21) до -245 МПа (КТ31) при $\sigma_{ср} = -121$ МПа, $s = 87$ МПа и $N = 2$. Интенсивность напряжений σ_i изменяется в диапазоне 684 МПа — от 430 (КТ27) до 1114 МПа (КТ40) при $\sigma_{ср} = 579$ МПа и $s = 185$ МПа.

В ПС₁ системы № 2 под действием теплового потока формируются напряжения σ_{11} , изменяющиеся в диапазоне 386 МПа — от 71 (КТ9) до -315 МПа (КТ2) при $\sigma_{ср} = -35$ МПа, стандартном отклонении $s = 125$ МПа и числе изменений знака $N = 2$ (см. рис. 2, в). Напряжения σ_{22} изменяются в диапазоне 404 МПа — от 83 (КТ11) до -321 МПа (КТ19) при $\sigma_{ср} = -23$ МПа, $s = 126$ МПа и $N = 2$. Напряжения σ_{12} изменяются в диапазоне 301 МПа — от -120 (КТ2) до 181 МПа (КТ20) при $\sigma_{ср} = -31$ МПа, $s = 68$ МПа и $N = 2$. Интенсивность напряжений σ_i изменяется в диапазоне 358 МПа от 69 (КТ12) до 427 МПа (КТ20) при $\sigma_{ср} = 160$ МПа и $s = 111$ МПа.

В ПС₂ системы № 2 под действием теплового потока формируются напряжения σ_{11} , изменяющиеся в диапазоне 1033 МПа — от 183 (КТ21)

до -850 МПа (КТ40) при $\sigma_{ср} = -153$ МПа, $s = 221$ МПа и $N = 1$ (см. рис. 2, г). Напряжения σ_{22} изменяются в диапазоне 782 МПа — от 144 (КТ40) до -638 МПа (КТ22) при $\sigma_{ср} = -133$ МПа, $s = 175$ МПа и $N = 2$. Напряжения σ_{12} изменяются в диапазоне 182 МПа — от 54 (КТ21) до -128 МПа (КТ31) при $\sigma_{ср} = -40$ МПа, $s = 48$ МПа и $N = 2$. Интенсивность напряжений σ_i изменяется в диапазоне 731 МПа — от 200

(КТ24) до 931 МПа (КТ40) при $\sigma_{ср} = 316$ МПа и $s = 199$ МПа.

Сравнительный анализ показателей структурной неоднородности напряжений в ПС₁ и ПС₂ обеих систем, сформированных тепловым потоком $Q = 3 \cdot 10^7$ Вт/м² показал следующее. Значения Σ , $\sigma_{макс}$, $\sigma_{мин}$, $\sigma_{ср}$ и s для σ_{11} , σ_{22} и σ_i в ПС₁ меньше, чем в ПС₂. Например, значения Σ , $\sigma_{макс}$, $\sigma_{мин}$, $\sigma_{ср}$ и s для σ_i в ПС₁ системы № 1 меньше, чем в ПС₂, в 2,7; 1,9; 1,3; 1,2 и 2,5 раза соответственно. Для системы № 2 эта разница составляет 2; 2,2; 2,9; 2 и 1,8 раза соответственно.

Напряженное состояние границы между слоями TiC/TiN-покрытия, нанесенного на нитридную керамику, под действием теплового потока $Q = 3 \cdot 10^7$ Вт/м² определяется следующими характеристиками: $\Sigma^{гп} = 470,5$ и 544,5 МПа; $\sigma_{макс}^{гп} = 857$ и 679 МПа; $\sigma_{мин}^{гп} = 386,5$ и 134,5 МПа; $\sigma_{ср}^{гп} = 526,5$ и 238 МПа и $s^{гп} = 129$ и 155 МПа для систем № 1 и 2 соответственно. Значения $\Sigma^{гп}$ и $s^{гп}$ для системы № 1 ниже, чем для системы № 2, на 15 и 20 % соответственно. Значения $\sigma_{макс}^{гп}$, $\sigma_{мин}^{гп}$ и $\sigma_{ср}^{гп}$ для системы № 1 выше, чем для системы № 2, в 1,3; 2,9 и 2,2 раза соответственно.

Результаты расчетов напряжений в ПС₁ и ПС₂ двух систем под действием комбинированной нагрузки ($F = 0,1$ Н, $P = 4,0 \cdot 10^8$ Па и $Q = 3 \cdot 10^7$ Вт/м²) представлены на рис. 3. Видно, что в этом случае материал зерна не оказывает существенного влияния на характер кривых σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i для ПС₁ и ПС₂ — кривые имеют однотипный вид. Особенностью этих кривых является наиболее значимое изменение напряжений на участке КТ18–КТ20.

Установлено, что в ПС₁ системы № 1 (см. рис. 3, а) формируются напряжения σ_{11} , изменяющиеся в диапазоне 1117 МПа от -4 (КТ9) до -1121 МПа (КТ20) при $\sigma_{ср} = -251$ МПа, $s = 303$ МПа и $N = 0$. Напряжения σ_{22} изменяются в диапазоне 1121 МПа — от 96 (КТ11) до -1025 МПа (КТ2)

при $\sigma_{cp} = -319$ МПа, $s = 335$ МПа и $N = 3$. Напряжения σ_{12} изменяются в диапазоне 713 МПа — от 95 (КТ2) до 808 МПа (КТ20) при $\sigma_{cp} = 209$ МПа, $s = 154$ МПа и $N = 0$. Интенсивность напряжений σ_i изменяется в диапазоне 1407 МПа — от 337 (КТ14) до 1741 МПа (КТ20) при $\sigma_{cp} = 632$ МПа и $s = 309$ МПа.

В ПС₂ системы № 1 (см. рис. 3, б) формируются напряжения σ_{11} , изменяющиеся в диапазоне 1712 МПа — от 247 (КТ21) до -1465 МПа (КТ40) при $\sigma_{cp} = -327$ МПа, $s = 403$ МПа и $N = 1$. Напряжения σ_{22} изменяются в диапазоне 1341 МПа — от 180 (КТ40) до -1024 МПа (КТ21) при $\sigma_{cp} = -466$ МПа, $s = 405$ МПа и $N = 1$. Напряжения σ_{12} изменяются в диапазоне 257 МПа — от 174 (КТ32) до 431 МПа (КТ40) при $\sigma_{cp} = 266$ МПа, $s = 57$ МПа и $N = 0$. Интенсивность напряжений σ_i изменяется в диапазоне 1266 МПа — от 466 (КТ32) до 1732 МПа (КТ40) при $\sigma_{cp} = 865$ МПа и $s = 305$ МПа.

В ПС₁ системы № 2 формируются напряжения σ_{11} , изменяющиеся в диапазоне 852 МПа — от 99 (КТ10) до -753 МПа (КТ20) при $\sigma_{cp} = -84$ МПа, $s = 214$ МПа и $N = 3$ (см. рис. 3, в). Напряжения σ_{22} изменяются в диапазоне 651 МПа — от 143 (КТ11) до -508 МПа (КТ1) при $\sigma_{cp} = -185$ МПа, $s = 178$ МПа и $N = 2$. Напряжения σ_{12} изменяются в диапазоне 631 МПа — от 71 (КТ2) до 702 МПа (КТ20) при $\sigma_{cp} = 359$ МПа, $s = 127$ МПа и $N = 0$. Интенсивность напряжений σ_i изменяется в диапазоне 932 МПа — от 462 (КТ18) до 1394 МПа (КТ20) при $\sigma_{cp} = 695$ МПа и $s = 199$ МПа.

В ПС₂ системы № 2 формируются напряжения σ_{11} , изменяющиеся в диапазоне 1363 МПа — от 195 (КТ21) до -1168 МПа (КТ40) при $\sigma_{cp} = -178$ МПа, $s = 298$ МПа и $N = 3$ (см. рис. 3, г). Напряжения σ_{22} изменяются в диапазоне 967 МПа — от 144 (КТ40) до -823 МПа (КТ21) при $\sigma_{cp} = -334$ МПа, $s = 286$ МПа и $N = 1$. Напряжения σ_{12} изменяются в диапазоне 268 МПа — от 184 (КТ21) до 452 МПа (КТ28) при $\sigma_{cp} = 357$ МПа, $s = 65$ МПа и $N = 0$. Интенсивность напряжений σ_i изменяется в диапазоне 431 МПа — от 558 (КТ33) до 989 МПа (КТ21) при $\sigma_{cp} = 773$ МПа и $s = 128$ МПа.

Сравнительный анализ показателей структурной неоднородности напряжений в ПС₁ и ПС₂ обеих систем, сформированных комбинированной нагрузкой, показал, что Σ , σ_{max} , σ_{min} , σ_{cp} и s напряжений σ_{11} и σ_{22} в ПС₁ двух систем

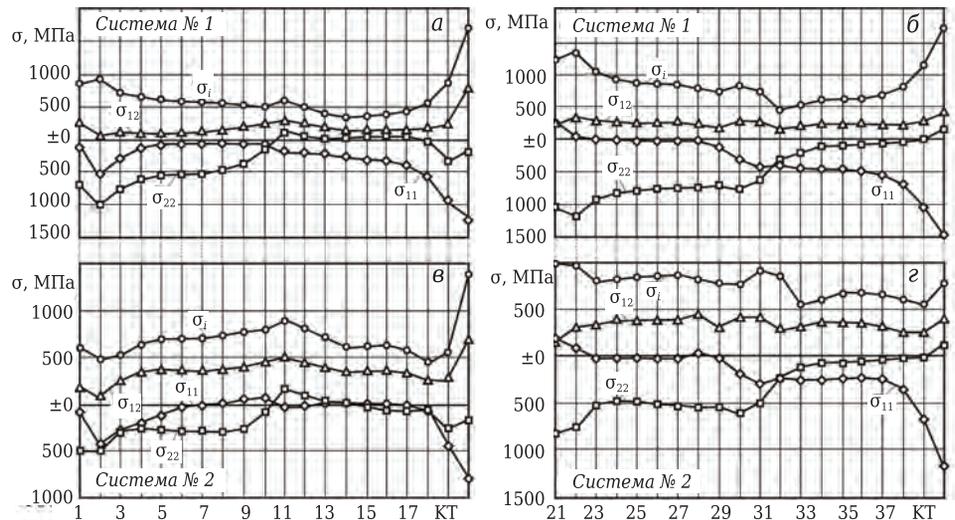


Рис. 3. Напряжения в ПС1 (а) и ПС2 (б) разных систем под действием комбинированной нагрузки

меньше, чем в ПС₂, а напряжений σ_{12} и σ_i (кроме σ_{min} и σ_{cp}) в ПС₁ больше, чем в ПС₂.

Напряженное состояние границы между слоями TiC/TiN-покрытия, нанесенного на нитридную керамику, под действием комбинированной нагрузки определяется следующими характеристиками: $\Sigma^{гp} = 1336,5$ и $681,5$ МПа, $\sigma_{max}^{гp} = 1736,5$ и $1191,5$ МПа, $\sigma_{min}^{гp} = 401,5$ и 510 МПа, $\sigma_{cp}^{гp} = 748,5$ и 734 МПа и $s^{гp} = 307$ и 164 МПа для керамики систем № 1 и 2 соответственно. Установлено, что значения $\Sigma^{гp}$, $\sigma_{max}^{гp}$ и $s^{гp}$ для σ_i , характеризующие напряженное состояние границы между слоями TiC/TiN-покрытия, в 2, 1,5 и 1,9 раза (соответственно) в системе № 2 меньше, чем в системе № 1. Значения $\sigma_{min}^{гp}$ в системе № 2 больше в 1,3 раза, чем в системе № 1, а значения $\sigma_{cp}^{гp}$ в обеих системах практически совпадают.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате численных расчетов выявлены основные закономерности термомеханических процессов на границе между слоями TiC/TiN-покрытия на нитридной керамике при совместном воздействии тепловых и силовых нагрузок. Установлено, что тепловое состояние границы между слоями двухслойного покрытия в системе с зерном из карбида титана, формируемое под действием теплового потока, характеризуется меньшими температурами, чем в системе с зерном из нитрида кремния. Значения $\sigma_{max}^{гp}$, $\sigma_{min}^{гp}$ и $\sigma_{cp}^{гp}$, определяющие напряженное состояние границы между слоями двухслойного покрытия TiC-TiN, при действии теплового потока меньше в 1,3; 2,9 и 2,2 раза соответственно по сравнению с системой с зерном из нитрида кремния при несколько больших значениях $\Sigma^{гp}$ и $s^{гp}$.

Под действием комбинированной нагрузки в системе с зерном из карбида титана значения

характеристик $\Sigma^{гр}$, $\sigma_{макс}^{гр}$ и $s^{гр}$, определяющих напряженное состояние границы между слоями двухслойного покрытия, меньше аналогичных характеристик системы с зерном из нитрида кремния в 2; 1,5 и 1,9 раза при практически равных значениях $\sigma_{ср}^{гр}$. Это свидетельствует о более благоприятном напряженном состоянии границы между слоями двухслойного покрытия TiC/TiN в системе с зерном из карбида титана и, соответственно, меньшей вероятности появления дефектов на границе между слоями двухслойного покрытия TiC/TiN под действием этих нагрузок по сравнению с системой с зерном из нитрида кремния с таким же двухслойным покрытием.

Настоящая работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения государственного задания (задание 9.1372.2017/4.6).

Библиографический список

1. Григорьев, С. Н. Инженерия поверхности металлорежущего инструмента методом комбинированной вакуумно-плазменной обработки (Часть 1) / С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Ремонт. Восстановление. Модернизация. — 2004. — № 7. — С. 2–6.
2. Григорьев, С. Н. Инженерия поверхности металлорежущего инструмента методом комбинированной вакуумно-плазменной обработки (Часть 2) / С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Ремонт. Восстановление. Модернизация. — 2004. — № 8. — С. 2–6.
3. Кузин, В. В. Микроструктурная модель керамической режущей пластины / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2011. — № 5. — С. 72–76.
Kuzin, V. V. Microstructural model of ceramic cutting plate / V. V. Kuzin // Russ. Eng. Res. — 2011. — Vol. 31, № 5. — P. 479–483.
4. Кузин, В. В. Математическая модель напряженно-деформированного состояния керамической режущей пластины / В. В. Кузин, В. И. Мяченков // Вестник машиностроения. — 2011. — № 10. — С. 75–80.
Kuzin, V. V. Stress-strain state of ceramic cutting plate / V. V. Kuzin, V. I. Myachenkov // Russ. Eng. Res. — 2011. — Vol. 31, № 10. — P. 994–1000.
5. Григорьев, С. Н. Автоматизированная система термочувствительных расчетов керамических режущих пластин / С. Н. Григорьев, В. И. Мяченков, В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2011. — № 11. — С. 26–31.
Grigor'ev, S. N. Automated thermal-strength calculations of ceramic cutting plates / S. N. Grigor'ev, V. I. Myachenkov, V. V. Kuzin // Russ. Eng. Res. — 2011. — Vol. 31, № 11. — P. 1060–1066.
6. Григорьев, С. Н. Напряженно-деформированное состояние инструментов из нитридной керамики с покрытием / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, М. А. Волосова // Вестник машиностроения. — 2012. — № 6. — С. 64–69.
Grigor'ev, S. N. Stress-strain state of a coated nitride-ceramic tool / S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin, M. A. Volosova // Russ. Eng. Res. — 2012. — Vol. 32, № 7/8. — P. 561–566.
7. Волосова, М. А. Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике. Часть 4. Действует тепловой поток / М. А. Волосова, С. Н. Григорьев, В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 2. — С. 47–52.
Volosova, M. A. Effect of titanium nitride coating on stress structural inhomogeneity in oxide-carbide ceramic. Part 4. Action of heat flow / M. A. Volosova, S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 91–96.
8. Волосова, М. А. Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике. Часть 5. Действует комбинированная нагрузка / М. А. Волосова, С. Н. Григорьев, В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 4. — С. 49–53.
Volosova, M. A. Effect of titanium nitride coating on stress structural inhomogeneity in oxide-carbide ceramic. Part 5. A combined load operates / M. A. Volosova, S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 197–200.
9. Кузин, В. В. Влияние покрытия TiC на напряженно-деформированное состояние пластины из высокоплотной нитридной керамики в условиях нестационарной термоупругости / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2013. — № 9. — С. 52–57.
Kuzin, V. V. Effect of a TiC coating on the stress-strain state of a plate of a high-density nitride ceramic under nonsteady thermoelastic conditions / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. A. Volosova // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 376–380.
10. Grigoriev, S. The stress-strained state of ceramic tools with coating / S. Grigoriev, V. Kuzin, D. Burton [et al.] // Proceedings of the 37th International MATADOR 2012 Conference. — Springer, 2013. — С. 181–184.
11. Кузин, В. В. Влияние теплового потока на неоднородность напряжений в поверхности оксидной керамики с развитым рельефом / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Р. Портной // Новые огнеупоры. — 2015. — № 6. — С. 66–68.
Kuzin, V. V. The Influence of heat flow on the nonuniformity of the stresses in the surface of oxide ceramic with fully developed relief / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. R. Portnoi // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 314–317.
12. 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 // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 56, № 5. — P. 557–560.
13. Кузин, В. В. Трансформация напряженного состояния поверхностного слоя нитридной керамики при изменении толщины TiC-покрытия. Вариант нагружения — тепловой поток / В. В. Кузин, М. Ю. Фёдоров, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2017. — № 2. — С. 54–60.
14. Кузин, В. В. Трансформация напряженного состояния поверхностного слоя нитридной керамики при изменении толщины TiC-покрытия. Вариант нагружения — комбинированная нагрузка / В. В. Кузин, М. Ю. Фёдоров, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2017. — № 4. — С. 53–59.

15. **Кузин, В. В.** Напряженное состояние границы между керамикой и покрытием под действием комбинированной нагрузки / В. В. Кузин, М. Ю. Фёдоров // Новые огнеупоры. — 2016. — № 6. — С. 43–48.

Kuzin, V. V. Stressed state of a boundary between ceramic and coating under action of a combined load / V. V. Kuzin, M. Yu. Fedorov // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 308–312.

16. **Kuzin, V.** Method of investigation of the stress-strain state of surface layer of machine elements from a sintered nonuniform material / V. Kuzin, S. Grigoriev // Applied Mechanics and Materials. — 2014. — Vol. 486. — P. 32–35.

17. **Kuzin, V.** Applications of multi-level method of stress-strain state analysis in ceramic tools design / V. Kuzin, S. Grigoriev, M. Fedorov // Applied Mechanics and Materials. — 2016. — Vol. 827. — P. 173–176.

18. **Volosova, M.** Cutting ceramic inserts: the influence of abrasive machining and surface coatings on the operational characteristics / M. Volosova, S. Grigoriev // Mechanics and Industry. — 2016. — Vol. 17 (7). — С. 705.

19. **Кузин, В. В.** Разработка и исследование режущих инструментов из нитридной керамики с покрытием / В. В. Кузин // Тракторы и сельскохозяйственные машины. — 2006. — № 9. — С. 48–52.

20. **Vereschaka, A. S.** Improving the efficiency of the cutting tools made of mixed ceramics by applying modifying nanoscale multilayered coatings / A. S. Vereschaka, S. N. Grigoriev, E. S. Sotova, A. A. Vereschaka // Advanced Materials Research. — 2013. — Vols. 712–715. — P. 391–394.

21. **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 // Refract. Ind. Ceram. — 2010. — Vol. 51, № 6. — P. 421–426.

22. **Huang, L. L.** Overview on double ceramic layer thermal barrier coatings / L. L. Huang, H. M. Meng, J. Tang [et al.] // Advanced Materials Research. — 2014. — Vol. 1053. — P. 364–372.

23. **Верещака, А. С.** Исследование теплового состояния режущих инструментов с помощью термоиндикаторных веществ / А. С. Верещака, В. М. Провоторов, В. В. Кузин [и др.] // Вестник машиностроения. — 1986. — № 1. — С. 45–49.

24. **Кузин, В. В.** Напряженное состояние границы между слоями TiC/TiN-покрытия, нанесенного на нитридную керамику, под действием силовой нагрузки / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, П. Дашич // Новые огнеупоры. — 2017. — № 6. — С. 60–65.

25. **Kuzin, V.** Method of investigation of the stress-strain state of surface layer of machine elements from a sintered nonuniform material / V. Kuzin, S. Grigoriev // Applied Mechanics and Materials. — 2014. — Vol. 486. — P. 32–35. ■

Получено 12.07.2017

© В. В. Кузин, М. Ю. Фёдоров,
Предраг Дашич, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

15-Й ВСЕМИРНЫЙ КОНГРЕСС

26–29 сентября 2017 г.

г. Сантьяго, Чили

И ОБЪЕДИНЕННАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ



ОСНОВНЫЕ ТЕМЫ

- Испытания огнеупоров
- Новые установки и оборудование
- Монолитные огнеупоры
- Огнеупоры для сталелитейной промышленности
- Сырьевые материалы и глобальные вопросы
- Огнеупоры для стекольной промышленности
- Огнеупоры для цементной промышленности
- Моделирование огнеупоров
- Нефтехимия
- Огнеупоры для энергетики и переработки отходов
- Экономия энергии за счет применения огнеупоров
- Бескислородные огнеупорные системы
- Огнеупоры для химических процессов
- Разработки основных огнеупоров
- Образование в области огнеупоров
- Огнеупоры для цветной металлургии
- Безопасность, окружающая среда, переработка огнеупоров

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

ABSTRACTS

UDC 621.746.329.047:669.054.2

The upgrading of the billet CCM's refractory equipment

Vdovin K. N., Tochilkin Visilii V., Umnov V. I., Tochilkin Victor V. // *New Refractories*. — 2017. — No 8. — P. 3–7.

The equipment is regarded which is installed in the casting chambers of the CCM's intermediate ladles. The equipment upgrading proposed provides the efficient metal stream formation and creates the conditions for its quality improvement. Ill. 7. Ref. 14.

Key words: continuous casting machine, intermediate ladle, metal streams, mathematical simulation.

UDC 666.762.52+666.762.85].017:620.38

Zero-waste recycling of the secondary Bacor materials

Perepelitsyn V. A., Merzlyakov V. N., Kochetkov V. V., Yagovtsev A. V., Panov E. V. // *New Refractories*. — 2017. — No 8. — P. 8–10.

The two-stage processing for the secondary zirconium-containing mineral raw materials was developed in the article. The process flow sheet includes both the Bacor scrap mechanical treatment and the subsequent chemical leaching of impurities. The main processes of the first (mechanical) stage are the crushing and selection extraction of the high-zirconium concentrate ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system) and more poor in ZrO_2 alumina-zirconium product ($\text{R}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system). At the second stage this product is leached by means of the hydrogen fluoride water solution. The zero waste enrichment technology proposed allows the full utilization of the valuable secondary raw materials with the two resulting products: the concentrated refractory Bacor and the slag-forming mixture for the steel making industry. Ill. 1. Ref. 6.

Key words: Bacor, baddeleyite, corundum, mechanical treatment, enrichment, leaching, slag-forming mixture.

UDC 666.32+665.7.032.53

The production of the porous ceramic materials with the using of the peat-based burning additions

Grevtsev N. V., Davydov S. Ya., Tyabotov I. A., Oleinikova L. N. // *New Refractories*. — 2017. — No 8. — P. 11–14.

The expediency of the light porous materials production engineering is shown in the article, namely: the porous ceramic bricks and the porous slabs including the using of the burning additions on base of modified milled peat. The comparative analysis was carried out for quality factors of both test samples and conventional familiar analogues of the porous ceramic. It was shown that according to the developed technology the porous bricks can be produced which have the quality factors not only equal to those of the conventional analogues, but also with the higher operational thermophysical quality factors. Ill. 4. Tab. 2. Ref. 4.

Key words: burning additions, modified peat, porous ceramic materials, porous bricks, porous slabs.

UDC 66.041.3-65:691

Energy efficiency of the electric kilns with movable floor for the various size groups vermiculite concentrate's burning

Bryanskikh T. B., Kokourov D. V. // *New Refractories*. — 2017. — No 8. — P. 16–21.

The correlation between the vermiculite burning energy intensity and the size grades of vermiculite raw concentrates was considered in the article and the efficient operation of the electric kilns with the vibrating movable floor was defined. The temperature-time dependences were analyzed, and the calculations were carried out for the productivity and thermal capacity for the burning of various size group vermiculite concentrate's. On base of the empirical data for the first time the conclusion was made that energy intensity doesn't depend on the size group of one and same concentrate. It was shown that when setting the kiln for the lower temperature range which didn't change the quality of the foamed vermiculite the additional 40-percent energy savings can be achieved which leads to the minimal energy intensity of the burning ($46\text{--}48 \text{ mJ/m}^3$). Ill. 3. Ref. 17. Tab. 3.

Key words: vermiculite, concentrate, energy intensity, thermal capacity, productivity, electric kiln with vibrating movable floor, the physical analogue of the kiln.

UDC 666.762.11:666.9.022.6]:66.046.44

The preparation of the mullite-TiC-TiN materials by means of the spark-plasma method and their properties

Hmelov A. V. // *New Refractories*. — 2017. — No 8. — P. 22–30.

The TiC and TiN powder's phase composition, their microstructure, relative density, open porosity, linear shrinkage, elasticity module, Vickers hardness number, ultimate compression strength were investigated as well as the elasticity module's and the ultimate compression strength's linear dependencies of the mullite-TiC-TiN samples with various TiC and TiN ratio, sintered by means of spark-plasma method in the temperature range of $1200\text{--}1600 \text{ }^\circ\text{C}$ under the pressing load of 30 MPa were defined. The synthesized powders are specified by the intensive crystallization of TiC and TiN. The synthesized samples with various TiC and TiN ratio show the intensive mullitization in the temperature range of $1200\text{--}1600 \text{ }^\circ\text{C}$. The samples with the TiC/TiN ratios of 50/50, 70/30 and 90/10 molecular percents show the gradual rise of TiC between 1200 and $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ comparing to the more intensive increasing of TiC between 1200 and $1600 \text{ }^\circ\text{C}$. The increasing of TiC concentration and the decreasing of TiN content in the sintered at $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ powder mixtures promote the forming of the even highly densely-sintered microstructure with small size pores. The samples with the TiC/TiN ratio of 50/50 and 70/30 molecular percents show the more intensive relative density increasing, open porosity decreasing, and the augmentation of the elasticity module, Vickers hardness number and ultimate compression strength. This leads to the hardening against the cracks formation in the samples with the relatively straight micro-cracks appearing (the M50TiC50TiN composition) and to the micro-cracks absence (the M70TiC30TiN composition) around the indentations, the elasticity module's and the ultimate compression strength's linear dependencies being maximal in the temperature range of $1200\text{--}1600 \text{ }^\circ\text{C}$. Ill. 7. Ref. 12. Tab. 1.

Key words: mullite-TiC-TiN, spark-plasma sintering, properties.

UDC 666.762.046.4:66.041.57

The development of the refractory materials for the rotary cement kiln's sintering zone

Shcherba Ya., Snezhek E., Antonovich V. // *New Refractories*. — 2017. — No 8. — P. 31–39.

The development of the refractory materials for the high-temperature zone of the rotary kilns used in the cement industry which is the second-largest refractory materials consumer was represented in the article. The history of the refractory materials using in this high-temperature zone of rotary kilns was traced from the alumina-silicate materials down to the purposely designed periclase-based materials which are used at the present time. The advantages and drawbacks of these materials application are regarded. The basic facts are given on the cement clinker production in order to take into account the possible chemical reactions between the raw batch mixture inside the kiln and the refractory materials components. Ill. 10. Ref. 56. Tab. 1.

Key words: refractory materials, cement industry, rotary kiln.

UDC 666.762.93:66.085

Spectral radiant emittance and total emissivity of the reaction bonded silicon nitride

Mironov R. A., Lanin A. V., Zabezhailov M. O., Kryukov A. E., Ganichev A. I., Rusin M. Yu. // *New Refractories*. — 2017. — No 8. — P. 40–44.

The spectral radiant emittance (in the wavelength range of 1–25 micrometers) and total emissivity of the reaction bonded silicon nitride were defined together with their temperature dependence in the range between room temperature and 1573 K. The influence of the nickel's and ytterbium oxide's impurities on the optical properties of the material is regarded. The comparison was carried out for the emissivity evaluation results according to three methods, namely: the integrated reflectance spectra at room temperature, the diffuse reflection factor at 1173 K, and the monochromatic radiation pyrometry. Ill. 5. Ref. 14. Tab. 2.

Key words: silicon nitride, spectral radiant emittance, monochromatic radiation pyrometry.

UDC 666.762.81:621.3.035.2

Thermal and physical characteristics formation in the spatially reinforced carbon-carbon composite materials

Kolesnikov S. A., Kim L. V., Vorontsov V. A., Protsenko A. K., Cheblakova E. G. // *New Refractories*. — 2017. — No 8. — P. 45–56.

The thermal and physical characteristics such as thermal conductivity, heat capacity and temperature conductivity were investigated for the spatially reinforced carbon-carbon composite materials. The structural model was proposed for the thermal conductivity levels at 300 and 2500 K. The calculation results are confirmed by the material's manufacturing and properties investigation experience. It

was shown that the thermal conductivity level's anisotropy leads to the non-uniform thermal state at the work surface fragments of the refractory carbon composites. It was established that the work surface structure formation in the carbon-carbon refractory wall connects with the non-uniformity of the composite components thermal state. The approach to the stability increasing of the carbon-carbon refractory materials' work surfaces was proposed. Ill. 6. Ref. 17. Tab. 2.

Key words: carbon-carbon composite materials, specific heat capacity, thermal conductivity, temperature conductivity, composite structural unit, carbon matrix, carbon reinforcing filaments, the hot wall of the refractory carbon-carbon composite material construction.

UDC 666.76.017:620.181.428.4

The investigation of shaped and non-shaped refractories formation on base of high-alumina HCBS. Part 11. The composition HCBS (fused corundum-bauxite, sintered bauxite, quartz glass) and some properties of the materials on their base

Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Ostryakov L. V. // *New Refractories*. — 2017. — No 8. — P. 57–63.

The wet co-grinding method together with the using of both the fused corundum-bauxite (45 %) containing 93,4 % of Al_2O_3 and the sintered China bauxite (45 %) was applied to prepare the composite HCBS. As an extra component the finely dispersed quartz glass was added to the grinding media at a rate of 10 %. The influence was investigated of the burning temperature within 900–1600 °C on the material's mullitization. After burning at 1200 °C the ultimate bending strength of the samples achieved the value of 150 MPa. The temperature ranges of the sintering (shrinkage) and mullitization (growth) of the material were defined. Ill. 8. Ref. 18.

Key words: China bauxite and Guyanese bauxite, fused corundum-bauxite, quartz glass, wet grinding, HCBS, hetero-stabilization, sintering, mullitization, thermal expansion, non-isothermal heating, dilatometric investigation.

UDC 621.778.1.073:666.3]:669.018.25

Mathematical modeling of the thermal and mechanical processes at the TiC/TiN-interface of the nitride ceramic coating

Kuzin V. V., Fedorov M. Yu., Dasic Predrag // *New Refractories*. — 2017. — No 8. — P. 64–69.

The basic regularities were established for the thermal and mechanical processes taking place at the boundary between the layers of the TiC/TiN-coating above the nitride ceramic's surface, the processes being driven by both the thermal and combined loads. It was shown how the ceramic's material's main structural element influences both the temperature and the stresses arising in the contacting sublayers of the TiC/TiN-coating under the action of these loads. Ill. 3. Ref. 25.

Key words: ceramics, coating, layer, interface, stresses, thermal flow, combined load.